



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202400692 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：112104693

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 10 日

(51) Int. Cl. :

*C08J5/18 (2006.01)**C08L77/02 (2006.01)**C08L77/06 (2006.01)**B29C55/12 (2006.01)**B32B15/088 (2006.01)**H01M50/124 (2021.01)**H01M50/131 (2021.01)**B65D65/40 (2006.01)**B65D85/88 (2006.01)**B29K77/00 (2006.01)**B29L7/00 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/03/16 日本

2022-041877

(71) 申請人：日商東洋紡股份有限公司 (日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：後藤考道 GOTO, TAKAMICHI (JP) ; 玉利昇 TAMARI, NOBORU (JP) ; 鳥居彩芽 TORII, AYAME (JP)

(74) 代理人：張耀暉；李元戎；莊志強

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 37 頁

(54) 名稱

雙軸配向聚醯胺膜

(57) 摘要

本發明的課題在於提供一種作為包裝用袋具有優異的耐水性之聚醯胺膜。另外，提供一種具有優異的冷作成形性，回彈所導致之成形後的尺寸精度降低少，耐翹曲性優異的聚醯胺膜。

本發明為一種雙軸配向聚醯胺膜，包含 5 質量%以上至 90 質量%以下的聚醯胺 6、及 10 質量%以上至 95 質量%以下的源自生質的聚醯胺樹脂，相對於總碳，放射性碳(C14)的含量為 10%以上至 95%以下，穿刺強度為 0.71N/ μm 以上至 1.0N/ μm 以下，115°C×30 分鐘的蒸煮處理後之穿刺強度為 0.40N/ μm 以上，160°C、10 分鐘加熱後的热收縮率在 MD 方向及 TD 方向上均為 3.0%以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 雙軸配向聚醯胺膜

【中文】

本發明的課題在於提供一種作為包裝用袋具有優異的耐水性之聚醯胺膜。另外，提供一種具有優異的冷作成形性，回彈所導致之成形後的尺寸精度降低少，耐翹曲性優異的聚醯胺膜。

本發明為一種雙軸配向聚醯胺膜，包含 5 質量%以上至 90 質量%以下的聚醯胺 6、及 10 質量%以上至 95 質量%以下的源自生質的聚醯胺樹脂，相對於總碳，放射性碳(C14)的含量為 10%以上至 95%以下，穿刺強度為 0.71N/ μm 以上至 1.0N/ μm 以下，115°C×30 分鐘的蒸煮處理後之穿刺強度為 0.40N/ μm 以上，160°C、10 分鐘加熱後的熱收縮率在 MD 方向及 TD 方向上均為 3.0% 以下。

【指定代表圖】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 雙軸配向聚醯胺膜

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚醯胺膜，關於一種具有優異的冷作成形性，尤其能夠合適地使用於電池外包裝用、醫藥包裝用等將金屬箔進行層合後施以成形之用途的聚醯胺膜。

【先前技術】

【0002】 雙軸配向聚醯胺膜由於機械特性、熱特性、氣體阻隔性優異，而被廣泛用於各種的食品等之包裝用材料。作為食品等之包裝用所使用的雙軸配向聚醯胺膜一般是以聚醯胺6作為主成分來使用，但原本聚醯胺6就容易吸水，故若將包裝袋在超過100°C的熱水中進行蒸煮殺菌處理，則聚醯胺膜脆化而強度降低，有時袋子會破掉。在被施以如上述的蒸煮殺菌處理般的用途中，難以將聚醯胺膜用於包裝材的最表層，而需要積層有聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜般耐水性優異的膜。

【0003】 近年，層合型鋰離子電池外包裝材或擠壓包裝(press through pack)等，是藉由將由樹脂膜或金屬箔所構成之積層體進行冷作成形而獲得。用以進行上述冷作成形的積層體，一般而言，是使用聚對苯二甲酸乙二酯膜/雙軸延伸尼龍膜/鋁箔/聚丙烯膜等的構成(例如參照專利文獻1)。

【0004】 再者，關於醫藥包裝，為了防止內容物的劣化，具有以鋁為首的金屬箔之包裝形態的需求高漲，配合內容物的形狀而尋求提升金屬箔的成形性。

【0005】 專利文獻2中，揭示了至少由基材層、接著層、金屬層、及密封劑層依序積層而成的積層體，前述基材層藉由將在MD方向上的伸長50%時的應

力/伸長5%時的應力之值A、與在TD方向上的伸長50%時的應力/伸長5%時的應力之值B的和(A+B)設為特定的範圍而能夠獲得良好的成形性。

【0006】 另一方面，上述的冷作成形，於引伸成形(drawing forming)後，成形品的一部分會從成形後的形狀回到成形前的形狀這種現象(回彈；spring back)容易成為問題。因為這樣的回彈，有著產生引伸成形後的形狀的尺寸精度變得不充分這種問題之虞。再者於成形加工時，因為周圍的部分被強烈地拉伸，在成形加工時，經成形加工之周圍的基材層為了回到原本的狀態而發生翹曲，有著使後加工中的良率降低之虞。對此，如先前舉出的專利文獻2所記載，僅控制膜的F5值或F50值，雖然成形深度有改善，但是改善成形後的回彈所導致之尺寸精度的惡化或成形後的耐翹曲性仍不充分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特開2008-053133號公報。

[專利文獻2]國際公開2015-125806號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 本發明是將該習知技術的課題為背景而完成者。本發明的目的在於提供一種作為包裝用袋具有優異的耐水性之聚醯胺膜。另外，提供一種具有優異的冷作成形性，回彈所導致之成形後的尺寸精度降低少，耐翹曲性優異的聚醯胺膜。

[用以解決課題之手段]

【0009】 本案發明人深入探討的結果，發現藉由包含源自生質的聚醯胺樹脂，選擇特定的延伸條件範圍，將膜的機械特性控制在預定的範圍內，則在蒸煮處理後仍具有優異的穿刺強度，而達成本發明。

【0010】 亦即本發明是由以下的構成所形成。

[項1]

一種雙軸配向聚醯胺膜，包含5質量%以上至90質量%以下的聚醯胺6、及10質量%以上至95質量%以下的源自生質的聚醯胺樹脂，相對於總碳，放射性碳(C14)的含量為10%以上至95%以下，穿刺強度為0.71N/μm以上至1.0N/μm以下，115°C×30分鐘的蒸煮處理後之穿刺強度為0.40N/μm以上，160°C、10分鐘加熱後的熱收縮率在MD方向及TD方向上均為3.0%以下。

[項2]

如項1所記載之雙軸配向聚醯胺膜，其中於25°C的拉伸應力緩和試驗中，以下述式(1)表示之應力衰減率在MD方向及TD方向上均為12.0%以上。

$$\text{式(1) 應力衰減率(\%)}=100\times(\sigma_0-\sigma_1)/\sigma_0$$

此處， σ_0 表示對前述膜以拉伸速度200mm/min的速度施予拉伸力，施加了50%的拉伸應變後當下的拉伸應力之值， σ_1 表示自 σ_0 保持2秒鐘的50%之拉伸應變時的拉伸應力之值。

[項3]

如項2所記載之雙軸配向聚醯胺膜，其中將於25°C之膜的MD方向及TD方向之伸長3%時的應力分別設為X(MD)及X(TD)，將MD方向及TD方向之伸長30%時的應力分別設為Y(MD)及Y(TD)，將Y(MD)/X(MD)及Y(TD)/X(TD)的值分別設為Z(MD)及Z(TD)時，滿足下述式(2)至式(5)全部。

$$\text{式(2)} \quad 100\text{MPa} \leq Y(\text{MD}) \leq 150\text{MPa}$$

$$\text{式(3)} \quad 110\text{MPa} \leq Y(\text{TD}) \leq 200\text{MPa}$$

$$\text{式(4)} \quad 1.4 \leq Z(\text{MD}) \leq 2.2$$

$$\text{式(5)} \quad 2.5 \leq Z(\text{TD}) \leq 3.5$$

[項4]

如項1至項3中任一項所記載之雙軸配向聚醯胺膜，其中前述源自生質的聚醯胺樹脂係選自由聚醯胺11、聚醯胺410、聚醯胺610及聚醯胺1010所組成群組中的1種以上的聚醯胺樹脂。

[項5]

一種積層體，包含如項1至項4中任一項所記載之雙軸配向聚醯胺膜、接著層、及密封劑層。

[項6]

一種積層體，包含如項1至項4中任一項所記載之雙軸配向聚醯胺膜、氣體阻隔層及密封劑層。

[項7]

如項6所記載之積層體，其中前述氣體阻隔層包含金屬箔。

[項8]

一種電池外包裝用材料，包含如項6或項7所記載之積層體。

[發明功效]

【0011】 藉由使用本發明的雙軸配向聚醯胺膜，作為包裝用袋具有優異的耐水性，即使是作為包裝袋用於最表層的情況，仍能夠賦予優異的蒸煮殺菌處理耐性。並且由於回彈所導致之成形後的尺寸精度降低及耐翹曲性優異故而成

形加工的尺寸精度優異，進而藉由使用碳中和的原料而亦能夠有助於降低環境負擔。

【圖式簡單說明】

【0012】

[圖1]為示意地表示膜的製造步驟中之TD方向的多段延伸之方法的示意圖。

【實施方式】

【0013】 以下，針對本發明詳細地說明。

【0014】 本發明的雙軸配向聚醯胺膜係由包含5質量%以上至90質量%以下的聚醯胺6、及10質量%以上至95質量%以下的源自生質的聚醯胺樹脂之聚醯胺樹脂組成物所形成的膜。以10質量%以上至95質量%以下的比例包含原料的至少一部份為源自生質之聚醯胺樹脂，藉此可獲得即使對於如蒸煮殺菌處理般嚴酷的熱水處理，強度降低仍少，且對於碳中和之地表二氧化碳之增減的影響少的膜。

【0015】 本發明所使用之聚醯胺6通常是藉由 ϵ -己內醯胺的開環聚合來製造。由開環聚合所獲得的聚醯胺6，通常是利用熱水去除了內醯胺單體後，進行乾燥之後以擠出機進行熔融擠出。

【0016】 聚醯胺6的相對黏度較佳為1.8至4.5，更佳為2.6至3.2。當相對黏度小於1.8的情況，則有膜的衝擊強度不足的情況。當大於4.5的情況，則有擠出機的負荷變大而變得難以獲得延伸前之無延伸膜的情況。本發明中的聚醯胺6可使用由宇部興產股份有限公司、BASF公司等所市售者。尤其較佳為以膜用途市售之具有上述的相對黏度，殘存內醯胺單體含量為1質量%以下，且經末端封鎖或末端修飾之於熔融時不易生成內醯胺單體的聚醯胺6。

【0017】 作為聚醯胺6，除了由通常使用之源自化石燃料的單體所聚合成而成的聚醯胺6，亦能夠使用由廢棄塑膠製品、廢棄輪胎橡膠、纖維、漁網等的廢棄聚醯胺6製品進行化學性回收而成的聚醯胺6。作為由廢棄聚醯胺6製品獲得經化學性回收而成的聚醯胺6之方法，例如能夠使用將聚醯胺製製品的使用完畢品回收後，進行解聚合而獲得 ϵ -己內醯胺，將該 ϵ -己內醯胺進行精製後來聚合出聚醯胺6之方法。

【0018】 再加上，能夠併用將由聚醯胺膜的製造步驟所產出的廢材進行物理性回收而成的聚醯胺6。所謂進行物理性回收而成的聚醯胺6，例如將當製造雙軸延伸聚醯胺膜時所生成之非標準的無法出貨的膜或是作為切斷邊材(邊料修整)而發生的屑材進行回收，並藉由熔融擠出或壓縮成形使之丸粒化而成的原料。

【0019】 本發明所使用之源自生質的聚醯胺樹脂較佳為選自由聚醯胺11、聚醯胺410、聚醯胺610及聚醯胺1010所組成群組中的1種以上的聚醯胺樹脂。

【0020】 聚醯胺11係具有為碳原子數11的單體經由醯胺鍵而鍵結之結構的聚醯胺樹脂。通常，聚醯胺11是將胺基十一酸或十一烷內醯胺作為單體來使用而獲得。特別是胺基十一酸，由於是由蓖麻油所獲得的單體，故就碳中和的觀點而言較理想。這些源自碳原子數為11的單體之構成單元，較佳為在聚醯胺11內，佔總構成單元之中的50莫耳%以上，進而較佳為80%莫耳以上，亦可為100莫耳%。作為聚醯胺11，通常是藉由前述的十一烷內醯胺的開環聚合來製造。由開環聚合所獲得的聚醯胺11，通常是利用熱水去除了內醯胺單體後，進行乾燥之後以擠出機進行熔融擠出。聚醯胺11的相對黏度較佳為1.8至4.5，更佳為2.4至3.2。

【0021】聚醯胺410係具有為碳數4的單體與為碳原子數10的二胺經共聚而成之結構的聚醯胺樹脂。通常聚醯胺410是利用癸二酸與丁二胺。作為癸二酸，就環境面而言較佳為將植物油的蓖麻油設為原料。作為此處所使用的癸二酸，由蓖麻油所獲得之癸二酸就環境保護的觀點(尤其是碳中和的觀點)而言較理想。

【0022】聚醯胺610係具有為碳原子數6的二胺與為碳原子數10的二羧酸經共聚而成之結構的聚醯胺樹脂。通常是利用己二胺與癸二酸。其中的癸二酸，由於是由蓖麻油所獲得的單體，故就碳中和的觀點而言較理想。這些所謂源自碳原子數6的單體之構成單元、源自碳原子數10的單體之構成單元，於PA610內，該合計較佳為總構成單元之中的50莫耳%以上，進而較佳為80%莫耳以上，亦可為100莫耳%。

【0023】聚醯胺1010係具有為碳原子數10的二胺與為碳原子數10的二羧酸經共聚而成之結構的聚醯胺樹脂。通常聚醯胺1010是利用1,10-癸二胺(十亞甲基二胺)與癸二酸。十亞甲基二胺及癸二酸由於是由蓖麻油所獲得的單體，故就碳中和的觀點而言較理想。這些所謂源自碳原子數10的二胺之構成單元、源自碳原子數10的二羧酸之構成單元，於PA1010內該合計較佳為總構成單元之中的50莫耳%以上，進而較佳為80莫耳%以上，亦可為100莫耳%。

【0024】本發明的雙軸配向聚醯胺膜除了聚醯胺6及源自生質的聚醯胺樹脂以外，就改良延伸性、耐針孔性、易切割性等之目的，亦可包含其他的熱塑性樹脂。再者，亦可包含少量的抗黏連劑、潤滑劑、抗靜電劑、熱穩定劑、耐光劑等的添加劑。

【0025】 作為在本發明所使用的熱塑性樹脂，例如可舉出：聚醯胺系樹脂、聚酯系樹脂、聚烯烴系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚乙烯系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂等的均聚物或是共聚物。

【0026】 作為本發明的一態樣，雙軸配向聚醯胺膜為了提升製膜時的延伸性，亦可包含聚醯胺MXD6及／或聚醯胺6I。相對於形成雙軸配向聚醯胺膜的樹脂組成物，這些聚醯胺的含量較佳為20質量%以下，更佳為10質量%以下，進而較佳為5質量%以下。

【0027】 作為本發明的一態樣，雙軸配向聚醯胺膜為了提升耐針孔性，亦可包含聚醯胺彈性體、聚酯彈性體、聚烯烴彈性體等。

【0028】 作為本發明的一態樣，作為抗黏連劑或滑動劑，雙軸配向聚醯胺膜亦可包含矽氧、高嶺土、沸石等的無機微粒子；丙烯酸、聚苯乙烯等的交聯高分子微粒子。就透明性、滑動性方面而言，能夠合適地使用矽氧微粒子。

【0029】 作為本發明的一態樣，作為潤滑劑，雙軸配向聚醯胺膜亦可在接著性或濕潤性不發生問題的範圍內含有具有降低表面能量之功效的有機潤滑劑。作為有機潤滑劑，例如可舉出伸乙基雙硬脂醯胺(EBS)。若併用上述抗黏連劑與潤滑劑，則能夠同時賦予膜優異的滑動性與透明性，故而較佳。

【0030】 作為用以獲得本發明之雙軸配向聚醯胺膜的方法，沒有特別限定，能夠適當選擇T字模方式或吹塑方式等。在此處說明T字模方式之代表性的製造步驟。T字模方式係包含以下步驟：(1)將聚醯胺樹脂組成物熔融擠出成片狀，在冷卻輥上進行冷卻來成形出未延伸片之步驟；(2)將經成形之前述未延伸片朝MD方向(長度方向)及與MD方向正交之TD方向(寬度方向)進行延伸之延伸步驟；(3)將進行了前述延伸之後的膜加熱使之結晶化之熱固定步驟；(4)將前述

經熱固定之膜的殘留應變去除之熱緩和步驟(有時亦稱為鬆弛步驟);及(5)將熱緩和後的膜進行冷卻之冷卻步驟。

【0031】 本發明的膜可為至少1層的單層結構，亦可為2層以上的積層結構。為2層、3層、4層、5層也無妨。

【0032】 作為用以獲得本發明的雙軸配向聚醯胺膜之一態樣，較佳為包含下述步驟：將未延伸片以低倍率朝MD方向進行預延伸後，以高倍率朝MD方向進行主延伸之步驟。

【0033】 上述MD預延伸較佳為以1階段或2階段進行。將MD預延伸的各延伸倍率相乘之合計的延伸倍率較佳為1.005倍以上至1.15倍以下。若在MD預延伸的延伸倍率過低，則不易獲得後述之吸濕應變的改善功效。另一方面，藉由將預延伸倍率設在1.15倍以下，能夠防止配向結晶化的進行，接下來能夠抑制在MD主延伸的延伸應力變得過高而在主延伸或TD延伸時發生斷裂。

【0034】 上述MD預延伸的溫度較佳為以[聚醯胺樹脂組成物的玻璃轉移溫度(單位 $^{\circ}\text{C}$ ，以下簡稱為 T_g)+20] $^{\circ}\text{C}$ 以上至[聚醯胺樹脂組成物的低溫結晶化溫度(單位 $^{\circ}\text{C}$ ，以下簡稱為 T_c)+20] $^{\circ}\text{C}$ 以下的溫度進行。此處 T_g 及 T_c 是以在實施例所記載的方法進行測定而獲得的值。藉由將上述MD預延伸在 $(T_g+20)^{\circ}\text{C}$ 以上的溫度進行，能夠防止頸縮(necking)，並能夠抑制厚度不均。再者，藉由在 $(T_c+20)^{\circ}\text{C}$ 以下的溫度進行延伸，能夠防止熱結晶化的進行，能夠抑制TD延伸步驟中的斷裂。更佳的延伸溫度為 $(T_g+30)^{\circ}\text{C}$ 以上至 $(T_c+10)^{\circ}\text{C}$ 以下。MD預延伸能夠使用熱輥延伸、紅外線輻射延伸等公知的縱向延伸方法。

【0035】 上述MD主延伸較佳為以2階段以上來進行。第1段之MD主延伸的倍率較佳為1.1倍以上至2.9倍以下。若此主縱向延伸第1段的延伸倍率過低，則

無法獲得延伸功效。另一方面，藉由將第1段的延伸倍率設在2.9倍以下，能夠防止配向結晶化的進行。

【0036】 上述MD主延伸中的第1段的延伸溫度較佳為以 $(T_g+20)^\circ\text{C}$ 以上至 $(T_c+20)^\circ\text{C}$ 以下的溫度進行。該延伸溫度未達 $(T_g+20)^\circ\text{C}$ 的情況，延伸應力變高而在TD延伸變得容易斷裂，若超過 $(T_c+20)^\circ\text{C}$ 則有厚度不均變大之虞。更佳為 $(T_g+25)^\circ\text{C}$ 以上至 $(T_c+10)^\circ\text{C}$ 以下。MD主延伸第1段能夠使用熱輥延伸、紅外線輻射延伸等公知的MD延伸方法。

【0037】 第2段以後的MD主延伸的倍率，較佳為將亦包含MD預延伸倍率之各延伸倍率相乘之合計的延伸倍率以成為2.8倍以上至5.0倍以下的方式進行設定，更佳為3.0倍以上至3.8倍以下，進而較佳為3.0倍以上至3.6倍以下。若未達2.8倍則雙軸配向膜的寬度方向的物性之偏差雖然變小，但是縱向的強度有變小的情況。合計的縱向延伸倍率若變得過大，則也會出現展現不出使雙軸配向膜的寬度方向的物性之偏差降低的功效的情況。

【0038】 上述MD主延伸中的第2段的延伸溫度較佳為 $(T_g+20)^\circ\text{C}$ 以上至 $(T_c+20)^\circ\text{C}$ 以下的溫度，更佳為 $(T_g+25)^\circ\text{C}$ 以上至 $(T_c+10)^\circ\text{C}$ 以下。該延伸溫度未達 $(T_g+20)^\circ\text{C}$ 的情況，有延伸應力變高而在TD延伸變得容易斷裂的情況，若超過 $(T_c+20)^\circ\text{C}$ 則有厚度不均變大之虞。

【0039】 MD主延伸的第2段較佳為熱輥延伸法。作為熱輥，較佳為使用表面粗糙度Ra為 $0.2\mu\text{m}$ 以下的陶瓷輥。若使用Ra大於 $0.2\mu\text{m}$ 的輥，則有膜在輥上以打滑的狀態進行延伸之虞，在膜表面產生擦傷而欠佳。再者由於在輥上的延伸起始點在寬度方向上變得一致、或延伸起始點變動，故有發生厚度不均之虞。在MD主延伸第2段，不論已進行了MD主延伸第1段的膜的寬度方向之厚度剖面

(thickness profile)如何，較佳為在輥上以朝寬度方向直線地密合之狀態進行延伸，成為朝寬度方向均勻的加熱延伸。此處所謂的Ra，係中心線平均粗糙度且平均的凹凸之高度(單位= μm)，係依JIS B 0601所規定的值。

【0040】於延伸步驟中，較佳為在MD方向的延伸步驟之後繼續往朝向TD方向的延伸步驟之間，有朝向MD方向的鬆弛步驟(以下，亦稱為MD鬆弛)。MD鬆弛率的下限較佳為1%，更佳為3%，特佳為5%。若在1%以上，則膜中的非晶成分受到緩和，能夠降低在之後繼續之TD方向的延伸步驟的延伸應力，結果由於能夠抑制膜的配向變得過高，故能夠抑制成形後的回彈和捲曲。MD鬆弛率的上限較佳為10%，更佳為8%，特佳為6%。若在10%以下，不光能夠抑制因收縮所致之皺褶，能夠提升膜的外觀品質，還能夠抑制因配向緩和所致之力學強度的降低。MD鬆弛的方法沒有特別限定，例如可舉出利用熱風加熱器加熱之後再利用輥間的速度差來施以鬆弛處理之方法。

【0041】TD方向之延伸溫度的下限較佳為90°C，更佳為100°C，特佳為110°C。若在90°C以上，則由於能夠降低延伸應力，故能夠抑制成形後的回彈和捲曲。TD方向之延伸溫度的上限較佳為140°C，更佳為130°C，特佳為120°C。若TD方向之延伸溫度超過140°C，則不光是製膜性降低，連獲得之膜的TD方向的配向也變弱，故有成形性降低之虞。

【0042】TD方向之延伸倍率的下限較佳為2.5倍，更佳為3.0倍，特佳為3.5倍。若在2.5倍以上，則不只是膜的力學強度和厚度不均改善皆變得良好，連成形性也會提升。TD方向延伸倍率的上限較佳為5.0倍，更佳為4.5倍，特佳為4.0倍。藉由設為5.0倍以下，能夠抑制TD方向的配向之上昇，能夠抑制成形後的回彈和捲曲之發生。

【0043】 TD方向之延伸模式除了一般使用之直線性延伸倍率增大之直線形的延伸模式，還能夠較佳地使用多段延伸。多段延伸相對於通常的1段延伸、亦即直線形的延伸模式，如圖1所示之一例，為施以2段以上的延伸步驟，能夠降低在TD方向的延伸時所承受的延伸應力。結果而言，即使為相同的延伸倍率，卻能夠抑制TD方向的配向變得過高，能夠抑制成形後的回彈和捲曲。

【0044】 TD方向的多段延伸較佳為2段延伸以上至5段延伸以下。藉由多段延伸，可變更各個的延伸溫度，使延伸應力變化，能夠降低TD方向之延伸時的延伸應力而較佳。若為2段延伸以上，則能夠降低延伸應力，即使為相同的延伸倍率，卻能夠抑制TD方向的配向變得過高，能夠抑制成形後的回彈和捲曲。若為5段延伸以下，則能夠防止設備變得過大。在多段延伸中，較佳為設為各階段的延伸中給予2°C以上的溫度差，從第1段的延伸一直到最末段的延伸使溫度降低之溫度模式。再者，進行多段延伸的情況，能夠在各延伸階段之後適當設置設為固定長度的區域。藉由在各延伸階段之後設置設為固定長度的區域，將延伸時所發生的內部應力在固定長度區域進行緩和，藉此能夠更加降低進行下一個的延伸時的延伸應力，即使為相同的延伸倍率，卻能夠抑制TD方向的配向變得過高，能夠抑制成形後的回彈和捲曲。

【0045】 熱固定步驟中的熱固定溫度之下限較佳為170°C，更佳為180°C，特佳為190°C。若在170°C以上則能夠縮小熱收縮率。熱固定溫度之上限較佳為230°C，更佳為220°C，特佳為210°C。若在230°C以下，則能夠抑制因雙軸配向聚醯胺膜變脆所致之力學強度的降低。

【0046】 熱緩和步驟中的TD方向之鬆弛率的下限較佳為0.5%，更佳為1.0%，特佳為2.0%。若在0.5%以上則能夠將TD方向的熱收縮率保持得低。TD

方向之鬆弛率的上限較佳為10%，更佳為8%，特佳為6%。若在10%以下則能夠防止產生弛垂等，能夠使平面性提升。

【0047】本發明中的雙軸配向聚醯胺膜為了更進一步提升接著性或濕潤性，亦能夠施以電暈處理、塗佈處理、火焰處理等。上述處理在雙軸配向聚醯胺膜的製造步驟中亦能夠進行處理。再者，亦可將銑輥(mill roll)或經分切的輥退捲來進行處理。

【0048】本發明的雙軸配向聚醯胺膜之厚度的下限較佳為 $5\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\mu\text{m}$ 。藉由設為 $5\mu\text{m}$ 以上，能夠獲得良好的機械特性、成形性。本發明的雙軸配向聚醯胺膜之厚度的上限較佳為 $100\mu\text{m}$ ，更佳為 $70\mu\text{m}$ ，特佳為 $40\mu\text{m}$ 。

【0049】本發明中的雙軸延伸聚醯胺膜，藉由ASTM D6866-18之放射性碳(C14)測定而得之源自生質的碳之含量(亦稱為生質度)相對於聚醯胺膜中的總碳，較佳為10%以上至95%以下。在大氣中的二氧化碳，由於C14是以一定比例(105.5pMC)包含著，故吸納大氣中的二氧化碳而成長的植物，例如已知玉米中的C14含量亦為105.5pMC左右。再者，亦已知在化石燃料中幾乎不含C14。因此，藉由測定膜中的總碳原子中所包含的C14之比例，就能夠算出源自生質的碳之比例。

【0050】本發明的雙軸配向聚醯胺膜之穿刺強度的下限較佳為 $0.71\text{N}/\mu\text{m}$ ，進而較佳為 $0.80\text{N}/\mu\text{m}$ 。若穿刺強度在 $0.71\text{N}/\mu\text{m}$ 以上，則能夠獲得良好的強度及成形性。本發明的雙軸配向聚醯胺膜之穿刺強度的上限並沒有特別限制，較佳為 $1.0\text{N}/\mu\text{m}$ 以下。若超過 $1.0\text{N}/\mu\text{m}$ 則有成形性提升功效飽和的可能性。此處，本發明中所謂的穿刺強度(單位 $\text{N}/\mu\text{m}$)，意指尖端部半徑 0.5mm 的針以穿刺

速度50mm/分鐘穿刺膜，將針貫通膜時的強度(單位N)除以膜的厚度(單位 μm)而得的值。

【0051】本發明的雙軸配向聚醯胺膜之115°C、30分鐘的蒸煮處理後之穿刺強度較佳為0.40N/ μm 以上，更佳為0.50N/ μm 以上。若在0.4N/ μm 以上，則即使是將聚醯胺膜積層於最表層而成的包裝袋，仍能夠在蒸煮殺菌處理後保持必要的強度。蒸煮處理後之穿刺強度的上限並沒有特別限制，較佳為1.0N/ μm 以下。

【0052】本發明的雙軸配向聚醯胺膜之160°C、10分鐘加熱後的熱收縮率在TD方向及MD方向上均為3.0%以下，更佳為2.5%，進而較佳為2.0%。藉由在3.0%以下，抑制在二次加工步驟被加熱時的尺寸變化，能夠降低皺褶的發生。熱收縮率的下限較佳為0.5%以上，更佳為0.8%以上，進而較佳為1.0%以上。

【0053】其次，針對成形時的回彈進行說明。

在電池外包裝用、醫藥包裝用等的用途施以成型的情況，使用預定的形狀的模具將膜壓入後，以經歷入的狀態保持一定時間後將模具往上拉，藉此製作成形體，但在上述保持時間中若膜中的內部應力未充分地緩和而直接將模具上拉，則膜會產生想要恢復成原本的形狀的力量，回彈變大的結果，有成形體的尺寸精度降低之虞。本案發明人發現在獲得的雙軸配向聚醯胺膜之拉伸應力緩和試驗中，藉由將保持2秒後的應力衰減率設定在特定的範圍內，能夠降低上述回彈。

【0054】本發明的雙軸配向聚醯胺膜之於25°C的拉伸應力緩和試驗中，以下述式(1)所示之應力衰減率在MD方向及TD方向上，較佳為均為12%以上，進而較佳為14%以上。

$$\text{式(1) 保持2秒後之應力衰減率(\%)}=100\times(\sigma_0-\sigma_1)/\sigma_0$$

此處， σ_0 表示對前述膜以拉伸速度200mm/min的速度施予拉伸力，施加了50%的拉伸應變後當下的前述膜的拉伸應力之值， σ_1 表示自 σ_0 保持2秒鐘的50%之拉伸應變時的拉伸應力之值。

【0055】本發明的雙軸配向聚醯胺膜較佳為將於25°C之膜的MD方向之伸長30%時應力(F30值)設為Y(MD)，將TD方向之伸長30%時應力(F30值)設為Y(TD)時，滿足下述式(2)及式(3)。

$$\text{式(2)} \quad 100\text{MPa} \leq Y(\text{MD}) \leq 150\text{MPa}$$

$$\text{式(3)} \quad 110\text{MPa} \leq Y(\text{TD}) \leq 200\text{MPa}$$

【0056】藉由將Y(MD)的值設為100MPa以上，能夠獲得優異的成形性。另一方面，藉由將Y(MD)的值設為150MPa以下，抑制成形後的膜的應力變得過大，降低成形後的回彈和翹曲，能夠獲得良好的成形性。同樣地，藉由將Y(TD)的值設為110MPa以上，能夠獲得優異的成形性。藉由將Y(TD)的值設為200MPa以下，抑制成形後的膜的應力變得過大，降低成形後的回彈和翹曲，能夠獲得良好的成形性。

【0057】本發明的雙軸配向聚醯胺膜較佳為將於25°C之膜的MD方向之伸長3%時應力(F3值)設為X(MD)，將TD方向之伸長3%時應力(F3值)設為X(TD)，將Y(MD)/X(MD)的值設為Z(MD)，將Y(TD)/X(TD)的值設為Z(TD)時，滿足下述式(4)及式(5)。

$$\text{式(4)} \quad 1.4 \leq Z(\text{MD}) \leq 2.2$$

$$\text{式(5)} \quad 2.5 \leq Z(\text{TD}) \leq 3.5$$

【0058】將Z(MD)的值設為1.4以上，能夠獲得優異的成形性。另一方面，藉由將Z(MD)的值設為2.2以下，抑制成形後的膜的應力變得過大，降低成形後

的回彈和翹曲，能夠獲得良好的成形性。同樣地，藉由將 $Z(TD)$ 的值設為2.5以上，能夠獲得優異的成形性。藉由將 $Z(TD)$ 的值設為3.5以下，抑制成形後的膜的應力變得過大，降低成形後的回彈和翹曲，能夠獲得良好的成形性。

【0059】 本發明至少提供一種由本發明的雙軸配向聚醯胺膜、接著層、及密封劑層依序積層而成的積層體。作為本發明的一態樣，本發明提供一種不積層以聚對苯二甲酸乙二酯膜為代表之雙軸配向聚酯膜，而是將雙軸配向聚醯胺膜用於最外層的積層體。

【0060】 上述積層體合適地用作包裝用材料。具體而言，較佳為用於進行蒸煮處理的食品用及飲料用包裝袋。

【0061】 上述積層體中亦可積層印刷層。作為形成印刷層的印刷油墨，能夠較佳地使用含有水性及溶媒系的樹脂之印刷油墨。此處作為印刷油墨所使用之樹脂，可舉出：丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、氯乙烯系樹脂、乙酸乙烯酯共聚樹脂及這些樹脂的混合物。印刷油墨中亦可含有抗靜電劑、遮光劑、紫外線吸收劑、塑化劑、滑動劑、填料、著色劑、穩定劑、潤滑劑、消泡劑、交聯劑、抗黏連劑、抗氧化劑等之公知的添加劑。

【0062】 作為用以設置印刷層的印刷方法，沒有特別限定，能夠使用平版印刷法、凹版印刷法、網版印刷法等之公知的印刷方法。關於印刷後的溶媒的乾燥，能夠使用熱風乾燥、熱輥乾燥、紅外線乾燥等之公知的乾燥方法。

【0063】 本發明提供一種進而於雙軸配向聚醯胺膜設置有無機薄膜層或金屬箔等的氣體阻隔層而成之積層體。

【0064】 作為前述無機薄膜層，係由金屬或無機氧化物所構成之薄膜。形成無機薄膜層的材料，只要能成為薄膜則沒有特別限制，但就氣體阻隔性的觀

點而言，可較佳地舉出：鋁、氧化矽(矽氧)、氧化鋁(鋁氧)、氧化矽與氧化鋁的混合物等的無機氧化物。尤其，就能夠兼顧薄膜層的柔軟性與緻密性這點而言，較佳為氧化矽與氧化鋁的複合氧化物。

【0065】 在此複合氧化物中，氧化矽與氧化鋁的混合比以金屬成分的質量比計較佳為Al在20%至70%的範圍。另一方面，若在70%以下則能夠使無機薄膜層變柔軟，在印刷或層合這種二次加工時能夠抑制薄膜被破壞而氣體阻隔性降低。另外，此處所指所謂的氧化矽為SiO或SiO₂等的各種矽氧化物或該各種矽氧化物的混合物，所謂的氧化鋁為AlO或Al₂O₃等的各種鋁氧化物或該各種鋁氧化物的混合物。

【0066】 無機薄膜層的膜厚通常為1nm至100nm，較佳為5nm至50nm。若無機薄膜層的膜厚在1nm以上，則變得易於獲得更令人滿意的氣體阻隔性。另一方面，若在100nm以下則在抗彎曲性和製造成本這點變得有利。

【0067】 作為形成無機薄膜層的方法，沒有特別限制，例如適當採用真空蒸鍍法、濺鍍法、離子鍍覆法等物理蒸鍍法(PVD法)、或者化學蒸鍍法(CVD法)等公知的蒸鍍法即可。以下，針對形成無機薄膜層之典型的方法以氧化矽-氧化鋁系薄膜為例進行說明。例如，採用真空蒸鍍法的情況，作為蒸鍍原料較佳地使用SiO₂與Al₂O₃的混合物、或SiO₂與Al的混合物等。作為這些蒸鍍原料通常可使用粒子，此時各粒子的大小較理想為蒸鍍時的壓力不變化之程度的大小，較佳的粒徑為1mm至5mm。關於加熱能夠採用電阻加熱、高頻感應加熱、電子束加熱、雷射加熱等的方式。再者，亦可採用導入氧氣、氮氣、氫氣、氬氣、二氧化碳、水蒸氣等作為反應氣體，或者採用使用了添加臭氧、離子輔助等的手段之反應性蒸鍍。進而，能夠對受蒸鍍體(供於蒸鍍的積層膜)施加偏壓，

或者將受蒸鍍體加熱或冷卻等，成膜條件亦能夠任意變更。這種蒸鍍材料、反應氣體、受蒸鍍體的偏壓、加熱／冷卻等，於採用濺鍍法或CVD法的情況亦可同樣地變更。並且，在上述無機薄膜層上亦可積層印刷層。

【0068】 在本發明的雙軸配向聚醯胺膜設置無機薄膜層的情況，較佳為在無機薄膜層之上設置保護層。由金屬氧化物所構成的氣體阻隔層並非完全緊密的膜，遍佈著微小的缺損部分。在金屬氧化物層上塗覆後述之特定的保護層用樹脂組成物來形成保護層，藉此在金屬氧化物層的缺損部分浸透保護層用樹脂組成物中的樹脂，就結果而言得到氣體阻隔性穩定這樣的功效。再加上，對於保護層本身亦使用具有氣體阻隔性的材料，藉此積層膜的氣體阻隔性能亦大幅提升。

【0069】 作為前述保護層，可舉出：在胺基甲酸酯系、聚酯系、丙烯酸系、鈦系、異氰酸酯系、亞胺系、聚丁二烯系等的樹脂裡添加有環氧系、異氰酸酯系、三聚氰胺系等的硬化劑而成之保護層。作為形成保護層時所使用的溶媒(溶劑)，例如可舉出：苯、甲苯等的芳香族系溶劑；甲醇、乙醇等的醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮等的酮系溶劑；乙酸乙酯、乙酸丁酯等的酯系溶劑；乙二醇單甲醚等的多元醇衍生物等。

【0070】 作為氣體阻隔層所使用的金屬箔，能夠使用鋁、不鏽鋼等的各種金屬箔，就防濕性、延展性等的加工性、成本的方面而言，較佳為鋁箔。作為鋁箔，能夠使用一般的軟質鋁箔。其中，就耐針孔性及成型時的延展性優異這點而言，較佳為含鐵的鋁箔。含鐵的鋁箔(100質量%)中之鐵的含量較佳為0.1質量%至9.0質量%，更佳為0.5質量%至2.0質量%。若鐵的含量在下限值以上，則耐針孔性、延展性優異。若鐵的含量在9.0質量%以下，則柔軟性優異。金屬箔

的厚度就阻隔性、耐針孔性、加工性這點而言，較佳為 $9\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ ，更佳為 $15\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 。

【0071】 在本發明的積層體亦可積層其他素材之層。作為一例，能夠採用將雙軸配向聚醯胺膜與雙軸配向聚酯膜在製膜後貼合之方法、在製膜中貼合之方法。

【0072】 本發明係進一步提供一種在雙軸配向聚醯胺膜及氣體阻隔層進而包含被稱為密封劑之熱封性樹脂層(亦稱為密封劑層)的積層體。上述積層體能夠合適地做為冷作成形用包裝材料來使用。作為本發明的其他態樣，提供一種在雙軸配向聚酯膜、雙軸配向聚醯胺膜及氣體阻隔層進而包含被稱為密封劑之熱封性樹脂層(亦稱為密封劑層)的積層體。密封劑層的形成通常是藉由擠出層合法或乾式層合法而成。

【0073】 作為密封劑層，可舉出由聚烯烴系樹脂、或是於聚烯烴系樹脂接枝改質有馬來酸酐等的酸之酸改質聚烯烴系樹脂所構成的樹脂膜。作為前述聚烯烴系樹脂，例如可舉出：低密度、中密度、高密度的聚乙烯；乙烯- α 烯烴共聚物；均聚、嵌段、或無規聚丙烯；丙烯- α 烯烴共聚物等。這些聚烯烴系樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0074】 密封劑層可為單層膜，亦可為多層膜，只要依照所需要的機能來選擇即可。例如，在賦予防濕性這點而言，能夠使用介設有乙烯-環狀烯烴共聚物或聚甲基戊烯等的樹脂之多層膜。再者，密封劑層亦可調配難燃劑、助滑劑、抗黏連劑、抗氧化劑、光穩定劑、賦黏劑等的各種添加劑。密封劑層的厚度較佳為 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ，更佳為 $20\mu\text{m}$ 至 $60\mu\text{m}$ 。

【0075】本發明的積層體亦能夠在雙軸配向聚醯胺膜與雙軸配向聚酯膜之間、雙軸配向聚醯胺膜與氣體阻隔層之間、雙軸配向聚酯膜與氣體阻隔層之間、及／或氣體阻隔層與密封劑層之間設置接著劑層、印刷層等而構成積層體。

【0076】本發明提供一種包含積層體(包含雙軸配向聚醯胺膜、氣體阻隔層及密封劑層)之電池外包裝用材料。作為其他態樣，本發明提供一種包含積層體(包含雙軸配向聚酯膜、雙軸配向聚醯胺膜、氣體阻隔層及密封劑層)之電池外包裝用材料。尤其合適地用於層合型鋰離子電池用電池外包裝材。作為其他態樣，本發明提供一種醫藥品包裝用材料。

[實施例]

【0077】膜及積層體的評價係藉由以下的測定法來進行。在沒有特別記載的情況，測定是於23°C、相對濕度65%的環境之測定室進行。

【0078】 [膜的厚度]

依據JIS K7130-1999 A法，使用針盤量規進行測定。

【0079】 [生質度(%)]

藉由在ASTM D6866-18 Method B (AMS)所示之放射性碳(C14)測定來進行。

【0080】 [膜的熱收縮率]

熱收縮率係除了設為試驗溫度160°C、加熱時間10分鐘以外，是以依據了JIS-C-2318之尺寸變化試驗法來實施。分別從MD方向及TD方向切出試料進行測定。

【0081】 [穿刺強度]

依據食品衛生法中的「食品、添加物等之規格基準 第3：器具及容器包裝」(日本昭和57年(1982年)厚生省告示第20號)的「2.強度等試驗法」來測定。將尖

端部半徑0.5mm的針以穿刺速度50mm/分鐘穿刺膜，將針貫通膜時的強度(N)除以膜的厚度(μm)而得的值設為穿刺強度。測定在常溫(23°C)進行，單位為 $\text{N}/\mu\text{m}$ 。

【0082】 [蒸煮處理後的穿刺強度]

針對對所獲得的膜施以保持於溫度115°C之加壓熱水中的蒸煮處理30分鐘後，拭去附著於樣品表面的水分，在溫度23°C、相對溼度50%的環境下靜置24小時後的樣品，藉由與前述的穿刺強度測定法同樣的方法來測定蒸煮處理後的穿刺強度。單位為 $\text{N}/\mu\text{m}$ 。

【0083】 [雙軸配向膜的強伸度]

依據JIS K 7127，在膜的MD方向上切出寬15mm、長100mm的試驗樣品。利用拉伸試驗機(島津製作所股份有限公司製造 Autograph AG-I)，在標點間距離50mm、拉伸速度200mm/min的條件下，將試驗樣品進行拉伸試驗。由獲得的應力-應變曲線算出試驗樣品的變形3%時的應力值(F3)、變形30%時應力值(F30值)。

【0084】 [雙軸配向膜的應力衰減率]

在膜的MD方向上切出寬15mm、長100mm的試驗樣品。利用拉伸試驗機(島津製作所股份有限公司製造 Autograph AG-I)，在標點間距離50mm、拉伸速度200mm/min的條件下，施加50%的拉伸應變，自前述施加50%的拉伸應變時一直到100秒後保持前述拉伸應變，記錄其間的應力的變化。

自獲得的保持時間-應力之圖，讀取自施加50%應變當下起保持2秒後之應力值，藉由下述式(1)來求出保持2秒後之應力衰減率。

【0085】 式(1) 保持2秒後之應力衰減率(%)=100×($\sigma_0 - \sigma_1$)/ σ_0

【0086】此處， σ_0 表示對前述膜以拉伸速度200mm/min的速度施予拉伸力，施加了50%的拉伸應變後當下的前述膜的拉伸應力， σ_1 表示自 σ_0 保持50%的拉伸應變2秒鐘時的應力值。

【0087】 [冷作成形性]

將雙軸配向聚酯膜(東洋紡公司製造之E5102，厚度12 μ m)、雙軸配向聚醯胺膜、鋁箔(8079材，厚度40 μ m)、及作為密封劑層之未延伸聚丙烯膜(東洋紡公司製造，P1146，厚度70 μ m)，使用胺基甲酸酯系接著劑(東洋莫頓公司製造的乾式層合接著劑，TM-509、CAT10L、乙酸乙酯的調配比為33.6：4.0：62.4(質量比))進行乾式層合，製作成以雙軸配向聚酯膜//雙軸配向聚醯胺膜//鋁箔//密封劑層的順序積層而成之積層體。將獲得的積層體設置於模座(die set)模具(凸部形狀90mm \times 50mm)，藉由壓製機在23 $^{\circ}$ C下加壓，進行引伸成形。使成形時的引伸深度以0.2mm單位逐漸加深，將上述積層體不致破損之最大的深度設為引伸深度，如下述進行評價。

- A： 引伸深度為8mm以上
- B： 引伸深度為6mm至未達8mm
- C： 引伸深度為4mm至未達6mm
- D： 引伸深度為未達4mm

【0088】 [成形後的回彈]

將前述積層體設置於模座模具(凸部形狀90mm \times 50mm)，藉由壓製機在23 $^{\circ}$ C下加壓，進行引伸成形。另外，引伸成形時的模具的壓入速度設為200mm/min，壓入後的保持時間設為2秒。測定將模具移除後的容器深度，算出保持率(容器深度與成型深度之比)，如下述進行評價。

- A： 保持率為90%以上
- B： 保持率為80%以上至未達90%
- C： 保持率為70%以上至未達80%
- D： 保持率為未達70%

【0089】 [成形後的捲曲]

將在前述冷作成形性評價未破損而能夠成形的樣品以凸部朝上的方式置於水平的台。將成形後的試驗片4個角落以前述台為起點而翹起來的高度平均值設為翹曲高度平均值，以下述的基準進行評價。

- A： 翹曲高度平均值為未達3mm
- B： 翹曲高度平均值為3mm以上至未達5mm
- C： 翹曲高度平均值為5mm以上至未達10mm
- D： 翹曲高度平均值為10mm以上

【0090】 [實施例1]

將調配有聚醯胺6(東洋紡公司製造，相對黏度2.8，熔點220°C)85重量份、聚醯胺11(ARKEMA公司製造，相對黏度2.5，熔點186°C，生質度100%)15重量份、多孔質矽氧微粒子(Fuji Silysia Chemical公司製造，平均粒徑2.0 μ m，孔隙體積1.6ml/g)0.45重量份、及脂肪酸雙醯胺(共榮社化學公司製造 伸乙基雙硬脂醯胺)0.15重量份而成之原料，把含水率調整至0.1質量%後，藉由擠出機以260°C的溫度自T字模擠出作為熔融膜，在冷卻至30°C的金屬輥上，藉由直流高電壓的施加使熔融膜靜電性地密合而進行冷卻固化，獲得厚度200 μ m的未延伸膜。

【0091】 將此未延伸膜使用輥延伸機，作為第1段的MD預延伸於延伸溫度80°C延伸1.03倍，其次作為第2段的MD預延伸於延伸溫度80°C延伸1.03倍。其次

作為第1段的MD主延伸於85°C延伸2.1倍，進而作為第2段的MD主延伸於延伸溫度70°C進行延伸1.53倍。將此MD延伸膜連續地引導至拉幅機，於130°C在TD方向上延伸4.0倍後，於210°C進行熱固定處理，進而於210°C在TD方向上進行5.0%的緩和處理。接下來於100°C進行冷卻，將膜的單面進行了電暈處理後，將兩端的拉幅機夾鉗握持部修整成寬度150mm，獲得厚度15 μ m的雙軸配向聚醯胺膜。將獲得的膜的特性進行評價。將該評價結果顯示於表1。

【0092】 [實施例2至實施例6]

如同表1所示，變更聚醯胺6與聚醯胺11的調配比率、以及MD預延伸的溫度及倍率MD與主延伸的倍率，與實施例1同樣地獲得聚醯胺膜。

【0093】 [實施例7]

將調配有聚醯胺6(東洋紡公司製造，相對黏度2.8，熔點220°C)85重量份、聚醯胺11(ARKEMA公司製造，相對黏度2.5，熔點186°C，生質度100%)15重量份、多孔質矽氧微粒子(Fuji Silysia Chemical公司製造，平均粒徑2.0 μ m，孔隙體積1.6ml/g)0.45重量份、及脂肪酸雙醯胺(共榮社化學公司製造，伸乙基雙硬脂醯胺)0.15重量份而成之原料，把含水率調整至0.1質量%後，藉由擠出機以260°C的溫度自T字模擠出作為熔融膜，在冷卻至30°C的金屬輥上，藉由直流高電壓的施加使熔融膜靜電性地密合而進行冷卻固化，獲得厚度200 μ m的未延伸膜。

【0094】 將此未延伸膜使用輥延伸機，作為MD預延伸於延伸溫度85°C延伸1.07倍，其次作為第1段的MD主延伸於85°C延伸2.0倍，進而作為第2段的MD主延伸於延伸溫度70°C進行延伸2.0倍。將MD延伸後當下的膜通過以熱風加熱器設定在85°C的加熱爐，利用加熱爐的入口與出口的輥間之速度差，在MD方向上進行5.0%的弛緩處理。將此MD延伸膜連續地引導至拉幅機，於130°C在TD方向

上延伸4.0倍後，於210°C進行熱固定處理，進而於210°C在TD方向上進行5.0%的緩和處理。接下來於100°C進行冷卻，將膜的單面進行了電暈處理後，將兩端的拉幅機夾鉗握持部修整成寬度150mm，獲得厚度15 μ m的雙軸配向聚醯胺膜。將獲得的膜的特性進行評價。將該評價結果顯示於表1。

【0095】 [實施例8]

將調配有聚醯胺6(東洋紡公司製造，相對黏度2.8，熔點220°C)85重量份、聚醯胺11(ARKEMA公司製造，相對黏度2.5，熔點186°C，生質度100%)15重量份、多孔質矽氧微粒子(Fuji Silysia Chemical公司製造，平均粒徑2.0 μ m，孔隙體積1.6ml/g)0.45重量份、及脂肪酸雙醯胺(共榮社化學公司製造，伸乙基雙硬脂醯胺)0.15重量份而成之原料，把含水率調整至0.1質量%後，藉由擠出機以260°C的溫度自T字模擠出作為熔融膜，在冷卻至30°C的金屬輥上，藉由直流高電壓的施加使熔融膜靜電性地密合而進行冷卻固化，獲得厚度200 μ m的未延伸膜。

【0096】 將此未延伸膜使用輥延伸機，作為第1段的MD預延伸於延伸溫度80°C延伸1.03倍，其次作為第2段的MD預延伸於延伸溫度80°C延伸1.03倍。其次作為第1段的MD主延伸於85°C延伸2.1倍，進而作為第2段的MD主延伸於延伸溫度70°C進行延伸1.53倍。將此MD延伸膜連續地引導至拉幅機，將在拉幅機的延伸方式變更為3段延伸，在第1段與第2段之間及在第2段與第3段之間設置1m的固定長度區域朝TD方向延伸。之後，於210°C進行熱固定，進而於210°C在TD方向上進行5.0%的弛緩處理。接下來於100°C進行冷卻，將膜的單面進行了電暈處理後，將兩端的拉幅機夾鉗握持部修整成寬度150mm，獲得厚度15 μ m的雙軸配向聚醯胺膜。將獲得的膜的特性進行評價。將該評價結果顯示於表1。

【0097】 [實施例9至實施例14]

使用聚醯胺6、及作為源自生質的聚醯胺樹脂之下述的聚醯胺410、聚醯胺610、聚醯胺1010，利用與實施例1同樣的方法獲得雙軸配向聚醯胺膜。

聚醯胺410：(DSM公司製造，相對黏度3.0，熔點250°C，生質度70%)

聚醯胺610：(ARKEMA公司製造，相對黏度 2.7，熔點222°C，生質度61%)

聚醯胺1010：(ARKEMA公司製造，相對黏度 2.8，熔點202°C，生質度98%)

將獲得的雙軸配向聚醯胺膜之評價結果顯示於表1。

【0098】 [實施例15]

除了以最後的膜厚度成為25 μm 的方式變更未延伸膜的厚度以外，利用與實施例1同樣的方法獲得雙軸配向聚醯胺膜。將獲得的雙軸配向聚醯胺膜之評價結果顯示於表1。

【0099】 [實施例16]

除了以最後的膜厚度成為25 μm 的方式變更未延伸膜的厚度以外，利用與實施例3同樣的方法獲得雙軸配向聚醯胺膜。將獲得的雙軸配向聚醯胺膜之評價結果顯示於表1。

【0100】 [表1A]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	
原料組成	聚醯胺 6	質量份	85	50	5	85	85	85	85	85	
	聚醯胺 11	質量份	15	50	95	15	95	15	15	15	
	聚醯胺 410	質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	
	聚醯胺 610	質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	
	聚醯胺 1010	質量份	-	-	-	-	-	-	-	-	
	微粒子	質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	
	脂肪酸醯胺	質量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
MD 延伸 步驟	預延伸 第 1 段	溫度	°C	80	80	80	85	85	85	85	80
		倍率	倍	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.07	1.07	1.03
	預延伸 第 2 段	溫度	°C	80	80	80	85	85	-	-	80
		倍率	倍	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	-	-	1.03
	主延伸 第 1 段	溫度	°C	85	85	85	85	85	85	85	85
		倍率	倍	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.00	2.00	2.10
	主延伸 第 2 段	溫度	°C	70	70	70	70	70	70	70	70
		倍率	倍	1.53	1.53	1.53	1.70	1.70	1.45	2.00	1.53
弛緩率		%	-	-	-	-	-	-	5.0	-	
延伸的合計倍率		倍	3.4	3.4	3.4	3.8	3.8	3.1	4.0	3.4	
TD 延伸 步驟	第 1 段	溫度	°C	130	130	130	130	130	130	130	130
		倍率	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	1.2
	第 2 段	溫度	°C	-	-	-	-	-	-	-	130
		倍率	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3
	第 3 段	溫度	°C	-	-	-	-	-	-	-	130
		倍率	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5
	熱固定溫度	溫度	°C	210	210	210	210	210	210	210	210
弛緩率		%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
厚度		μm	15	15	15	15	15	15	15	15	
生質度		%	15	49	93	15	93	15	15	15	
穿刺強度	未處理	N/μm	0.80	0.82	0.85	0.82	0.85	0.78	0.85	0.81	
	蒸氣處理後	N/μm	0.41	0.62	0.82	0.42	0.82	0.40	0.43	0.41	
熱收縮率	MD	%	1.3	1.4	1.5	1.4	1.6	1.0	1.3	1.2	
	TD	%	1.6	1.7	1.8	1.6	1.7	1.3	1.5	1.2	
應力衰減率	MD	%	18.1	18	17.8	14.1	13.9	20.2	14.2	18.1	
	TD	%	13.7	13.5	13.2	13.7	13.8	13.8	13.7	15.1	
X:F3	MD	MPa	78	78	78	76	74	79	75	78	
	TD	MPa	58	58	57	59	59	58	58	57	
Y:F30	MD	MPa	122	124	126	141	148	113	143	121	
	TD	MPa	188	189	191	187	187	186	187	188	
Z:F30/F3	MD	-	1.6	1.6	1.6	1.9	2.0	1.4	1.9	1.5	
	TD	-	3.2	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	
冷作成形性			B	B	B	A	A	B	A	B	
成形後的回彈			B	B	B	B	B	A	B	B	
成形後的捲曲			B	B	B	B	B	A	B	B	

【0101】 [表1B]

			實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	
原料組成	聚醯胺 6	質量份	85	5	83	5	85	5	85	5	
	聚醯胺 11	質量份	-	-	-	-	-	-	15	95	
	聚醯胺 410	質量份	15	95	-	-	-	-	-	-	
	聚醯胺 610	質量份	-	-	17	95	-	-	-	-	
	聚醯胺 1010	質量份	-	-	-	-	15	95	-	-	
	微粒子	質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	
	脂肪酸醯胺	質量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
MD 延伸步驟	預延伸第 1 段	溫度	°C	80	80	80	80	80	80	80	
		倍率	倍	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	
	預延伸第 2 段	溫度	°C	80	80	80	80	80	80	80	
		倍率	倍	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	1.03	
	主延伸第 1 段	溫度	°C	85	85	85	85	85	85	85	
		倍率	倍	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	
	主延伸第 2 段	溫度	°C	70	70	70	70	70	70	70	
		倍率	倍	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	
	弛緩率		%	-	-	-	-	-	-	-	-
	延伸的合計倍率		倍	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
TD 延伸步驟	第 1 段	溫度	°C	130	130	130	130	130	130	130	
		倍率	-	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	第 2 段	溫度	°C	-	-	-	-	-	-	-	
		倍率	-	-	-	-	-	-	-	-	
	第 3 段	溫度	°C	-	-	-	-	-	-	-	
		倍率	-	-	-	-	-	-	-	-	
	熱固定溫度	溫度	°C	210	210	210	210	210	210	210	
弛緩率		%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
厚度		μm	15	15	15	15	15	15	25	25	
生質度		%	11	67	10	58	15	93	15	93	
穿刺強度	未處理	N/μm	0.81	0.84	0.82	0.84	0.81	0.84	0.80	0.85	
	蒸餾處理後	N/μm	0.41	0.81	0.42	0.81	0.41	0.81	0.41	0.82	
熱收縮率	MD	%	1.3	1.5	1.2	1.4	1.3	1.4	1.3	1.5	
	TD	%	1.7	1.7	1.6	1.5	1.5	1.5	1.6	1.8	
應力衰減率	MD	%	18.2	17.8	18.1	17.7	18.0	17.6	18.1	17.8	
	TD	%	13.6	13.1	13.8	13.2	13.6	13.3	13.7	13.2	
X:F3	MD	MPa	78	78	78	78	78	78	78	78	
	TD	MPa	58	57	58	57	58	57	58	57	
Y:F30	MD	MPa	122	126	122	126	122	126	122	126	
	TD	MPa	189	191	189	190	189	189	188	191	
Z:F30/F3	MD	-	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	
	TD	-	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.2	3.3	
冷作成形性			B	B	B	B	B	B	B	B	
成形後的回彈			B	B	B	B	B	B	B	B	
成形後的捲曲			B	B	B	B	B	B	B	B	

【0102】 [比較例1至比較例2]

如同表2所示，變更聚醯胺6與聚醯胺11的調配比率，利用與實施例1同樣的方法獲得雙軸配向聚醯胺膜。將獲得的雙軸配向聚醯胺膜之評價結果顯示於表2。

【0103】 [比較例3至比較例5]

除了不進行MD預延伸，將第1段及第2段的MD主延伸以表2所示之溫度及倍率進行以外，與實施例1同樣地獲得雙軸配向聚醯胺膜。將獲得的雙軸配向聚醯胺膜之評價結果顯示於表2。

【0104】 [比較例6至比較例9]

除了不進行MD預延伸，將第1段及第2段的MD主延伸以表2所示之溫度及倍率進行，將TD方向的延伸後之熱固定溫度及弛緩率變更為表2所示之溫度以外，與實施例1同樣地獲得雙軸配向聚醯胺膜。將獲得的雙軸配向聚醯胺膜之評價結果顯示於表2。

【0105】 [比較例10]

除了不進行MD預延伸，以表2所示之溫度及倍率進行了僅1段的MD主延伸以外，與實施例1同樣地獲得雙軸配向聚醯胺膜。

【0106】 [表2A]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	
原料組成	聚醯胺 6	質量份	100	95	85	85	85	
	聚醯胺 11	質量份	0	8	15	15	15	
	聚醯胺 410	質量份	-	-	-	-	-	
	聚醯胺 610	質量份	-	-	-	-	-	
	聚醯胺 1010	質量份	-	-	-	-	-	
	微粒子	質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	
	脂肪酸醯胺	質量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
MD 延伸 步驟	預延伸 第 1 段	溫度	°C	80	80	-	-	-
		倍率	倍	1.03	1.03	-	-	-
	預延伸 第 2 段	溫度	°C	80	80	-	-	-
		倍率	倍	1.03	1.03	-	-	-
	主延伸 第 1 段	溫度	°C	85	85	75	80	80
		倍率	倍	2.10	2.10	1.70	2.00	1.70
	主延伸 第 2 段	溫度	°C	70	70	70	70	65
		倍率	倍	1.53	1.53	2.00	2.00	1.53
弛緩率		%	-	-	-	-	-	
延伸的合計倍率		倍	3.4	3.4	3.4	4.0	2.6	
TD 延伸步 驟	第 1 段	溫度	°C	130	130	130	130	130
		倍率	—	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	第 2 段	溫度	°C	-	-	-	-	-
		倍率	—	-	-	-	-	-
	第 3 段	溫度	°C	-	-	-	-	-
		倍率	—	-	-	-	-	-
	熱固定溫度	溫度	°C	210	210	210	210	210
弛緩率		%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
厚度		μm	15	15	15	15	15	
生質度		%	0	8	15	15	15	
穿刺強度	未處理	N/μm	0.80	0.81	0.81	0.83	0.78	
	蒸餾處理 後	N/μm	0.19	0.32	0.41	0.42	0.40	
熱收縮率	MD	%	1.2	1.2	1.2	2.0	0.5	
	TD	%	1.5	1.5	1.4	1.8	1.0	
應力衰減率	MD	%	18.2	18.2	11.5	9.8	21.5	
	TD	%	13.8	13.8	13.7	13.8	13.8	
X:F3	MD	MPa	78	78	76	74	80	
	TD	MPa	59	59	58	59	59	
Y:F30	MD	MPa	121	121	129	152	101	
	TD	MPa	187	187	188	188	187	
Z:F30/F3	MD	-	1.5	1.5	1.7	2.1	1.3	
	TD	-	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
冷作成形性			B	B	B	A	C	
成形後的回彈			B	B	C	D	B	
成形後的捲曲			B	B	C	D	B	

【0107】 [表2B]

			比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	
原料組成	聚醯胺 6	質量份	85	85	85	85	85	
	聚醯胺 11	質量份	15	15	15	15	15	
	聚醯胺 410	質量份	-	-	-	-	-	
	聚醯胺 610	質量份	-	-	-	-	-	
	聚醯胺 1010	質量份	-	-	-	-	-	
	微粒子	質量份	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	
	脂肪酸醯胺	質量份	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
MD 延伸 步驟	預延伸 第 1 段	溫度	°C	-	-	-	-	-
		倍率	倍	-	-	-	-	-
	預延伸 第 2 段	溫度	°C	-	-	-	-	-
		倍率	倍	-	-	-	-	-
	主延伸 第 1 段	溫度	°C	75	70	80	80	70
		倍率	倍	1.70	1.70	1.70	1.70	3.40
	主延伸 第 2 段	溫度	°C	70	70	65	65	
		倍率	倍	2.00	2.00	2.00	2.00	
弛緩率		%	-	-	-	-	-	
延伸的合計倍率		倍	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	
TD 延伸步 驟	第 1 段	溫度	°C	130	130	130	130	130
		倍率	—	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	第 2 段	溫度	°C	-	-	-	-	-
		倍率	—	-	-	-	-	-
	第 3 段	溫度	°C	-	-	-	-	-
		倍率	—	-	-	-	-	-
	熱固定溫度	溫度	°C	195	215	210	210	210
弛緩率		%	5.0	5.0	15.0	1.0	5.0	
厚度		μm	15	15	15	15	15	
生質度		%	15	15	15	15	15	
穿刺強度	未處理	N/μm	0.83	0.71	0.75	0.82	0.81	
	蒸煮處理 後	N/μm	0.42	0.36	0.38	0.42	0.41	
熱收縮率	MD	%	3.3	0.4	1.2	1.2	1.5	
	TD	%	3.8	0.5	0.1	5.5	1.8	
應力衰減率	MD	%	9.5	9.7	11.3	11.4	10.8	
	TD	%	10.9	14.5	10.2	15.2	13.8	
X:F3	MD	MPa	74	81	76	76	75	
	TD	MPa	56	62	66	56	59	
Y:F30	MD	MPa	153	102	129	129	132	
	TD	MPa	195	178	158	205	188	
Z:F30/F3	MD	-	2.1	1.3	1.7	1.7	1.7	
	TD	-	3.5	2.9	2.4	3.7	3.2	
冷作成形性			A	C	C	A	B	
成形後的回彈			D	A	B	C	C	
成形後的捲曲			D	B	B	C	C	

【0108】如同表1所示，實施例的膜即使蒸煮處理後穿刺強度仍維持高的值，作為包裝用膜優異。再者由於回彈所導致之成形後的尺寸精度降低及耐翹曲性優異故而成形加工的尺寸精度優異。進而由於包含許多源自生質的原料，可期待能夠有助於降低環境負擔。

【0109】在比較例1及比較例2中，雖然對於成形性或回彈所導致之成形後的尺寸精度降低為優異，但由於不具有源自生質的原料或是很少，不僅對於環境負擔降低的貢獻小，還有著蒸煮處理後的強度顯著低落的結果。

【0110】在比較例3中，由於在MD延伸步驟中未進行預延伸故MD方向的殘留應力大，由於應力衰減率變小，故成形後的捲曲或回彈大。在比較例4中，由於在MD延伸步驟中延伸倍率過高，故殘留應力大，成形後的捲曲或回彈大。在比較例5中，由於在MD延伸步驟中延伸倍率過低，故成形深度無法加大，成形性不充分。

【0111】在比較例6中，由於熱固定溫度過低，雖然成形性變得良好，但加熱時的MD方向的收縮大，不只是尺寸穩定性差，而且由於MD方向的殘留應力在製膜階段沒有充分地降低，故成形時的捲曲或回彈大。在比較例7中，由於熱固定溫度過高，膜會因為結晶化而脆化，故不只是穿刺強度及蒸煮處理後的穿刺強度成為低的值，而且成形性成為差的結果。

【0112】在比較例8中，由於TD方向的弛緩率設得過大，故成形性變得不充分。在比較例9中，由於TD方向的弛緩率設得過小，故TD方向的殘留應力未能充分地降低，成形時的捲曲或回彈大。

【0113】 在比較例10中，由於藉由將MD方向的延伸設為1段延伸而MD方向的配向變得過高，膜的MD方向的殘留應力未能充分地降低，故成形時的捲曲或回彈變大。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種雙軸配向聚醯胺膜，包含5質量%以上至90質量%以下的聚醯胺6、及10質量%以上至95質量%以下的源自生質的聚醯胺樹脂，相對於總碳，放射性碳(C14)的含量為10%以上至95%以下，穿刺強度為0.71N/μm以上至1.0N/μm以下，115°C×30分鐘的蒸煮處理後之穿刺強度為0.40N/μm以上，160°C、10分鐘加熱後的熱收縮率在MD方向及TD方向上均為3.0%以下。

【請求項2】 如請求項1所記載之雙軸配向聚醯胺膜，其中於25°C的拉伸應力緩和試驗中，以下述式(1)表示之應力衰減率在MD方向及TD方向上均為12.0%以上；

$$\text{式(1) 應力衰減率(\%)}=100\times(\sigma_0-\sigma_1)/\sigma_0；$$

此處， σ_0 表示對前述膜以拉伸速度200mm/min的速度施予拉伸力，施加了50%的拉伸應變後當下的拉伸應力之值， σ_1 表示自 σ_0 保持2秒鐘的50%之拉伸應變時的拉伸應力之值。

【請求項3】 如請求項2所記載之雙軸配向聚醯胺膜，其中將於25°C之膜的MD方向及TD方向之伸長3%時的應力分別設為X(MD)及X(TD)，將MD方向及TD方向之伸長30%時的應力分別設為Y(MD)及Y(TD)，將Y(MD)/X(MD)及Y(TD)/X(TD)的值分別設為Z(MD)及Z(TD)時，滿足下述式(2)至式(5)全部；

$$\text{式(2) } 100\text{MPa}\leq Y(\text{MD})\leq 150\text{MPa}；$$

$$\text{式(3) } 110\text{MPa}\leq Y(\text{TD})\leq 200\text{MPa}；$$

$$\text{式(4) } 1.4\leq Z(\text{MD})\leq 2.2；$$

$$\text{式(5) } 2.5\leq Z(\text{TD})\leq 3.5。$$

【請求項4】 如請求項1至3中任一項所記載之雙軸配向聚醯胺膜，其中前述源自生質的聚醯胺樹脂係選自由聚醯胺11、聚醯胺410、聚醯胺610及聚醯胺1010所組成群組中的1種以上的聚醯胺樹脂。

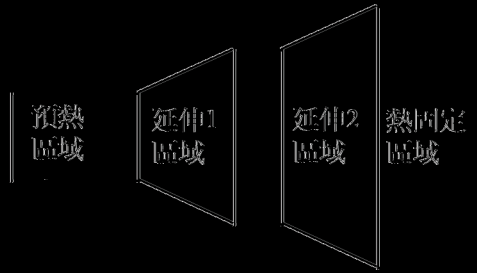
【請求項5】 一種積層體，包含如請求項1至4中任一項所記載之雙軸配向聚醯胺膜、接著層、及密封劑層。

【請求項6】 一種積層體，包含如請求項1至4中任一項所記載之雙軸配向聚醯胺膜、氣體阻隔層及密封劑層。

【請求項7】 如請求項6所記載之積層體，其中前述氣體阻隔層包含金屬箔。

【請求項8】 一種電池外包裝用材料，包含如請求項6或7所記載之積層體。

(發明圖式)



(圖1)