



(10) 申请公布号 CN 119487126 A

(43) 申请公布日 2025.02.18

(21) 申请号 202380051224.2

(22) 申请日 2023.07.04

(30) 优先权数据

2022-107891 2022.07.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/024827 2023.07.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/010008 JA 2024.01.11

(71) 申请人 UBE株式会社

地址 日本

(72) 发明人 藤野宽之 小野惠太郎 藪直靖

山下敦志

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

B29B 7/00 (2006.01)

B29C 48/00 (2006.01)

B29C 48/28 (2006.01)

B29C 48/395 (2006.01)

B29C 48/80 (2006.01)

B29C 48/86 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书27页

(54) 发明名称

聚酰胺树脂组合物、包含其的薄膜和薄膜层叠体、以及粒料混合物

(57) 摘要

提供聚酰胺树脂组合物、以及使用其得到的薄膜和薄膜层叠体,所述聚酰胺树脂组合物能提供不存在由薄膜凝胶引起的外观恶化,透明性、穿刺强度和耐针孔性优异的薄膜,且能够进行材料再利用。一种聚酰胺树脂组合物,其中,相对于聚酰胺树脂组合物100质量%,包含70~95质量%的脂肪族聚酰胺树脂(A)、5~30质量%的具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)、以及0~5质量%的其它成分(C),前述脂肪族聚酰胺树脂(A)中,亚甲基数相对于酰胺基数之比为3以上且11以下,将聚酰胺树脂组合物的基于GPC测定的数均分子量和重均分子量分别设为Mn和Mw时,Mn为25,000~46,000,Mw/Mn为1.5~3.0。

1. 一种聚酰胺树脂组合物,其中,相对于聚酰胺树脂组合物100质量%,包含脂肪族聚酰胺树脂(A)70~95质量%、具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)5~30质量%、以及其它成分(C)0~5质量%,

所述脂肪族聚酰胺树脂(A)中,亚甲基数相对于酰胺基数之比为3以上且11以下,

将聚酰胺树脂组合物的基于GPC测定的数均分子量和重均分子量分别设为 M_n 和 M_w 时, M_n 为25,000~46,000, M_w/M_n 为1.5~3.0。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺树脂组合物,其中,脂肪族聚酰胺树脂(A)为脂肪族均聚聚酰胺。

3. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,脂肪族聚酰胺树脂(A)为选自聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺46、聚酰胺410、聚酰胺56、聚酰胺66、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺1010和聚酰胺1012组成的组中的至少1种。

4. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,聚酰胺树脂组合物的数均分子量 M_n 为35,000~46,000。

5. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,根据将所述组合物在空气气氛下以20°C/分钟的速度从0°C升温至280°C时的DSC曲线而测得的第一熔解峰温度处于70~120°C的范围,第二熔解峰温度处于150~260°C的范围。

6. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述组合物中的氨基的浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-5}$ eq/g,羧基的浓度为 $4.5 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ eq/g。

7. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,所述共聚物(B)为具有源自马来酸酐的基团的、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物或乙烯/1-己烯共聚物。

8. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其实质不含二氧化硅。

9. 根据权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物,其中,针对在将挤出机料筒区域分成三部分时的料筒温度为190°C、230°C和250°C、接合器温度为250°C、模头温度为250°C、螺杆转速为25rpm且牵引速度为3.0m/min的条件下将聚酰胺树脂组合物挤出成型为40 μ m厚而得到的未拉伸薄膜,凝胶测定中的50~99 μ m的凝胶数为100个以下/0.04m²。

10. 一种聚酰胺薄膜,其包含权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物。

11. 一种包含三层的层叠薄膜,其依次层叠有包含权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物的层、粘接层、聚烯烃层。

12. 一种包含五层的层叠薄膜,其中,在包含权利要求1或2所述的聚酰胺树脂组合物的层的两面分别依次层叠有粘接层、聚烯烃层。

13. 根据权利要求11所述的层叠薄膜,其中,所述包含聚酰胺树脂组合物的层是经双轴拉伸的层。

14. 根据权利要求11所述的层叠薄膜,其用于食品包装。

15. 一种粒料混合物,其包含第一粒料和第二粒料,所述第一粒料包含第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B),所述第二粒料包含第二脂肪族聚酰胺树脂(A2),

在第一粒料100质量%中,包含第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)60~90质量%、具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)10~40质量%、以及其它成分(C)0~5质量%,按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的第一粒料的MFR为1~40g/10分钟,

针对第二脂肪族聚酰胺树脂(A2),按照JIS K 6920,使聚酰胺树脂1g溶解于96%硫酸100ml,在25°C下测得的相对粘度为2.5~5.0,熔点为150~260°C,并且,按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR为1~20g/10分钟,

在脂肪族聚酰胺树脂(A1)和脂肪族聚酰胺树脂(A2)中,亚甲基数相对于酰胺基数之比分别为3以上且11以下,所述共聚物(B)的熔点为70~120°C,

在将粒料混合物进行熔融混炼后的混炼物100质量%中,包含第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的合计70~95质量%、具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)5~30质量%、以及其它成分(C)0~5质量%,

将所述混炼物的基于GPC测定的数均分子量和重均分子量分别设为 M_n 和 M_w 时, M_n 为25,000~46,000, M_w/M_n 为1.5~3.0。

16. 在权利要求15所述的粒料混合物的制造中用于与所述第二粒料混合使用的所述第一粒料。

17. 在权利要求15所述的粒料混合物的制造中用于与所述第一粒料混合使用的所述第二粒料。

聚酰胺树脂组合物、包含其的薄膜和薄膜层叠体、以及粒料混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺树脂组合物、包含其的薄膜和薄膜层叠体、以及粒料混合物。

背景技术

[0002] 近年来,因全球变暖、海洋污染问题等而期望塑料废材的再利用。为了赋予功能,食品包装等包装材料大多为由聚酰胺、聚烯烃等不同种树脂形成的层叠体。在考虑这些废材的再利用时,可以考虑进行层间剥离而加以分离,但技术方面较难而不现实。另一方面,在不经剥离而以层叠体的形式原样进行再利用时,由于不同种树脂的相容性差,因此,再利用后的混合树脂的物性明显降低,用途极其有限。为了使不同种树脂良好地混合,可以考虑使用相容化剂。作为聚酰胺和聚烯烃的相容化剂,已知的是改性乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0003] 专利文献1中公开了一种结构体,其为包含尼龙的极性层与聚烯烃层的多层结构体,聚烯烃层包含相容化剂成分,所述相容化剂成分包含具有特定熔融粘度和密度的酞和/或羧酸官能化乙烯/ α -烯烃共聚物,并示出能够进行多层结构体的废弃物的再生。

[0004] 专利文献2中公开了一种层叠体,其为具有密封层和增强层的层构成的层叠体,密封层含有相容化剂,所述相容化剂为线性低密度聚乙烯和不饱和羧酸改性聚烯烃,增强层含有聚酰胺树脂,所述层叠体的再利用性得以提高。

[0005] 专利文献3中公开了一种聚酰胺树脂组合物,其包含聚酰胺(A)100质量份和密度为 $0.915 \sim 0.975 \text{g/cm}^3$ 的酸改性聚乙烯(E)3~30质量份,并示出耐热老化性优异,适合用于汽车用部件。

[0006] 专利文献4中公开了一种聚酰胺树脂配混物,其是将(A)母料与(B)聚酰胺树脂以1/99~60/40(重量比)的比例配混而成的,所述(A)母料是将(a)聚酰胺树脂与改性乙烯- α -烯烃共聚物以40/60~99/1(重量比)的比例进行熔融混合而成的,并示出将该配混物成型而得到的聚酰胺薄膜的耐针孔性、透明性优异,且鱼眼的产生少。

[0007] 另外,专利文献5中公开了一种能够粒料化的热塑性聚合物组合物,其包含(a)聚酰胺和(b)由马来酸酐和烯烃聚合得到的聚合物,并示出其能够得到耐久性等得以提高的制品。

[0008] 专利文献6中公开了一种母料组合物,其包含烯烃-马来酸酐共聚物和1种以上的载体树脂,用于由聚酰胺制备聚酰胺配混物,并示出该母料组合物的相容性良好,不发生相分离等。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特表2018-502743号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2020-11415号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2019-38938号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2000-109685号公报

[0015] 专利文献5:日本特表2014-503003号公报

[0016] 专利文献6:日本特表2015-525813号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 可以认为:通过在层叠体中包含相容化剂,从而使层叠体的废弃物的再利用性提高。专利文献1和2只不过公开了聚烯烃层包含相容化剂,并未公开聚酰胺层包含相容化剂。一般来说,若使聚酰胺含有改性聚烯烃等相容化剂,则发生产生薄膜凝胶、透明性降低等问题。

[0019] 专利文献3中公开了一种包含聚酰胺和酸改性聚烯烃的聚酰胺树脂组合物,其以汽车用部件的用途作为目的,难以应用于薄膜凝胶的产生、透明性的降低等会成为问题的食品包装等包装材料。

[0020] 由专利文献4的聚酰胺树脂配混物得到的薄膜虽然显示出一定的耐针孔性、透明性、薄膜凝胶的降低等,但其水平并不充分,另外,并未考虑到废弃物的再利用性,再利用性也不充分。

[0021] 由专利文献5和6的组合物得到的薄膜的薄膜凝胶等物性不充分,另外,由聚酰胺、聚烯烃等不同种树脂形成的层叠体的再利用性也不充分。

[0022] 本发明的目的在于,提供聚酰胺树脂组合物、以及使用其得到的薄膜和薄膜层叠体,所述聚酰胺树脂组合物能提供不存在由薄膜凝胶引起的外观恶化,透明性、穿刺强度和耐针孔性优异的薄膜,且能够进行材料再利用。进而,其目的在于,提供适用于制造前述聚酰胺树脂组合物、薄膜和薄膜层叠体的粒料混合物。

[0023] 用于解决问题的方案

[0024] 本发明涉及以下的[1]~[17]。

[0025] [1]一种聚酰胺树脂组合物,其中,相对于聚酰胺树脂组合物100质量%,包含脂肪族聚酰胺树脂(A)70~95质量%、具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)5~30质量%、以及其它成分(C)0~5质量%,前述脂肪族聚酰胺树脂(A)中,亚甲基数相对于酰胺基数之比为3以上且11以下,将聚酰胺树脂组合物的基于GPC测定的数均分子量和重均分子量分别设为 M_n 和 M_w 时, M_n 为25,000~46,000, M_w/M_n 为1.5~3.0。

[0026] [2]根据[1]所述的聚酰胺树脂组合物,其中,脂肪族聚酰胺树脂(A)为脂肪族均聚酰胺。

[0027] [3]根据[1]或[2]所述的聚酰胺树脂组合物,其中,脂肪族聚酰胺树脂(A)为选自聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺46、聚酰胺410、聚酰胺56、聚酰胺66、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺1010和聚酰胺1012组成的组中的至少1种。

[0028] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,聚酰胺树脂组合物的数均分子量 M_n 为35,000~46,000。

[0029] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,根据将前述组合物在空气气氛下以20°C/分钟的速度从0°C升温至280°C时的DSC曲线而测得的第一熔解峰温度处于70~120°C的范围,第二熔解峰温度处于150~260°C的范围。

[0030] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述组合物中的氨基的浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-5}$ eq/g,羧基的浓度为 $4.5 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ eq/g。

[0031] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,前述共聚物(B)为具有源自马来酸酐的基团的、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物或乙烯/1-己烯共聚物。

[0032] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其实质不含二氧化硅。

[0033] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物,其中,针对在将挤出机料筒区域分成三部分时的料筒温度为190°C、230°C和250°C、接合器温度为250°C、模头温度为250°C、螺杆转速为25rpm且牵引速度为3.0m/min的条件下将聚酰胺树脂组合物挤出成型为40μm厚而得到的未拉伸薄膜,凝胶测定中的50~99μm的凝胶数为100个以下/0.04m²。

[0034] [10]一种聚酰胺薄膜,其包含[1]~[9]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物。

[0035] [11]一种包含三层的层叠薄膜,其依次层叠有包含[1]~[9]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物的层、粘接层、聚烯烃层。

[0036] [12]一种包含五层的层叠薄膜,其中,在包含[1]~[9]中任一项所述的聚酰胺树脂组合物的层的两面分别依次层叠有粘接层、聚烯烃层。

[0037] [13]根据[11]或[12]所述的层叠薄膜,其中,前述包含聚酰胺树脂组合物的层为经双轴拉伸的层。

[0038] [14]根据[11]~[13]中任一项所述的层叠薄膜,其用于食品包装。

[0039] [15]一种粒料混合物,其包含第一粒料和第二粒料,所述第一粒料包含第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的α-烯烃共聚物(B),所述第二粒料包含第二脂肪族聚酰胺树脂(A2),

[0040] 在第一粒料100质量%中,包含第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)60~90质量%、具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的α-烯烃共聚物(B)10~40质量%、以及其它成分(C)0~5质量%,按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的第一粒料的MFR为1~40g/10分钟,

[0041] 针对第二脂肪族聚酰胺树脂(A2),按照JIS K 6920,使聚酰胺树脂1g溶解于96%硫酸100ml,在25°C下测得的相对粘度为2.5~5.0,熔点为150~260°C,并且,按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR为1~20g/10分钟,

[0042] 在脂肪族聚酰胺树脂(A1)和脂肪族聚酰胺树脂(A2)中,亚甲基数相对于酰胺基数之比分别为3以上且11以下,前述共聚物(B)的熔点为70~120°C,

[0043] 在将粒料混合物进行熔融混炼后的混炼物100质量%中,包含第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的合计70~95质量%、具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的α-烯烃共聚物(B)5~30质量%、以及其它成分(C)0~5质量%,

[0044] 将前述混炼物的基于GPC测定的数均分子量和重均分子量分别设为Mn和Mw时,Mn为25,000~46,000,Mw/Mn为1.5~3.0。

[0045] [16]在[15]所述的粒料混合物的制造中用于与前述第二粒料混合使用的所述第一粒料。

[0046] [17]在[15]所述的粒料混合物的制造中用于与前述第一粒料混合使用的所述第二粒料。

[0047] 发明的效果

[0048] 根据本发明,可提供聚酰胺树脂组合物、以及使用其得到的薄膜和薄膜层叠体,所

述聚酰胺树脂组合物能提供不存在由薄膜凝胶引起的外观恶化,透明性、穿刺强度和耐针孔性优异的薄膜,且能够进行材料再利用。进而,可提供适合用于制造前述聚酰胺树脂组合物、薄膜和薄膜层叠体的粒料混合物。

具体实施方式

[0049] 本说明书中,关于组合物中的各成分的含量,在组合物中存在多种属于各成分的物质时,只要没有特别记载,就意味着该多种物质的总量。本说明书中,聚酰胺树脂组合物这一术语是指至少包含聚酰胺树脂的组合物,包括粒料状、片(sheet)状、股线状、小片(chip)状、通过各种方法而成型出的成型品等所有形态的物质。粒料这一术语是指聚酰胺树脂组合物能够呈现的形态之一。以下,针对本发明所述的聚酰胺树脂组合物和粒料进行详细说明。

[0050] 本发明的聚酰胺树脂组合物中,相对于聚酰胺树脂组合物100质量%,包含70~95质量%的脂肪族聚酰胺树脂(A)、5~30质量%的具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)、以及0~5质量%的其它成分(C),前述脂肪族聚酰胺树脂(A)中,亚甲基数相对于酰胺基数之比为3以上且11以下,将聚酰胺树脂组合物的基于GPC测定的数均分子量和重均分子量分别设为Mn和Mw时,Mn为25,000~46,000,Mw/Mn为1.5~3.0。通过使用本发明的聚酰胺树脂组合物,从而能够得到不存在由薄膜凝胶引起的外观恶化且透明性、穿刺强度和耐针孔性优异的薄膜,且能够进行薄膜废弃物的材料再利用。

[0051] 本发明中,材料再利用是指将废弃物作为制品原料来进行再利用。具体而言,针对含有包含聚酰胺树脂组合物的层的层叠薄膜、尤其是至少含有包含聚酰胺树脂组合物的层和包含聚烯烃的层的层叠薄膜,是指:对该废弃物进行裁切、粉碎等加工处理后,进行熔融混炼而制成粒料等形态,作为新的塑料制品的原料而进行再利用。

[0052] [聚酰胺树脂组合物]

[0053] <脂肪族聚酰胺树脂(A)>

[0054] 脂肪族聚酰胺树脂(A)在结构重复单元中包含脂肪族基,在主链中具有酰胺键(-CONH-)。

[0055] 作为脂肪族聚酰胺树脂(A),可列举出脂肪族均聚聚酰胺和脂肪族共聚聚酰胺,它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0056] (脂肪族均聚聚酰胺)

[0057] 脂肪族均聚聚酰胺为包含源自脂肪族单体的1种结构单元的聚酰胺树脂。脂肪族均聚聚酰胺可以由1种内酰胺和作为该内酰胺的水解物的氨基酸中的至少一者形成,也可以由1种二胺与1种二羧酸的组合形成。此处,关于二胺与二羧酸的组合,将1种二胺与1种二羧酸的组合视作1种单体。从提高弹性模量的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)优选为脂肪族均聚聚酰胺。

[0058] 作为内酰胺,可列举出例如 ϵ -己内酰胺、庚内酰胺、十一内酰胺、十二内酰胺(ω -月桂内酰胺)、 α -吡咯烷酮和 α -哌啶酮。这些之中,从聚合生产率的观点出发,优选为选自由 ϵ -己内酰胺、十一内酰胺和十二内酰胺组成的组中的1种。

[0059] 另外,作为氨基酸,可列举出 ϵ -氨基己酸、7-氨基庚酸、9-氨基壬酸、11-氨基十一烷酸和12-氨基十二烷酸。

[0060] 作为二胺,可列举出例如乙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、十一亚甲基二胺、十二亚甲基二胺、十三烷二胺、十四烷二胺、十五烷二胺、十六烷二胺、十七烷二胺、十八烷二胺、十九烷二胺、二十烷二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、2,2,4/2,4,4-三甲基六亚甲基二胺等脂肪族二胺。

[0061] 作为二羧酸,可列举出例如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、十六烷二酸、十八烷二酸、二十烷二酸等脂肪族二羧酸。

[0062] 作为脂肪族均聚聚酰胺,具体而言,可列举出聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺7、聚酰胺9、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺26、聚酰胺44、聚酰胺45、聚酰胺46、聚酰胺48、聚酰胺49、聚酰胺54、聚酰胺55、聚酰胺56、聚酰胺66、聚酰胺410、聚酰胺412、聚酰胺58、聚酰胺59、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺64、聚酰胺65、聚酰胺68、聚酰胺69、聚酰胺610、聚酰胺611、聚酰胺612、聚酰胺96、聚酰胺98、聚酰胺99、聚酰胺105、聚酰胺616、聚酰胺618、聚酰胺910、聚酰胺912、聚酰胺106、聚酰胺108、聚酰胺109、聚酰胺1010、聚酰胺1012、聚酰胺125、聚酰胺126、聚酰胺129、聚酰胺1210、聚酰胺1212、聚酰胺122。这些脂肪族均聚聚酰胺可以分别单独使用或者以2种以上的混合物的形式使用。这些之中,从获取容易度、经济性、所得成型体的机械物性和耐热性的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)优选为选自自由聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺46、聚酰胺410、聚酰胺56、聚酰胺66、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺1010和聚酰胺1012组成的组中的至少1种,更优选为选自自由聚酰胺6和聚酰胺66组成的组中的至少1种。

[0063] (脂肪族共聚聚酰胺)

[0064] 脂肪族共聚聚酰胺为包含源自脂肪族单体的2种以上的结构单元的聚酰胺树脂。脂肪族共聚聚酰胺的结构单元源自选自自由二胺与二羧酸的组合、内酰胺和氨基酸组成的组中的单体。此处,关于二胺与二羧酸的组合,将1种二胺与1种二羧酸的组合视作1种单体。

[0065] 作为二胺,可列举出与作为脂肪族均聚聚酰胺的原料而例示出的二胺相同的二胺。

[0066] 作为二羧酸,可列举出与作为脂肪族均聚聚酰胺的原料而例示出的二羧酸相同的二羧酸。

[0067] 作为内酰胺,可列举出与作为脂肪族均聚聚酰胺的原料而例示出的内酰胺相同的内酰胺。另外,作为氨基酸,可列举出与作为脂肪族均聚聚酰胺的原料而例示出的氨基酸相同的氨基酸。

[0068] 这些二胺、二羧酸、内酰胺和氨基酸可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0069] 作为脂肪族共聚聚酰胺,具体而言,可列举出将形成作为脂肪族均聚聚酰胺而例示出的聚酰胺的单体组合2种以上而得到的共聚物,更具体而言,可列举出聚酰胺4/6、聚酰胺6/66、聚酰胺6/69、聚酰胺6/610、聚酰胺6/611、聚酰胺6/612、聚酰胺6/10、聚酰胺6/11、聚酰胺6/12、聚酰胺6/66/12、聚酰胺6/66/610、聚酰胺6/66/612、聚酰胺6/610/12和聚酰胺6/612/12的脂肪族共聚聚酰胺。这些脂肪族共聚聚酰胺可以分别单独使用或者以2种以上的混合物的形式使用。

[0070] 作为脂肪族共聚聚酰胺,优选为聚酰胺6/66、聚酰胺6/12、聚酰胺6/66/12、聚酰胺

6/610/12、聚酰胺6/612/12和它们的混合物,更优选为聚酰胺6/12和/或聚酰胺6/66/12、以及它们的混合物。

[0071] 这些脂肪族共聚聚酰胺优选包含50质量%以上的碳原子数为6的结构单元,更优选包含70重量%以上,进一步优选包含75质量%以上。

[0072] 作为脂肪族聚酰胺树脂(A)的制造装置,可列举出间歇式反应釜、单槽式~多槽式的连续反应装置、管状连续反应装置、单螺杆型混炼挤出机、双螺杆型混炼挤出机等混炼反应挤出机等公知的聚酰胺制造装置。作为聚合方法,可使用熔融聚合、溶液聚合、固相聚合等公知方法,反复进行常压、减压、加压操作等来进行聚合。这些聚合方法可以单独使用或者适当组合使用。

[0073] (亚甲基数相对于酰胺基数之比)

[0074] 脂肪族聚酰胺树脂(A)中,亚甲基数($[\text{CH}_2]$)相对于酰胺基数($[\text{NHC}=\text{O}]$)之比 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ (以下有时将亚甲基数相对于酰胺基数之比称为 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$)为3以上且11以下。通过将 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ 设为上述范围,从而能够使成型加工性、所得成型体的机械物性和耐热性良好。 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ 优选为3以上且9以下,更优选为4~8,进一步优选为4~7。

[0075] 作为亚甲基数相对于酰胺基数之比 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ 为3以上且11以下的脂肪族均聚聚酰胺,可列举出例如聚酰胺4:3.0、聚酰胺6:5.0、聚酰胺7:6.0、聚酰胺9:8.0、聚酰胺10:9.0、聚酰胺11:10.0、聚酰胺12:11.0、聚酰胺26:3.0、聚酰胺44:3.0、聚酰胺45:3.5、聚酰胺46:4.0、聚酰胺48:5.0、聚酰胺49:5.5、聚酰胺410:6.0、聚酰胺412:7.0、聚酰胺54:3.5、聚酰胺55:4.0、聚酰胺56:4.5、聚酰胺58:5.5、聚酰胺59:6.0、聚酰胺510:6.5、聚酰胺512:7.5、聚酰胺64:4.0、聚酰胺65:4.5、聚酰胺66:5.0、聚酰胺68:6.0、聚酰胺69:6.5、聚酰胺610:7.0、聚酰胺611:7.5、聚酰胺612:8.0、聚酰胺616:10.0、聚酰胺618:11.0、聚酰胺96:6.5、聚酰胺98:7.5、聚酰胺99:8.0、聚酰胺910:8.5、聚酰胺912:9.5、聚酰胺105:6.5、聚酰胺106:7.0、聚酰胺108:8.0、聚酰胺109:8.5、聚酰胺1010:9.0、聚酰胺1012:10.0、聚酰胺125:7.5、聚酰胺126:8.0、聚酰胺129:9.5、聚酰胺1210:10.0和聚酰胺1212:11.0。另外,作为亚甲基数相对于酰胺基数之比 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ 为3以上且11以下的脂肪族共聚聚酰胺,可列举出使用多种形成前述脂肪族均聚聚酰胺的原料单体得到的共聚物。它们可以使用1种或2种以上。

[0076] 脂肪族聚酰胺树脂(A)为共聚物时,其亚甲基数相对于酰胺基数之比 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ 可如下求出:将构成共聚物的重复单元的单体的均聚物中的亚甲基数相对于酰胺基数之比 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ 乘以该结构重复单元的摩尔分数而得到数值,针对所有结构重复单元将上述数值进行加合来求出。

[0077] 脂肪族聚酰胺树脂(A)为2种以上的脂肪族聚酰胺树脂的混合物时,其亚甲基数相对于酰胺基数之比 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ 可如下求出:将各脂肪族聚酰胺树脂中的亚甲基数相对于酰胺基数之比 $[\text{CH}_2]/[\text{NHC}=\text{O}]$ 乘以用摩尔比表示的混合比例而得到数值,针对所有脂肪族聚酰胺树脂将上述数值进行加合来求出。

[0078] 从减少制成薄膜时的薄膜凝胶、提高透明性、穿刺强度和耐针孔性的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)优选为选自自由聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺46、聚酰胺410、聚酰胺56、聚酰胺66、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺1010、聚酰胺1012、聚酰胺6/66、聚酰胺6/12和聚酰胺6/66/12组成的组中的至少1种,更优选为选自

由聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺46、聚酰胺410、聚酰胺56、聚酰胺66、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺1010和聚酰胺1012组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由聚酰胺6和聚酰胺66组成的组中的至少1种,特别优选为聚酰胺6。

[0079] (脂肪族聚酰胺树脂(A)的物性)

[0080] 从成型加工性的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对粘度优选为2.0~5.0、更优选为2.0~4.5、进一步优选为2.1~3.5。通过将脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对粘度设为上述范围,从而容易确保薄膜的成型性和所得薄膜的机械强度。

[0081] 脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对粘度是按照JIS K 6920,使聚酰胺树脂(A)1g溶解于96%硫酸100ml,并在25°C下测得的值。脂肪族聚酰胺树脂(A)为2种以上的组合时,优选通过上述方法来测定相对粘度,但在各种聚酰胺树脂的相对粘度及其混合比已知的情况下,也可以将各相对粘度乘以其混合比而得到的值相加,算出平均值,将该平均值作为脂肪族聚酰胺树脂(A)的相对粘度。

[0082] 从减少薄膜凝胶的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)的末端氨基浓度优选为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $2.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $2.8 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-5}$ eq/g。末端氨基浓度可以以每1g聚合物中的氨基的当量来表示,可以将聚酰胺树脂溶解于苯酚/甲醇混合溶液,并利用1/50N的盐酸进行滴定来测定。

[0083] 脂肪族聚酰胺树脂(A)包含末端氨基浓度不同的2种以上的聚酰胺树脂成分时,前述聚酰胺树脂中的末端氨基浓度优选通过上述中和滴定来测定,但在各聚酰胺树脂成分的末端氨基浓度及其混合比已知的情况下,也可以将各末端氨基浓度乘以其混合比而得到的值相加,算出平均值,将该平均值设为前述聚酰胺树脂的末端氨基浓度。

[0084] 从减少薄膜凝胶的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)的末端羧基浓度优选为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $2.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $2.8 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-5}$ eq/g。末端羧基浓度可以以每1g聚合物中的羧基的当量来表示,可以将聚酰胺树脂溶解于苯醇,并利用1/20N的氢氧化钠溶液进行滴定来测定。

[0085] 脂肪族聚酰胺树脂(A)包含末端羧基浓度不同的2种以上的聚酰胺树脂成分时,前述聚酰胺树脂中的末端羧基浓度优选通过上述中和滴定来测定,但在各聚酰胺树脂成分的末端羧基浓度及其混合比已知的情况下,也可以将各末端羧基浓度乘以其混合比而得到的值相加,算出平均值,将该平均值作为前述聚酰胺树脂的末端羧基浓度。

[0086] 从减少薄膜凝胶的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)的末端羧基与末端氨基的浓度差优选为 $-3.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $-2.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $-1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ eq/g。

[0087] 从机械物性的观点出发,优选的是:脂肪族聚酰胺树脂(A)的基于GPC测定的数均分子量Mn为25,000~65,000,重均分子量Mw与Mn之比:Mw/Mn为1.0~4.0。数均分子量Mn更优选为30,000~65,000、进一步优选为33,000~63,000、更进一步优选为35,000~60,000。数均分子量Mn也可以为25,000~60,000。另外,Mw/Mn更优选为1.0~3.0、进一步优选为1.0~2.5。Mn和Mw的值是基于凝胶渗透色谱(GPC)的测定值。

[0088] 从成型加工性的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)的熔点优选为150~260°C、更优选为160~250°C、进一步优选为180~240°C。熔点是指:在空气气氛下将脂肪族聚酰胺树脂(A)升温至280°C,在该温度下保持5分钟,其后,以20°C/分钟的降温速度将温度降低至0°C,

接着,以20°C/分钟的速度从0°C升温至280°C时的DSC曲线中的溶解峰温度。

[0089] 从成型加工性的观点出发,脂肪族聚酰胺树脂(A)的按照ASTM D1238在230°C和载荷2.16kg下测得的熔体流动速率(MFR)优选为1~100g/10分钟、更优选为2~90g/10分钟、进一步优选为3~80g/10分钟。

[0090] (脂肪族聚酰胺树脂(A)的含量)

[0091] 脂肪族聚酰胺树脂(A)的含量在聚酰胺树脂组合物100质量%中为70~95质量%。通过将脂肪族聚酰胺树脂(A)的含量设为上述范围,从而脂肪族聚酰胺树脂(A)与具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)显示出良好的相容性,聚酰胺树脂组合物的熔融稳定性和薄膜的成型性提高。进而,能够抑制由聚酰胺树脂组合物成型出的聚酰胺薄膜的薄膜凝胶所引起的外观恶化,能够维持该薄膜的透明性和良好的耐针孔性。进而,该薄膜的废弃物的材料再利用性也提高。脂肪族聚酰胺树脂(A)的含量在聚酰胺树脂组合物100质量%中优选为75~95质量%、更优选为80~90质量%。

[0092] <具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)(以下也称为共聚物(B))>

[0093] 聚酰胺树脂组合物包含具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B)。通过含有共聚物(B),从而能够提高由聚酰胺树脂组合物成型出的薄膜在低温环境下的耐针孔性。另外,共聚物(B)通过具有官能团,从而作为聚酰胺与聚烯烃的相容化剂而发挥功能。因此,针对至少含有包含聚酰胺树脂组合物的层和包含聚烯烃的层的层叠薄膜,在对该薄膜的废弃物进行材料再利用时,两层的相容性提高,再生出的塑料原料的均质性提高。共聚物(B)可以为1种或2种以上的组合。

[0094] 作为共聚物(B)的官能团,可列举出羧基(任选形成盐)、酸酐基、羧酸酯基、羧酸酰亚胺基、羧酸酰胺基、环氧基等。可以认为脂肪族聚酰胺树脂(A)的氨基与这些官能团的至少一部分发生反应。其中,从聚酰胺与聚烯烃的相容性的观点出发,优选为选自由羧基、羧酸酯基和酸酐基组成的组中的至少1种,更优选为酸酐基。

[0095] 作为向乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物中导入官能团的方法,可列举出:(i)在共聚物的聚合时,将具有官能团的可共聚单体进行共聚的方法;(ii)利用聚合引发剂、链转移剂等,向乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物的分子链或分子末端导入官能团的方法;(iii)使具有前述官能团和可接枝化官能团的化合物接枝于乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物的方法等。这些导入方法可以单独使用或适当组合来使用。其中,从抑制由聚酰胺树脂组合物成型出的薄膜的薄膜凝胶所引起的外观恶化、维持该薄膜的透明性和良好的耐针孔性的观点出发,共聚物(B)优选通过方法(ii)或(iii)来制造。

[0096] 作为这些具有官能团的可共聚单体、具有前述官能团和可接枝化官能团的化合物等的例子,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、巴豆酸、中康酸、柠康酸、戊烯二酸、顺式-4-环己烯-1,2-二羧酸、endo-双环-[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸和这些羧酸的金属盐、马来酸单甲酯、衣康酸单甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸氨基乙酯、马来酸二甲酯、衣康酸二甲酯、马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、endo-双环-[2.2.1]-5-庚烯-2,3-二羧酸酐、马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水

甘油酯、乙基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸缩水甘油酯、柠康酸缩水甘油酯等。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。这些之中,优选为马来酸酐、衣康酸酐或柠康酸酐,进一步优选为马来酸酐或衣康酸酐,特别优选为马来酸酐。

[0097] 从聚酰胺与聚烯烃的相容性以及减少薄膜凝胶的观点出发,共聚物(B)中的官能团浓度优选为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 60 \times 10^{-5} \text{eq/g}$ 、更优选为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 40 \times 10^{-5} \text{eq/g}$ 、进一步优选为 $3.0 \times 10^{-5} \sim 30 \times 10^{-5} \text{eq/g}$ 。关于共聚物(B)的官能团浓度,在官能团为羧基、酸酐基或羧酸酯基的情况下,可以以每1g聚合物中的羧基当量来表示,采用使用二甲苯等溶剂而制备的试样溶液,将酚酞等作为指示剂,通过基于0.1当量的KOH乙醇溶液的中和滴定进行测定。

[0098] 共聚物(B)为通过上述方法(ii)或(iii)得到的具有源自马来酸酐的基团的共聚物时,马来酸酐改性率(源自马来酸酐的基团的含量(质量%))优选为0.1质量%~3质量%、更优选为0.3质量%~2质量%、特别优选为0.5质量%~1.5质量%。通过将马来酸酐改性率设为上述范围,从而能够提高聚酰胺与聚烯烃的相容性,能够减少薄膜凝胶。作为马来酸酐改性率的测定方法,可列举出:将通过上述中和滴定而得到的羧基当量转换成马来酸酐改性率的方法;由通过FT-IR并根据归属于羰基的波数 1780cm^{-1} 的峰强度另行制作的标准曲线来进行测定的方法等。

[0099] 共聚物(B)为乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃系共聚物。从抑制由聚酰胺树脂组合物成型出的薄膜的薄膜凝胶所引起的外观恶化、维持该薄膜的透明性和良好的耐针孔性的观点出发,共聚物(B)优选不含具有官能团的共聚单体作为共聚成分。

[0100] α -烯烃的碳原子数为3~8,优选为3~7,更优选为4~6。作为碳原子数3~8的 α -烯烃的具体例,可列举出1-丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯等。它们可以单独使用1种或组合使用2种以上。其中,从成型加工性的观点出发,优选为1-丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和1-辛烯,更优选为1-丙烯、1-丁烯和1-己烯,特别优选为1-己烯。

[0101] 从聚酰胺与聚烯烃的相容性的观点出发,在共聚物(B)中,构成共聚物的乙烯单体和碳原子数为3~8的 α -烯烃单体的合计100摩尔%中的碳原子数为3~8的 α -烯烃单体的比例优选为1~99摩尔%、更优选为5~95摩尔%、进一步优选为10~90摩尔%。

[0102] 共聚物(B)的分子结构可以为直链状,也可以为具有长链侧链或短链侧链的支链状。共聚物(B)可以在不损害本发明效果的范围内共聚有1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,4-辛二烯、1,5-辛二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、2-甲基-1,5-己二烯、6-甲基-1,5-庚二烯、7-甲基-1,6-辛二烯、4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯、4,8-二甲基-1,4,8-癸三烯(DMDT)、二环戊二烯、环己二烯、环辛二烯、5-乙烯基降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、5-亚甲基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、6-氯甲基-5-异丙烯基-2-降冰片烯、2,3-二亚异丙基-5-降冰片烯、2-亚乙基-3-亚异丙基-5-降冰片烯、2-丙烯基-2,5-降冰片二烯等非共轭二烯、非共轭三烯等多烯。它们可以使用1种或2种以上。

[0103] 其中,从聚酰胺与聚烯烃的相容性的观点出发,共聚物(B)优选为具有源自自由马来酸酐和衣康酸酐组成的组中的至少1种酸酐的基团的、乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物,更优选为具有源自马来酸酐的基团的、乙烯/丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物或乙烯/1-辛烯共聚物,进一步优选为具有源自马来酸酐的基团的、乙烯/

丙烯共聚物、乙烯/1-丁烯共聚物或乙烯/1-己烯共聚物,更进一步优选为具有源自马来酸酐的基团的、乙烯/1-丁烯共聚物或乙烯/1-己烯共聚物,特别优选为具有源自马来酸酐的基团的乙烯/1-己烯共聚物。

[0104] 从成型加工性的观点出发,共聚物(B)的熔点优选为70~120°C、更优选为75~120°C、进一步优选为80~115°C。熔点是指:在空气气氛下,将共聚物(B)升温至280°C,在该温度下保持5分钟,其后,以20°C/分钟的降温速度将温度降低至0°C,接着,以20°C/分钟的速度从0°C升温至280°C时的DSC曲线中的熔解峰温度。

[0105] 从减少薄膜凝胶的观点出发,共聚物(B)的按照ASTM D1238、在230°C和载荷2.16kg下测得的熔体流动速率(MFR)优选为1~100g/10分钟、更优选为3~90g/10分钟、进一步优选为5~70g/10分钟。

[0106] (共聚物(B)的含量)

[0107] 共聚物(B)的含量在聚酰胺树脂组合物100质量%中为5~30质量%。通过将共聚物(B)的含量设为上述范围,从而脂肪族聚酰胺树脂(A)与共聚物(B)显示出良好的相容性,聚酰胺树脂组合物的熔融稳定性和薄膜的成型性提高。进而,能够抑制由聚酰胺树脂组合物成型出的聚酰胺薄膜的薄膜凝胶所引起的外观恶化,能够维持该薄膜的透明性,能够提高低温环境下的耐针孔性。进而,针对至少含有包含聚酰胺树脂组合物的层和包含聚烯烃的层的层叠薄膜,在对该薄膜的废弃物进行材料再利用时,两层的相容性提高,再生出的塑料原料的均质性提高。共聚物(B)的含量在聚酰胺树脂组合物100质量%中优选为5~25质量%、更优选为5~20质量%、进一步优选为7~15质量%。共聚物(B)的含量也可以为10~20质量%。

[0108] 若聚酰胺树脂组合物100质量%中的共聚物(B)的含量小于5质量%,则成型出的薄膜在低温环境下的耐针孔性不会改善,另外,材料再利用性也会恶化。若前述含量超过30质量%,则聚酰胺树脂组合物中的共聚物(B)的分散性恶化,薄膜凝胶增加,薄膜的外观恶化。

[0109] <其它成分(C)>

[0110] 聚酰胺树脂组合物可以包含除(A)和(B)成分之外的其它成分(C)。作为其它成分,可列举出例如除(A)成分之外的聚酰胺树脂、例如在主链或侧链具有脂环族基团或芳香族基团的聚酰胺树脂;除(B)成分之外的热塑性树脂;抗氧化剂、抗粘连剂、润滑剂、成核剂、增塑剂、发泡剂、稳定剂、紫外线吸收剂、耐候剂、防雾剂、着色剂等。其中,聚酰胺树脂组合物优选包含抗氧化剂和/或润滑剂。

[0111] 即便聚酰胺树脂组合物不含抗粘连剂,也能够得到适合于薄膜的抗粘连性。从经济性和透明性的观点出发,聚酰胺树脂组合物优选实质不含抗粘连剂,从透明性的观点出发,更优选实质不含二氧化硅。

[0112] 此处,“实质不含”是指聚酰胺树脂组合物100质量%中的抗粘连剂或二氧化硅的含有比例小于0.01质量%,优选小于0.005质量%,更优选小于0.001质量%。

[0113] 从进一步改善成型出的薄膜的处理性的观点出发,聚酰胺树脂组合物可以包含抗粘连剂。作为抗粘连剂,可列举出硅藻土、碳酸钙、长石类、石英类等矿物、合成二氧化硅、交联树脂珠等。抗粘连剂可以为1种或2种以上的组合。

[0114] 从进一步减少薄膜凝胶的产生量的观点出发,聚酰胺树脂组合物优选包含抗氧化

剂。抗氧化剂可列举出酚系化合物、磷系化合物、硫系化合物等有机系抗氧化剂；卤代金属系化合物等无机系抗氧化剂等。抗氧化剂可以为1种或2种以上的组合。

[0115] 从改善成型前的粒料彼此的平滑性、改善加工机与粒料的平滑性、改善成型出的薄膜彼此的平滑性等观点出发,聚酰胺树脂组合物优选包含润滑剂。作为润滑剂,可列举出聚亚烷基二醇的末端改性物、磷酸酯类或亚磷酸酯类、高级脂肪酸单酯类、高级脂肪酸或其金属盐、羧酸酰胺、低分子量聚乙烯、硅酸镁、取代亚苄基山梨糖醇类等化合物。它们可以为1种或2种以上的组合。

[0116] 其它成分(C)的含量在聚酰胺树脂组合物100质量%中为0~5质量%,更优选为0~3质量%,进一步优选为0~2质量%,更进一步优选为0~1质量%,特别优选为0.1~1质量%。

[0117] [聚酰胺树脂组合物的物性]

[0118] 聚酰胺树脂组合物的通过GPC测定得到的数均分子量Mn为25,000~46,000,重均分子量Mw与Mn之比:Mw/Mn为1.5~3.0。本发明人等发现:通过将聚酰胺树脂组合物的Mn和Mw/Mn设为上述范围,从而能够显著抑制由聚酰胺树脂组合物成型出的聚酰胺薄膜的薄膜凝胶的产生。数均分子量Mn更优选为35,000~46,000、进一步优选为36,000~45,500、更进一步优选为37,000~44,000。另外,Mw/Mn更优选为1.5~2.8、进一步优选为1.6~2.5。Mn和Mw的值是通过凝胶渗透色谱(GPC)得到的测定值。

[0119] 关于聚酰胺树脂组合物,根据在空气气氛下将该组合物升温至280°C,在该温度下保持5分钟,其后以20°C/分钟的降温速度将温度降低至0°C,接着以20°C/分钟的速度从0°C升温至280°C时的DSC曲线测得的第一溶解峰温度优选处于70~120°C的范围,第二溶解峰温度优选处于150~260°C的范围。通过具有这种溶解峰,从而能够提高成型体的强度。第一溶解峰温度相当于共聚物(B)的熔点,优选处于74~120°C的范围,更优选处于78~113°C的范围。另外,第二溶解峰温度相当于脂肪族聚酰胺树脂(A)的熔点,优选处于160~250°C的范围,更优选处于180~240°C的范围。

[0120] 聚酰胺树脂组合物中的氨基浓度优选为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 3.4 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $2.2 \times 10^{-5} \sim 3.2 \times 10^{-5}$ eq/g。通过将氨基浓度设为上述范围,从而能够减少薄膜凝胶。氨基浓度可以以每1g组合物中的氨基当量来表示,可以将组合物溶解于苯酚/甲醇混合溶液,并利用1/50N的盐酸进行滴定来测定。

[0121] 聚酰胺树脂组合物中的羧基浓度优选为 $4.5 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $4.5 \times 10^{-5} \sim 5.8 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $4.6 \times 10^{-5} \sim 5.6 \times 10^{-5}$ eq/g。通过将羧基浓度设为上述范围,从而能够提高与聚烯烃的相容性,能够提高材料再利用性。羧基浓度可以以每1g组合物中的羧基当量来表示,可以将组合物溶解于苄醇,并利用1/20N的氢氧化钠溶液进行滴定来测定。

[0122] 聚酰胺树脂组合物中的羧基与氨基的浓度差优选为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 4.0 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $1.2 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ eq/g。另外,聚酰胺树脂组合物中的羧基与氨基的浓度差也可以设为 $1.1 \times 10^{-5} \sim 3.8 \times 10^{-5}$ eq/g或 $1.4 \times 10^{-5} \sim 3.4 \times 10^{-5}$ eq/g。通过将羧基与氨基的浓度差设为上述范围,从而能够减少薄膜凝胶和提高与聚烯烃的相容性。

[0123] 从抑制由薄膜凝胶引起的外观恶化的观点出发,针对在挤出机料筒区域分成三

部分时的料筒温度为190°C、230°C和250°C、接合器温度为250°C、模头温度为250°C、螺杆转速为25rpm且牵引速度为3.0m/min的条件下将聚酰胺树脂组合物挤出成型为40μm厚而得到的未拉伸薄膜,凝胶测定中的50~99μm的凝胶数优选为100个以下/0.04m²、更优选为80个以下/0.04m²、进一步优选为70个以下/0.04m²。凝胶测定可使用例如鱼眼计数器(FUTEC公司制)来进行。

[0124] [聚酰胺树脂组合物的制造方法]

[0125] 聚酰胺树脂组合物的制造方法没有特别限定。作为聚酰胺树脂组合物的制造方法,可以应用例如以下的制造方法1和2。

[0126] (制造方法1)

[0127] 通过利用混炼机将脂肪族聚酰胺树脂(A)和共聚物(B)进行熔融混炼而得到聚酰胺树脂组合物。聚酰胺树脂组合物可以包含其它成分(C)。作为混炼机,可列举出单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里密炼机、捏合机、开炼辊等。可以使用例如下述任意方法:使用双螺杆挤出机,在配混全部原材料后,进行熔融混炼的方法;或者,在配混一部分原材料后,在熔融混炼中使用侧进料器来混合剩余原材料的方法等。在利用薄膜成型机等进行熔融并成型加工出薄膜时,从薄膜的制造稳定性和聚酰胺树脂组合物中的各成分的分散性的观点出发,聚酰胺树脂组合物优选预先加工成粒料形状。

[0128] (制造方法2)

[0129] 通过预先利用混炼机对第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和共聚物(B)进行熔融混炼而得到熔融混炼物(D)。另行准备第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)。可以向熔融混炼物(D)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)中分别配混其它成分(C)。

[0130] 熔融混炼物(D)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)可以在分别成型为粒料后,使用例如滚筒、搅拌器等,将这些粒料和根据需要的其它成分(C)以成为特定比例的方式进行均匀干混而得到粒料混合物。也可以利用混炼机将这些粒料混合物进行熔融混炼,从而得到聚酰胺树脂组合物。作为混炼机,可以使用制造方法1中例示出的混炼机。

[0131] 其中,优选通过利用单螺杆挤出机对这种粒料混合物进行熔融混炼来制造聚酰胺树脂组合物。通过使用将共聚物(B)与第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)预先进行熔融混炼而制造熔融混炼物(D)并加工成粒料后,将其与第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的粒料干混而得到的粒料混合物,从而进行熔融混炼而得到的聚酰胺树脂组合物中的共聚物(B)的分散性提高。可以认为共聚物(B)的分散性的提高有助于提高薄膜的成型性、提高薄膜在低温环境下的耐针孔性且减少薄膜凝胶。

[0132] 在脂肪族聚酰胺树脂(A1)和脂肪族聚酰胺树脂(A2)中,亚甲基数相对于酰胺基数之比分别为3以上且11以下。第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)可以使用前述脂肪族聚酰胺树脂(A)中记载的聚酰胺树脂。第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)可以相同也可以不同。第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)分别优选为脂肪族均聚聚酰胺。第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)更优选分别使用选自自由聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺7、聚酰胺9、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺26、聚酰胺44、聚酰胺45、聚酰胺46、聚酰胺48、聚酰胺49、聚酰胺410、聚酰胺412、聚酰胺54、聚酰胺55、聚酰胺56、聚酰胺58、聚酰胺59、聚酰胺66、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺64、聚酰胺65、聚酰胺68、聚酰胺69、聚酰胺610、聚酰胺611、聚酰胺

612、聚酰胺96、聚酰胺98、聚酰胺99、聚酰胺105、聚酰胺616、聚酰胺618、聚酰胺910、聚酰胺912、聚酰胺106、聚酰胺108、聚酰胺109、聚酰胺1010、聚酰胺1012、聚酰胺125、聚酰胺126、聚酰胺129、聚酰胺1210、聚酰胺1212、聚酰胺122、聚酰胺4/6、聚酰胺6/66、聚酰胺6/69、聚酰胺6/610、聚酰胺6/611、聚酰胺6/612、聚酰胺6/10、聚酰胺6/11、聚酰胺6/12、聚酰胺6/66/12、聚酰胺6/66/610、聚酰胺6/66/612、聚酰胺6/610/12和聚酰胺6/612/12组成的组中的至少1种,进一步优选使用选自聚酰胺4、聚酰胺6、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺46、聚酰胺410、聚酰胺56、聚酰胺66、聚酰胺510、聚酰胺512、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺1010和聚酰胺1012组成的组中的至少1种,更进一步优选使用选自聚酰胺6和聚酰胺66组成的组中的至少1种,特别优选为聚酰胺6。另外,第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)也可以使用聚酰胺6/66。第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)可以分别为1种或2种以上的组合。

[0133] [粒料混合物]

[0134] 通过上述制造方法2来制造聚酰胺树脂组合物时,优选使用包含第一粒料和第二粒料的粒料混合物,所述第一粒料包含第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯炔共聚物(B)(以下也称为共聚物(B)),所述第二粒料包含第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)。需要说明的是,第二粒料不是第一粒料。即,构成第一粒料和第二粒料的聚酰胺树脂组合物彼此不同。关于第二粒料,在第二粒料100质量%中,可以包含小于1.0质量%的共聚物(B),优选不含共聚物(B)。第一粒料和第二粒料可以分别为1种或2种以上的组合。

[0135] 前述第一粒料和第二粒料可以分别包含抗氧化剂、润滑剂等其它成分(C)。另外,粒料混合物中,除包含第一粒料和第二粒料之外,可以还包含抗氧化剂、润滑剂等其它成分(C)。

[0136] 第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)可以使用前述脂肪族聚酰胺树脂(A)中记载的聚酰胺树脂,优选的树脂种类也相同。第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)可以相同也可以不同。

[0137] (第一粒料)

[0138] 从制造第一粒料时的熔融混炼中的熔融稳定性的观点出发,第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)的含量在第一粒料100质量%中优选为60~90质量%。从减少薄膜凝胶的观点出发,第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)的含量在第一粒料100质量%中更优选为65质量%以上、进一步优选为70质量%以上。另外,从提高机械物性的观点出发,第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)的含量在第一粒料100质量%中更优选为88质量%以下、进一步优选为85质量%以下、特别优选为80质量%以下。

[0139] 关于共聚物(B),包括优选方式在内如上所述。从成型加工性的观点出发,共聚物(B)的熔点优选为70~120°C、更优选为75~120°C、进一步优选为80~115°C。熔点是指:在空气气氛下,将共聚物(B)升温至280°C,在该温度下保持5分钟,其后,以20°C/分钟的降温速度将温度降低至0°C,接着,以20°C/分钟的速度从0°C升温至280°C时的DSC曲线中的熔解峰温度。

[0140] 从耐针孔性和薄膜废弃物的材料再利用性的观点出发,共聚物(B)的含量在第一粒料100质量%中优选为10~40质量%。从耐针孔性和薄膜废弃物的材料再利用性的观点

出发,共聚物(B)的含量更优选为12质量%以上、进一步优选为15质量%以上、特别优选为20质量%以上。另外,从薄膜的透明性和薄膜凝胶的观点出发,共聚物(B)的含量在第一粒料100质量%中更优选为35质量%以下、进一步优选为32质量%以下。共聚物(B)的含量在第一粒料100质量%中也可以设为30质量%以下。

[0141] 从成型加工性的观点出发,其它成分(C)的含量在第一粒料100质量%中优选为0~5质量%。其它成分(C)的含量更优选为3质量%以下、进一步优选为1质量%以下。另外,其它成分(C)的含量在第一粒料100质量%中更优选为0.1质量%以上、进一步优选为0.2质量%以上。

[0142] 从薄膜成型性的观点出发,按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的第一粒料的MFR优选为1~40g/10分钟。第一粒料的MFR更优选为2g/10分钟以上、进一步优选为3g/10分钟以上、特别优选为4g/10分钟以上。另外,第一粒料的MFR更优选为35g/10分钟以下、进一步优选为30g/10分钟以下。

[0143] 从成型出的聚酰胺薄膜在低温环境下的耐针孔性的观点出发,第一粒料的含量在粒料混合物100质量%中优选为10质量%以上、更优选为15质量%以上、进一步优选为20质量%以上。另外,从聚酰胺树脂组合物中的各成分的分散性的观点出发,第一粒料的含量在粒料混合物100质量%中优选为97质量%以下、更优选为90质量%以下、进一步优选为80质量%以下、特别优选为70质量%以下。

[0144] (第二粒料)

[0145] 第二粒料包含第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)。第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的含量在第二粒料100质量%中优选为95~100质量%、更优选为97~100质量%、进一步优选为99~100质量%。

[0146] 关于第二粒料,在第二粒料100质量%中,可以包含小于1.0质量%的共聚物(B)。作为一个优选形态,第二粒料不含共聚物(B)。

[0147] 从成型加工性的观点出发,其它成分(C)的含量在第二粒料100质量%中优选为5质量%以下、更优选为0~3质量%、进一步优选为0~1质量%。第二粒料优选包含抗氧化剂和/或润滑剂作为其它成分(C)。

[0148] 针对第二脂肪族聚酰胺树脂(A2),按照JIS K 6920,使聚酰胺树脂1g溶解于96%硫酸100ml,在25°C下测得的相对粘度优选为2.5~5.0。通过将第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的相对粘度设为上述范围,从而能够提高薄膜成型加工性。第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的相对粘度更优选为2.8以上、进一步优选为2.9以上。第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的相对粘度更优选为4.5以下、进一步优选为4.1以下。

[0149] 第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)为2种以上的组合时,优选通过上述方法来测定相对粘度,在各聚酰胺树脂的相对粘度及其混合比已知的情况下,可以将各相对粘度乘以其混合比而得到的值相加,算出平均值,将该平均值设为第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的相对粘度。

[0150] 从成型加工性的观点出发,第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的熔点优选为150~260°C、更优选为160~250°C、进一步优选为180~240°C。熔点是指:在空气气氛下,将第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)升温至280°C,在该温度下保持5分钟,其后,以20°C/分钟的降温速度将温度降低至0°C,接着,以20°C/分钟的速度从0°C升温至280°C时的DSC曲线中的溶解峰温

度。

[0151] 从薄膜成型加工性的观点出发,按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的MFR优选为1~20g/10分钟、更优选为1~18g/10分钟、进一步优选为2~15g/10分钟。

[0152] 从减少薄膜凝胶的观点出发,第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的末端氨基浓度优选为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $2.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $2.8 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-5}$ eq/g。末端氨基浓度的测定方法如在脂肪族聚酰胺树脂(A)中所说明的那样。

[0153] 从减少薄膜凝胶的观点出发,第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的末端羧基浓度优选为 $2.0 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $2.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $2.8 \times 10^{-5} \sim 4.8 \times 10^{-5}$ eq/g。末端羧基浓度的测定方法如在脂肪族聚酰胺树脂(A)中所说明的那样。

[0154] 从减少薄膜凝胶的观点出发,第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的末端羧基与末端氨基的浓度差优选为 $-3.0 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ eq/g、更优选为 $-2.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ eq/g、进一步优选为 $-1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ eq/g。

[0155] 从提高机械物性的观点出发,第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的通过GPC测定得到的数均分子量Mn优选为25,000~65,000,重均分子量Mw与Mn之比:Mw/Mn优选为1.0~4.0。数均分子量Mn更优选为30,000~65,000、进一步优选为33,000~63,000、更进一步优选为35,000~60,000。数均分子量Mn也可以为25,000~60,000。另外,Mw/Mn更优选为1.0~3.0、进一步优选为1.0~2.5。Mn和Mw的值是通过凝胶渗透色谱(GPC)得到的测定值。

[0156] 从薄膜透明性的观点出发,第二粒料的含量在粒料混合物100质量%中优选为3质量%以上、更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上、特别优选为30质量%以上。另外,从耐针孔性的观点出发,第二粒料的含量在粒料混合物100质量%中优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下、进一步优选为80质量%以下。

[0157] (粒料混合物)

[0158] 第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的总含量在将粒料混合物进行熔融混炼后的混炼物100质量%中优选为70~95质量%、更优选为75~95质量%、进一步优选为80~90质量%。通过将第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和第二脂肪族聚酰胺树脂(A2)的总含量设为上述范围,从而脂肪族聚酰胺树脂(A)与共聚物(B)显示出良好的相容性,聚酰胺树脂组合物的熔融稳定性和薄膜的成型性提高。进而,能够抑制由聚酰胺树脂组合物成型出的聚酰胺薄膜的薄膜凝胶所引起的外观恶化,能够维持该薄膜的透明性和良好的耐针孔性。进而,该薄膜的废弃物的材料再利用性也会提高。

[0159] 共聚物(B)的含量在将粒料混合物进行熔融混炼后的混炼物100质量%中优选为5~30质量%、更优选为5~25质量%、进一步优选为5~20质量%、特别优选为10~20质量%。通过将共聚物(B)的含量设为上述范围,从而脂肪族聚酰胺树脂(A)与共聚物(B)显示出良好的相容性,聚酰胺树脂组合物的熔融稳定性和薄膜的成型性提高。进而,能够抑制由聚酰胺树脂组合物成型出的聚酰胺薄膜的薄膜凝胶所引起的外观恶化,能够维持该薄膜的透明性,能够提高低温环境下的耐针孔性。进而,针对至少含有包含聚酰胺树脂组合物的层和包含聚烯烃的层的层叠薄膜,在对该薄膜的废弃物进行材料再利用时,两层的相容性提高,再生出的塑料原料的均质性提高。

[0160] 从成型加工性的观点出发,其它成分(C)的含量在将粒料混合物进行熔融混炼后

的混炼物100质量%中优选为0~5质量%、更优选为0~3质量%、进一步优选为0~2质量%、更进一步优选为0~1质量%、特别优选为0.1~1质量%。

[0161] 从减少薄膜凝胶的观点出发,将粒料混合物进行熔融混炼而得到的混炼物的通过GPC测定得到的数均分子量Mn为25,000~46,000,重均分子量Mw与Mn之比:Mw/Mn为1.5~3.0。数均分子量Mn更优选为35,000~46,000、进一步优选为36,000~45,500、更进一步优选为37,000~44,000。另外,Mw/Mn更优选为1.5~2.8、进一步优选为1.6~2.5。Mn和Mw的值是通过凝胶渗透色谱(GPC)得到的测定值。

[0162] 通过将粒料混合物进行熔融混炼,从而能够得到聚酰胺树脂组合物。如此操作而得到的聚酰胺树脂组合物的第一熔解峰温度、第二熔解峰温度、氨基浓度、羧基浓度、羧基与氨基的浓度差、按照ASTM D1238在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR、以及进行挤出成型而得到的未拉伸薄膜的凝胶数的优选范围如上所述。

[0163] 本发明的另一方式是前述第一粒料,其用于在粒料混合物的制造中与前述第二粒料混合使用。本发明的再一方式是前述第二粒料,其用于在粒料混合物的制造中与前述第一粒料混合使用。

[0164] (粒料的制造)

[0165] 粒料可通过例如从挤出机等将聚酰胺树脂组合物挤出成股线状,并利用具有旋转刃的切割器对股线进行切割来获得。

[0166] 作为粒料的形状,可列举出球状、长条状、旋转椭圆体状、由精确的旋转椭圆体略微变形而成的形状、截面为圆形状或椭圆形状的柱状等。其中,作为粒料的形状,优选为球状、旋转椭圆体状、截面为圆形状或椭圆形状的柱状的粒料。

[0167] 粒料的截面为椭圆形状时,其长径优选为1~5mm,更优选为2~4mm,进一步优选为2.0~3.5mm。另外,粒料的截面为椭圆形状时,其短径优选为1~3mm,更优选为2~3mm。长径与短径之比(长径/短径)没有特别限定,优选为1~4。

[0168] 粒料的长径和短径可通过例如调整挤出机等的喷嘴直径,变更股线直径来控制。

[0169] 粒料的长度没有特别限定,优选为2~4mm,更优选为2.5~4.0mm以下。

[0170] [聚酰胺薄膜]

[0171] 聚酰胺薄膜包含聚酰胺树脂组合物。聚酰胺薄膜可以为未拉伸聚酰胺薄膜,也可以为对前述未拉伸聚酰胺薄膜进行拉伸而得到的拉伸聚酰胺薄膜。从机械强度的观点出发,优选为拉伸聚酰胺薄膜。

[0172] 作为制造聚酰胺薄膜的方法,没有特别限定,可以应用例如公知的制造方法。例如,通过使用挤出机将利用上述制造方法1而得到的聚酰胺树脂组合物进行熔融混炼,使用T模、衣架模等模头而挤出成薄膜状,流延在流延辊面上后,进行冷却,由此能够制造聚酰胺薄膜。

[0173] 另外,也可按照上述制造方法2,使用挤出机将熔融混炼物(D)或第一粒料、脂肪族聚酰胺树脂(A2)或第二粒料、以及任选的其它成分进行熔融混炼,并利用相同的方法来制造聚酰胺薄膜。进而,还可以使用挤出机等将前述粒料混合物进行熔融混炼,并利用相同的方法来制造聚酰胺薄膜。

[0174] 可以对所制造的聚酰胺薄膜进行拉伸处理而制成拉伸薄膜。在该情况下,可以对所制造的聚酰胺薄膜进行单轴拉伸而制成单轴拉伸薄膜,也可以进行双轴拉伸(同时双轴

拉伸或逐次双轴拉伸)而制成双轴拉伸薄膜。

[0175] 拉伸方法没有特别限定,可列举出基于加热辊的单轴拉伸、基于管法的同时双轴拉伸、基于加热辊和拉幅机的逐次双轴拉伸法。加热辊的温度没有特别限定,可以设为 35°C ~ 130°C 的范围,可根据聚酰胺薄膜的材质和目标拉伸倍率进行适当选择。关于拉伸倍率,有薄膜的挤出方向(MD)和薄膜的挤出方向的直角方向(TD)的拉伸倍率。薄膜的挤出方向的拉伸倍率没有特别限定,优选为2倍以上、更优选为2~6倍、特别优选为2.5~5倍。薄膜的挤出方向的直角方向的拉伸倍率没有特别限定,优选为2倍以上、更优选为2~6倍、特别优选为2.5~5倍。拉伸倍率可根据目的进行调整。

[0176] 薄膜的厚度没有特别限定,只要根据目的等进行适当选择即可。在单层的聚酰胺薄膜的情况下,关于薄膜的厚度,例如,在未拉伸薄膜的情况下,可以设为 $10\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$,在拉伸薄膜的情况下,可以设为 $5\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 。

[0177] 聚酰胺薄膜表现出优异的耐针孔特性。具体而言,耐针孔性可如下操作来评价:利用盖尔波·弗兰克思试验仪(Gelbo flex tester)(TESTER SANGYO公司制),按照MIL-B-131C,在 5°C 下对未拉伸聚酰胺薄膜进行1000次弯曲测试后,将该薄膜设置在记录纸上,然后涂布墨汁,计量在记录纸上记录的黑点个数,由此进行评价。计量出的黑点个数优选为100个以下/ 0.03m^2 、更优选为80个以下/ 0.03m^2 、进一步优选为70个以下/ 0.03m^2 。

[0178] 另外,聚酰胺薄膜表现出不存在由薄膜凝胶引起的外观恶化的特征。具体而言,薄膜凝胶数可使用FUTEC公司制的鱼眼计数器来评价。具体而言,针对在将挤出机料筒区域分成三部分时的料筒温度为 190°C 、 230°C 和 250°C 、接合器温度为 250°C 、模头温度为 250°C 、螺杆转速为25rpm且牵引速度为 $3.0\text{m}/\text{min}$ 的条件下,将聚酰胺树脂组合物挤出成型为 $40\mu\text{m}$ 厚而得到的未拉伸薄膜,使用前述鱼眼计数器,在线测定每 0.04m^2 的直径 $50\mu\text{m}$ 以上的薄膜凝胶的个数。如此操作而测得的 $50\sim 99\mu\text{m}$ 的凝胶数优选为100个以下/ 0.04m^2 、更优选为80个以下/ 0.04m^2 、进一步优选为70个以下/ 0.04m^2 。

[0179] 聚酰胺薄膜的雾度率优选为25%以下、更优选为15%以下、进一步优选为10%以下。此处,聚酰胺薄膜的雾度率按照ASTM D-1003进行测定。

[0180] 聚酰胺薄膜的光泽值优选为50%以上、更优选为80%以上、进一步优选为100%以上。此处,聚酰胺薄膜的光泽值按照ASTM D-523进行测定。

[0181] [层叠薄膜]

[0182] 层叠薄膜含有至少1层包含聚酰胺树脂组合物的层(也称为聚酰胺薄膜层)。层叠薄膜的制造方法可列举出包括在前述聚酰胺薄膜的单面或两面层叠其它层这一工序的方法。层叠方法没有特别限定,可列举出日本特开2011-225870号公报中记载的共挤出法、挤出层压法、干式层压法等,从经济性的观点出发,优选为共挤出法。可以对所制造的层叠薄膜进行拉伸处理而制成拉伸层叠薄膜。在该情况下,可以对所制造的层叠薄膜进行单轴拉伸而制成单轴拉伸薄膜层叠体,也可以进行双轴拉伸(同时双轴拉伸或逐次双轴拉伸)而制成双轴拉伸薄膜层叠体。拉伸方法和拉伸倍率如聚酰胺薄膜一项中记载的那样。

[0183] (吹胀薄膜成型)

[0184] 层叠薄膜可利用空冷吹胀成型法或水冷吹胀成型法等成型方法来制造。其中,空冷吹胀法的设备简单,且仅通过调整送风比就能够容易地变更薄膜宽度,因此作业性良好,能够以良好的生产率来制造薄膜。

[0185] 作为通过空冷吹胀成型而成型出薄膜的条件,没有特别限定,成型温度优选为所使用的原料树脂的熔点以上且低于300°C。成型温度例如可以设为230°C~260°C。另外,吹胀比是指泡最大直径相对于模头直径之比,吹胀比优选为1.1~3.0、更优选为1.2~2.5。牵引速度根据薄膜的厚度、宽度和挤出量来确定,可以在能够维持制膜稳定性的范围内进行调整,一般来说,优选为1~150m/分钟、更优选为5~100m/分钟。

[0186] (其它层)

[0187] 作为其它层,只要层叠薄膜表现出聚酰胺薄膜的效果就没有特别限定,可列举出例如聚烯烃层和粘接层。此处,粘接层出于提高本发明所述的聚酰胺薄膜层与聚烯烃层的密合性和成型性的目的来适当选择。需要说明的是,本发明所述的聚酰胺薄膜层不是聚烯烃层和粘接层。

[0188] 聚烯烃层和粘接层可以包含添加剂。作为添加剂,可以使用在其它成分(C)中例示出的物质。

[0189] 作为构成聚烯烃层的聚烯烃,可列举出低密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯/碳原子数为3以上的 α -烯烃共聚物、丙烯均聚物、丙烯/碳原子数为4以上的 α -烯烃共聚物等非极性聚烯烃;乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物等。其中,从食品包装用途的观点出发,优选为非极性聚烯烃和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物,其中,更优选为直链状低密度聚乙烯。若聚烯烃层为非极性聚烯烃的层,则存在层叠薄膜的水蒸气阻隔性进一步提高的倾向。若聚烯烃层为乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的层,则存在层叠薄膜的氧气透过性进一步降低的倾向。至少包含聚酰胺薄膜层和聚烯烃层的层叠薄膜不仅可适合地用于食品包装用途,该薄膜废弃物的材料再利用性也优异。

[0190] 粘接层由粘接性树脂或粘接剂构成。作为粘接性树脂,可列举出例如马来酸改性聚乙烯等接枝有选自不饱和羧酸及其衍生物中的至少一种单体的酸改性聚乙烯等酸改性聚烯烃树脂、离聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物等。作为粘接剂,可列举出例如溶剂系粘接剂、无溶剂系粘接剂等,除利用单组分使其粘接的粘接剂之外,还存在将两种组分进行混合而使其粘接的粘接剂。作为粘接剂,可列举出环氧系粘接剂、氨基甲酸酯系粘接剂等,优选为氨基甲酸酯系粘接剂。作为氨基甲酸酯系粘接剂,可列举出芳香族醚系、脂肪族酯系、芳香族酯系等的粘接剂。

[0191] (层构成)

[0192] 作为层叠薄膜的具体层构成,可列举出聚酰胺薄膜层与聚烯烃层的两层;聚酰胺薄膜层、粘接层和聚烯烃层的三层;由聚酰胺薄膜层和聚烯烃层、以及选自由聚酰胺薄膜层、粘接层和聚烯烃层组成的组中的1层以上的其它层构成的至少三层以上;由聚酰胺薄膜层、聚烯烃层和粘接层、以及选自由聚酰胺薄膜层、粘接层和聚烯烃层组成的组中的1层以上的其它层构成的至少四层以上等。其中,从食品包装用途的观点出发,优选为含有依次层叠有包含聚酰胺树脂组合物的层、粘接层、聚烯烃层而得到的至少3层的层叠薄膜;或者含有在包含聚酰胺树脂组合物的层的两面分别依次层叠有粘接层和聚烯烃层而得到的至少5层的层叠薄膜。另外,在层叠薄膜为未拉伸层叠薄膜且为深拉包装用薄膜的情况下,优选在内层具有聚烯烃层。此处,在层叠薄膜中,与外部气体接触的层为外层,与作为被包装物的食品接触的层为内层。另外,包含聚酰胺树脂组合物的层可以为经双轴拉伸的层。

[0193] (厚度)

[0194] 层叠薄膜的厚度没有特别限定,可根据用途进行选择。层叠薄膜中的聚酰胺薄膜的各层的厚度可以设为1~300 μm ,优选为2~100 μm ,更优选为5~80 μm 。聚烯烃层的各层的厚度可根据目的进行适当选择,例如优选为8~120 μm 的范围。粘接层的各层的厚度可根据目的进行选择,例如优选为1~100 μm 的范围。层叠薄膜的总膜厚没有特别限定,优选为5~500 μm ,更优选为20~300 μm ,特别优选为50~200 μm 。

[0195] [用途]

[0196] 聚酰胺树脂组合物和粒料混合物可以用作各种成型品的原料。包含聚酰胺树脂组合物的成型品可用于食品包装等包装用薄膜、汽车构件、计算机和相关设备、光学设备构件、电气/电子设备、信息/通信设备、精密设备、土木/建筑用品、医疗用品、家庭用品等广泛用途,适合于包装用薄膜,尤其对于食品包装用薄膜而言是有用的。

[0197] 聚酰胺薄膜和层叠薄膜不存在由薄膜凝胶引起的外观恶化,且低温环境下的耐针孔性优异。因此,聚酰胺薄膜和层叠薄膜可适合地用于物品的包装用途、尤其是食品包装用途。

[0198] 未拉伸聚酰胺薄膜和未拉伸层叠薄膜的深拉性优异,因此,可适合地用作食品包装用薄膜、尤其是食品的深拉包装用薄膜。将未拉伸聚酰胺薄膜用作深拉包装用薄膜时,在将薄膜进行深拉成型而得到的深拉包装用底材中收纳食品,并使用盖材进行包装。作为在深拉包装用底材中收纳的食品,可列举出例如火腿、奶酪等切片食品。盖材没有特别限定,可根据目的进行适当选择。

[0199] 拉伸聚酰胺薄膜和拉伸层叠薄膜的机械强度、阻氧性优异,因此,在用于填充、包装香肠(膏状物)等半流体状食品、加工肉、火腿等固体状食品等的食品包装用薄膜的用途中是有用的。

[0200] 尤其是,至少含有包含聚酰胺树脂组合物的层和聚烯烃层的层叠薄膜、以及依次层叠有包含聚酰胺树脂组合物的层、粘接层和聚烯烃层的层叠薄膜不仅可适合地用于食品包装用途,该薄膜废弃物的材料再利用性也优异,是有用的。

[0201] 实施例

[0202] 以下,通过实施例和比较例更详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例,可以在不变更其主旨的范围内适当变更来实施。

[0203] [各原料、第一粒料和第二粒料以及聚酰胺树脂组合物的物性测定]

[0204] 针对各原料、第一粒料和第二粒料以及聚酰胺树脂组合物,评价以下的物性。

[0205] 1. 相对粘度

[0206] 针对脂肪族聚酰胺树脂(A),按照JIS K 6920,使聚酰胺树脂1g溶解于96%硫酸100ml,测定25 $^{\circ}\text{C}$ 下的相对粘度。

[0207] 2. DSC测定

[0208] 针对各原料和聚酰胺树脂组合物,利用差示扫描量热计(DSC)进行测定。将样品在空气气氛下升温至280 $^{\circ}\text{C}$,在该温度下保持5分钟,其后,以20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的降温速度将温度降低至0 $^{\circ}\text{C}$,将此时的放热峰的峰顶温度设为结晶化温度。接着,将样品以20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的速度从0 $^{\circ}\text{C}$ 升温至280 $^{\circ}\text{C}$,将此时的吸热峰的峰顶温度设为溶解峰温度(熔点)。

[0209] 3. MFR(230 $^{\circ}\text{C}$ 和载荷2.16kg)

[0210] 针对各原料、第一粒料和第二粒料以及聚酰胺树脂组合物,按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg的条件下测定MFR。

[0211] 4. 氨基浓度

[0212] 针对脂肪族聚酰胺树脂(A),向带有活塞的锥形瓶中投入规定量的聚酰胺树脂,添加预先制备的溶剂:苯酚/甲醇(体积比为7/3)40mL后,利用磁力搅拌器进行搅拌溶解,指示剂使用百里酚蓝,用1/50N的盐酸进行滴定,求出末端氨基浓度(eq/g)。针对实施例5以及比较例4和8的未拉伸聚酰胺薄膜a也同样操作,求出氨基浓度(eq/g)。

[0213] 5. 羧基浓度

[0214] 针对脂肪族聚酰胺树脂(A),向三口茄型烧瓶中投入规定量的聚酰胺树脂,添加苯醇40mL后,在氮气气流下浸渍于设定至180°C的油浴中。利用安装于上部的搅拌电机进行搅拌溶解,指示剂使用酚酞,用1/20N的氢氧化钠溶液进行滴定,求出末端羧基浓度(eq/g)。针对实施例5以及比较例4和8的未拉伸聚酰胺薄膜a也同样操作,求出羧基浓度(eq/g)。

[0215] 6. 通过GPC测定得到的分子量

[0216] 使用东曹公司制的HLC-8320GPO,利用下述条件来进行GPC测定,按照PMMA换算来计算数均分子量Mn和重均分子量Mw。

[0217] 柱:TSKgel Super AW3000+TSKgel Super AW5000

[0218] 洗脱液:10mM CF₃CO₂Na/TFE

[0219] 检测器:RI

[0220] 温度:40°C

[0221] 流速:样品为0.3ml/min、对照为0.15ml/min

[0222] 试样浓度:约0.1wt/vol%

[0223] 注入量:20μl

[0224] [使用原料]

[0225] 实施例和比较例中使用的原料如下所示。

[0226] (1) 脂肪族聚酰胺树脂(A)

[0227] 聚酰胺树脂(A-1):UBE公司制、聚酰胺6(相对粘度:2.2;熔点:220°C;按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR:60.0g/10分钟;末端氨基浓度: 3.3×10^{-5} eq/g)

[0228] 聚酰胺树脂(A-2):UBE公司制、聚酰胺6(相对粘度:2.5;熔点:220°C;按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR:40.4g/10分钟;末端氨基浓度: 4.5×10^{-5} eq/g)

[0229] 聚酰胺树脂(A-3):UBE公司制、聚酰胺6(相对粘度:2.7;熔点:220°C;按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR:25.0g/10分钟;末端氨基浓度: 4.0×10^{-5} eq/g)

[0230] 聚酰胺树脂(A-4):UBE公司制、聚酰胺6(相对粘度:3.0;熔点:220°C;按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR:15.0g/10分钟;末端氨基浓度: 3.0×10^{-5} eq/g)

[0231] 聚酰胺树脂(A-5):UBE公司制、聚酰胺6(相对粘度:3.4;熔点:220°C;按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR:6.4g/10分钟;末端氨基浓度: 4.0×10^{-5} eq/g)

[0232] (2) 酸改性乙烯/ α -烯炔共聚物(B)

[0233] 马来酸酐改性乙烯/1-己烯共聚物(B-1):宇部丸善聚乙烯公司制、F3000(熔点:115°C;按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR:8.5g/10分钟;马来酸酐改性率:1质量%)

[0234] 马来酸酐改性乙烯/1-辛烯共聚物(B-2):Dow Inc.制、AFFINITY GA1000R(熔点:68°C;按照ASTM D1238,在230°C和载荷2.16kg下测得的MFR:660.0g/10分钟;马来酸酐改性率:1质量%)

[0235] 实施例1

[0236] 向作为第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)的聚酰胺树脂(A-1)40质量%中添加马来酸酐改性乙烯/1-己烯共聚物(B-1)10质量%,使用双螺杆混炼机ZSK32McPlus(Coperion公司制、螺杆直径为32mm),在双螺杆混炼机的料筒温度为230°C、螺杆转速为500rpm、喷出量为75kg/h的条件下进行熔融混炼,制作第一粒料。接着,使用聚酰胺树脂(A-5)作为第二脂肪族聚酰胺树脂(A2),制作第二粒料。最后,将第一粒料50质量%与第二粒料50质量%进行干混,得到粒料混合物。将实施例1的粒料混合物的配方示于表1。

[0237] 使用实施例1的粒料混合物,如下那样地制作未拉伸聚酰胺薄膜a、c和d以及双轴拉伸聚酰胺薄膜b。

[0238] 未拉伸聚酰胺薄膜a

[0239] 使用实施例1的粒料混合物,使用Plastics Technology Laboratories,Inc.制的40mm φ Ex的T模薄膜成型机,制作厚度为50μm的未拉伸聚酰胺薄膜a。

[0240] 双轴拉伸聚酰胺薄膜b

[0241] 使用实施例1的粒料混合物,使用Plastics Technology Laboratories,Inc.制的40mm φ Ex的T模薄膜成型机,制作厚度为100μm的未拉伸聚酰胺薄膜。在100°C的拉伸温度下,利用株式会社岩本制作所制的双轴拉伸机,将如此操作而得到的未拉伸聚酰胺薄膜拉伸至纵向3.0倍、横向3.0倍的合计9.0倍,制作厚度为15μm的双轴拉伸聚酰胺薄膜b。

[0242] 未拉伸聚酰胺薄膜c

[0243] 将实施例1的粒料混合物供给至具备T模的单螺杆挤出机(GM ENGINEERING公司制的25mm φ Ex的T模薄膜成型机)中,在将挤出机料筒区域分成三部分时的料筒温度为190°C、230°C和250°C、接合器温度为250°C、模头温度为250°C、螺杆转速为25rpm且牵引速度为3.0m/min的条件下,制作厚度为40μm的未拉伸聚酰胺薄膜c。

[0244] 未拉伸聚酰胺薄膜d

[0245] 将实施例1的粒料混合物供给至具备T模的单螺杆挤出机(Plastics Technology Laboratories,Inc.制的40mm φ Ex的T模薄膜成型机)中,制作厚度为30μm的未拉伸聚酰胺薄膜d。

[0246] 实施例2~7和比较例1~7

[0247] 如表1那样地变更各成分的种类和比例,除此之外,与实施例1同样操作,得到实施例2~7和比较例1~7的粒料混合物和聚酰胺薄膜a~d。

[0248] 比较例8

[0249] 仅使用聚酰胺树脂(A-5)的粒料,除此之外,与实施例1同样操作,制作未拉伸聚酰胺薄膜a、c和d以及双轴拉伸聚酰胺薄膜b。将比较例8的粒料的配方示于表1的第二粒料一栏。

[0250] 比较例9

[0251] 按照聚酰胺树脂(A-5)的粒料90质量%和马来酸酐改性乙烯/1-己烯共聚物(B-1)的粒料10质量%的配方,使用Plastics Technology Laboratories,Inc.制的40mm φ Ex的T

模薄膜成型机,制作厚度为50 μm 的未拉伸聚酰胺薄膜a。薄膜成型时的树脂压力为5.1MPa。所得薄膜显著产生聚集物,无法成型出正常的薄膜。因此,无法实施剩余的薄膜制作和评价。

[0252] 将实施例1~7和比较例1~9的配方和所得聚酰胺树脂组合物的各种物性示于表1。

[0253] [表1]

[0254]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	
第一粒料	聚酰胺树脂(A-1)	40	20		23	47	67	23		15				40			
	聚酰胺树脂(A-2)			40							15						
	聚酰胺树脂(A-3)				40			23				15					
	聚酰胺树脂(A-4)												40				
	聚酰胺树脂(A-5)															90	
第二粒料	马来酸酐改性乙烯/1-己烯共聚物(B-1)	10	5	10	10	20	29	10	10	10	10	10	10			10	
	马来酸酐改性乙烯/1-辛烯共聚物(B-2)	23.4	23.4	6.8	4.7	10.1	23.4	2.4	1.4	3.3	0.5	0.3	0.1	60.0			
	第一粒料的MFR ₅ /10分钟	50	75	50	50	67	4	67	67	75	75	75	50	50	100	0	
	聚酰胺树脂(A-E)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	合计	90	95	90	90	90	80	71	90	90	90	90	90	90	90	100	90
聚酰胺树脂混合物	脂肪族聚酰胺树脂(A)的含量	38.910	43.651	43.832	45.024	43.908	38.100	46.970	48.179	47.351	49.285	49.624	49.700	53.050	50.966	53.877	
	数均分子量 Mn	76,320	84,696	83,224	85,348	86,047	75,020	49,041	89,833	91,287	90,908	92,697	93,862	93,701	102,340	95,383	100,459
	重均分子量 Mw	1.96	1.94	1.90	1.90	1.96	1.97	1.79	1.91	1.89	1.92	1.88	1.89	1.89	1.93	1.87	1.86
	Mw/Mn	103	102	103	102	104	102	105	102	102	102	102	102	102	无	无	108
	第一熔解温度 °C	221	220	220	220	219	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	第二熔解温度 °C	94	93	94	94	92	93	95	94	94	94	94	93	93	无	无	92
	第一结晶化峰温度 °C	185	184	185	183	178	184	185	184	183	183	184	181	185	170	177	177
第二结晶化峰温度 °C																	

[0255] 针对实施例5以及比较例4和8的未拉伸聚酰胺薄膜a,进行氨基浓度和羧基浓度的测定。将结果示于表2。

[0256] [表2]

	单位	实施例5	比较例4	比较例8
[0257] 氨基浓度	$\times 10^{-5}$ eq/g	3.10	3.30	4.00
羧基浓度		5.10	4.40	3.70

[0258] [评价]

[0259] 针对实施例1~7和比较例1~8中制作的各聚酰胺薄膜,评价以下的特性。将评价结果示于表3。

[0260] 1. 薄膜成型树脂压力

[0261] 在制作未拉伸聚酰胺薄膜a时,测定T模薄膜成型机的出口的树脂压力。如果树脂压力为0.5~4.0MPa,则判断为成型性良好,如果为1.0~3.0MPa,则判断为成型性特别优异。通过为上述范围,从而能够提高薄膜成型的生产速度,另外,能够抑制从成型机的树脂泄漏的发生。

[0262] 2. 雾度值(雾度率)

[0263] 利用日本电色工业公司制的雾度计,按照ASTM D-1003,测定未拉伸聚酰胺薄膜a和双轴拉伸聚酰胺薄膜b的雾度值(雾度率)。如果雾度率为25%以下,则判断在实用方面没有问题,若为15%以下,则判断为透明性优异,若为10%以下,则判断为透明性特别优异。

[0264] 3. 光泽度(光泽值)

[0265] 利用Suga Test Instruments公司制的数字变角光泽计,按照ASTM D-523,测定未拉伸聚酰胺薄膜a和双轴拉伸聚酰胺薄膜b的光泽度(光泽值)。如果光泽值为50%以上,则判断在实用方面没有问题,若为80%以上,则判断为光泽优异,若为100%以上,则判断为光泽特别优异。

[0266] 4. 穿刺试验

[0267] 针对未拉伸聚酰胺薄膜a和双轴拉伸聚酰胺薄膜b,在23°C、50%RH下保管1天后,在相同环境下,按照JAS(P-1019),使用直径为1.0φ、前端形状为0.5R的针,测定断裂点伸长率和最大点载荷。将最大点载荷的合格基准设为超过5.0N,如果为6.0N以上,则判断为穿刺强度特别优异。

[0268] 5. 摩擦系数

[0269] 针对未拉伸聚酰胺薄膜a和双轴拉伸聚酰胺薄膜b,在23°C、50%RH下保管1天后,在相同环境下,按照ASTM D-1894,分别测定5次静摩擦系数和动摩擦系数,求出其平均值。需要说明的是,比较例8的双轴拉伸聚酰胺薄膜b的摩擦系数过高,因此无法测定。

[0270] 将未拉伸聚酰胺薄膜a的静摩擦系数和动摩擦系数的合格基准分别设为1.0以下。

[0271] 6. 薄膜凝胶的产生个数

[0272] 针对实施例1~7以及比较例1~3、7和8中得到的未拉伸聚酰胺薄膜c,测定薄膜凝胶的产生个数。针对未拉伸聚酰胺薄膜c,使用FUTEC公司制的鱼眼计数器,分别在线测定每0.04m²的直径为50~99μm的薄膜凝胶、直径为100~199μm的薄膜凝胶和直径为200μm以上的薄膜凝胶的个数,由此评价薄膜凝胶产生个数(个/0.04m²)。在表3中,薄膜凝胶的产生个数为50次测定的结果的平均值。将薄膜凝胶的合格基准设为50~99μm的凝胶数:100个以下/0.04m²。

[0273] 需要说明的是,比较例4~6的未拉伸聚酰胺薄膜c显著产生聚集物,因此,未进行

薄膜凝胶的产生个数的评价。

[0274] 7. 低温环境下的耐针孔性

[0275] 针对实施例1~7和比较例1~8中得到的未拉伸聚酰胺薄膜d,使用TESTER SANGYO公司制的带有恒温槽的盖尔波·弗兰克思试验仪,按照MIL-B-131C,在5°C下进行1000次的弯曲测试。将弯曲测试后的薄膜设置在记录纸上,然后涂布墨汁,使其浸透至记录纸上,计量所记录的黑点个数。按照以下的基准来判定耐针孔性。

[0276] ◎:黑点个数为70个以下/ 0.03m^2

[0277] ○:黑点个数为超过70个/ 0.03m^2 且为100个以下/ 0.03m^2

[0278] ×:黑点个数为超过100个/ 0.03m^2

[0279] 8. 再利用性

[0280] 使用实施例1~7和比较例1~8中得到的粒料混合物或粒料,使用ドクターコリン社制的3种3层共挤出空冷多层吹胀成型机(模头口径为100mm φ),得到由依次层叠有聚酰胺树脂组合物层20μm、粘接层10μm和聚乙烯层70μm的3层构成的厚度100μm的层叠薄膜。粘接层使用三井化学公司制的ADMER(注册商标)LF128(酸改性聚烯烃树脂),聚乙烯层使用宇部丸善聚乙烯公司制的F022NH(低密度聚乙烯树脂)。将所得层叠薄膜裁断而制成薄片。接着,向聚酰胺树脂(A-5)80质量%中添加前述薄片20质量%,使用双螺杆混炼机ZSK32McPlus(Coperion公司制、螺杆直径为32mm),在双螺杆混炼机的料筒温度为230°C、螺杆转速为500rpm、喷出量为75kg/h的条件下进行熔融混炼,得到再利用粒料。将该再利用粒料供给至具备T模的单螺杆挤出机(Plastics Technology Laboratories, Inc.制的40mm φ Ex的T模薄膜成型机)中,制作厚度为50μm的未拉伸聚酰胺薄膜e,通过目视来确认其外观并进行评价,按照以下的基准来判断再利用性。

[0281] 5:没有薄膜上的不均,通过目视完全确认不到颗粒物,透明性极其良好,再利用性特别优异。

[0282] 4:没有薄膜上的不均,颗粒物少,透明性良好,再利用性进一步优异。

[0283] 3:没有薄膜上的不均,虽然确认到颗粒物,但存在透明感,再利用性优异。

[0284] 2:薄膜上的颗粒物和不均多,缺乏透明性,再利用性差。

[0285] 1:难以进行正常的薄膜成型,再利用性明显差。

[0286] 将实施例1~7和比较例1~8的各种薄膜的评价结果示于表3。在表3中,“颗粒物多”表示:频发薄膜凝胶,因此,未进行薄膜凝胶的产生个数的评价,无法测定是指不能测定。

[0287] [表3]

[0288]

测定项目	单位	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8
未拉伸聚酰胺薄膜a 膜厚50 μm																
薄膜成型树脂压力	MPa	1.6	2.4	2.4	2.6	2.3	1.4	1.0	2.9	3.2	2.8	3.4	3.3	3.8	1.5	2.6
雾度	%	4.3	3.5	3.0	2.6	5.9	21.6	9.0	3.7	3.0	6.9	5.8	5.1	3.5	10.4	0.3
光泽	%	138	127	137	138	122	55	101	131	135	110	112	114	117	116	152
断裂点伸长率	mm	6.6	6.1	6.7	7.0	6.8	5.8	5.2	6.9	7.1	6.9	7.1	7.1	6.1	4.7	6.4
穿刺试验 最大点载荷	N	6.4	6.8	6.5	6.7	6.6	6.0	6.0	6.8	7.1	6.8	7.0	7.0	7.1	3.8	7.4
静摩擦系数	-	0.48	0.70	0.50	0.42	0.40	0.50	0.40	0.41	0.45	0.44	0.47	0.49	0.60	0.80	1<
动摩擦系数	-	0.44	0.50	0.45	0.36	0.39	0.50	0.40	0.39	0.39	0.43	0.49	0.44	0.60	0.60	1<
双轴拉伸聚酰胺薄膜b 膜厚15 μm																
雾度	%	10.5	5.1	5.4	4.5	11.0	12.9	11.0	4.9	4.3	9.2	4.1	5.0	2.8	17.1	0.2
光泽	%	104	117	127	133	101	96	102	129	132	105	130	128	134	84	158
断裂点伸长率	mm	5.4	5.4	5.9	6.0	5.7	5.1	5.1	6.0	5.8	5.9	5.9	5.9	5.3	4.4	5.3
穿刺试验 最大点载荷	N	7.6	8.3	9.0	9.1	8.3	6.5	5.2	9.3	8.7	9.0	9.2	9.2	8.6	5.0	9.2
静摩擦系数	-	0.30	0.50	0.35	0.39	0.27	0.30	0.30	0.37	0.38	0.29	0.43	0.36	0.50	0.50	无法测定
动摩擦系数	-	0.25	0.50	0.29	0.33	0.24	0.30	0.30	0.30	0.34	0.26	0.37	0.33	0.50	0.50	无法测定
未拉伸聚酰胺薄膜c 膜厚40 μm																
薄膜凝胶的产生个数 个/0.04m ²	$\geq 200\mu\text{m}$	2	1	1	1	1	3	1	4	7	218	大量 凝胶物	大量 凝胶物	大量 凝胶物	6	1
	100-199 μm	6	3	4	3	3	8	3	9	15	139	大量 凝胶物	大量 凝胶物	大量 凝胶物	10	2
	50-99 μm	74	60	62	53	51	80	50	117	144	780	大量 凝胶物	大量 凝胶物	大量 凝胶物	104	45
未拉伸聚酰胺薄膜d 膜厚30 μm																
低温环境下耐针孔(5°C) 个/0.03m ² 再利用性	60	90	73	78	62	62	55	55	60	52	61	70	57	70	90	300
	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	1

[0289] 根据表3可知:实施例1~7的组合物能提供不存在由薄膜凝胶引起的外观恶化,且透明性、穿刺强度、摩擦系数和耐针孔性优异的薄膜,且材料再利用性优异。实施例1~7中,

将包含第一粒料和第二粒料的粒料混合物进行熔融混炼来制作薄膜,所述第一粒料以规定的比例包含第一脂肪族聚酰胺树脂(A1)和具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B),所述第二粒料包含第二脂肪族聚酰胺树脂(A2),不仅能够将各成分均匀混合,能够抑制薄膜凝胶的产生,且薄膜成型树脂压也低,成型性也优异。

[0290] 虽然以规定的比例包含脂肪族聚酰胺树脂(A)和具有官能团的乙烯/碳原子数为3~8的 α -烯烃共聚物(B),但聚酰胺树脂组合物的数均分子量 M_n 超过46,000的比较例1~6中,薄膜凝胶的产生个数多,较差。进而,比较例3~6中,关于再利用性评价中的成型薄膜的外观,在薄膜上存在大量颗粒物和不均,缺乏透明性,材料再利用性也差。

[0291] 聚酰胺树脂组合物的数均分子量 M_n 超过46,000、观测不到该组合物的第一熔解峰温度的比较例7中,薄膜凝胶的产生个数多,且穿刺试验中的最大点载荷低。仅由脂肪族聚酰胺树脂(A)组成的比较例8中,薄膜的摩擦系数高,耐针孔性和材料再利用性差。

[0292] 聚酰胺树脂组合物的数均分子量 M_n 超过46,000且不制作第一粒料,而是将脂肪族聚酰胺树脂(A)和共聚物(B)的粒料直接投入至T模薄膜成型机进行成型而得到的比较例9中,薄膜成型时的树脂压力高,所得薄膜显著产生聚集物,无法成型出正常的薄膜。

[0293] 产业上的可利用性

[0294] 由本发明的聚酰胺树脂组合物得到的薄膜特别适合用于食品包装用途等,该薄膜废弃物的材料再利用性优异,是有用的。