



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I490273 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：098112601

(22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 16 日

(51) Int. Cl. : C08L77/02 (2006.01)

C08L77/06 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

B29C55/12 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

(30) 優先權：2008/04/16 日本

2008-106275

(71) 申請人：由尼帝佳股份有限公司 (日本) UNITIKA LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：結城究 YUKI, KIWAMU (JP) ; 中井誠 NAKAI, MAKOTO (JP) ; 野田敦子 NODA, ATSUKO (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

US 6,297,345B1

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 24 頁

(54) 名稱

二軸延伸聚醯胺樹脂膜及其製造方法

BIAXIAL STRETCH POLYAMIDE RESIN FILM AND PRODUCING PROCESS THEREOF

(57) 摘要

本發明係於使用以尼龍 6 作為第 1 成分，以及以含有苯二甲胺與碳數 4 至 12 之脂肪族二羧酸之聚醯胺作為第 2 成分之聚醯胺樹脂的二軸延伸膜的製造步驟中的任意階段，使膜與 40°C 以上未達 70°C 的水接觸 1 至 10 分鐘，再與 70°C 以上的水接觸 1 至 10 分鐘。藉此所得到之膜係低分子量化合物的含量為 0 質量%至 0.2 質量%。

A process is disclosed for producing a biaxial stretch film of polyamide resin, which uses a nylon 6 as 1st ingredient and a polyamide as 2nd ingredient that comprises a xylenediamine and an aliphatic dicarboxylic acid having a carbon number of 4 to 12; wherein the film is to be contacted with a water having a temperature equal to or above 40°C and below 70°C for 1 to 10 minutes, then to be contacted with a water having a temperature equal to or above 70°C for 1 to 10 minutes at any stage in the process. The film obtained thereby has a low molecular weight compound content of 0 to 0.2 mass%.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98112601 C08L 17/2 (2006.01)
 ※申請日：98.4.16 ※IPC 分類：C08L 17/6 (2006.01)
 一、發明名稱：(中文/英文) C08J 5/8 (2006.01)
 二軸延伸聚醯胺樹脂膜及其製造方法 B29C 5/2 (2006.01)
 BIAXIAL STRETCH POLYAMIDE RESIN FILM AND PRODUCING
 PROCESS THEREOF C09K 3/0 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係於使用以尼龍 6 作為第 1 成分，以及以含有苯二甲胺與碳數 4 至 12 之脂肪族二羧酸之聚醯胺作為第 2 成分之聚醯胺樹脂的二軸延伸膜的製造步驟中的任意階段，使膜與 40°C 以上未達 70°C 的水接觸 1 至 10 分鐘，再與 70°C 以上的水接觸 1 至 10 分鐘。藉此所得到之膜係低分子量化合物的含量為 0 質量%至 0.2 質量%。

三、英文發明摘要：

A process is disclosed for producing a biaxial stretch film of polyamide resin, which uses a nylon 6 as 1st ingredient and a polyamide as 2nd ingredient that comprises a xylenediamine and an aliphatic dicarboxylic acid having a carbon number of 4 to 12; wherein the film is to be contacted with a water having a temperature equal to or above 40°C and below 70°C for 1 to 10 minutes, then to be contacted with a water having a temperature equal to or above 70°C for 1 to 10 minutes at any stage in the process. The film obtained thereby has a low molecular weight compound content of 0 to 0.2 mass%.

四、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種二軸延伸聚醯胺樹脂膜及其製造方法，特別有關於一種可使用於聚醯胺樹脂製包裝、容器體之二軸延伸聚醯胺樹脂膜及其製造方法。

【先前技術】

使用尼龍 6 或尼龍 66 等之二軸延伸聚醯胺樹脂膜係抗拉強度、穿刺強度、針孔強度、耐衝擊強度等機械物性優異，且氣阻性、耐熱性優異。因此，可使用於廣泛的用途。

此等二軸延伸聚醯胺樹脂膜於使用來作為包裝材料時，一般可使用來作為積層膜的表基材，多為不直接接觸於被包裝物之內容物的情形。因此，有關二軸延伸聚醯胺樹脂膜中之低分子量化合物的行為，至今尚不太被言及。

然而，在膜之生產步驟、或積層、印刷等加工步驟等加熱膜時，有時於聚醯胺樹脂膜中所含有之分子量小的化合物會析出於薄膜表面。此現象係因此造成不佳情形等，隨近年之包裝技術的高度化，而無法忽視。

為了對應此情況，構成聚醯胺樹脂之單體單元的分子量大，例如以尼龍 11 或尼龍 12、或以此等作為主成分之共聚醯胺樹脂已被提出(日本專利公報 JP4-325159A)。

或，已提出 1,6-己二胺與癸二酸之共聚合聚醯胺樹脂(日本專利公報 JP2001-328681A)。但，此等係特殊的聚醯胺，價格高，泛用性低。因此，強烈希望可使用汎用性高之尼龍 6 或尼龍 66，而且單體含量低之膜。

聚醯胺樹脂係即使在膜成形前之膠粒的階段除去未反應之單體或寡聚物等低分子量化合物，以熔融押出機等使樹脂膠粒再熔融時，低分子量化合物會再生成。其結果，於膜中殘存低分子量化合物而其品質降低。尤其，主要以己內醯胺作為重複單元的聚醯胺，係具有如下特性：較由二羧酸與二胺所構成之聚醯胺，更容易生成單體等低分子量化合物，低分子量化合物之含量多。

一般而言，若聚醯胺樹脂之末端基濃度高，再熔融時單體等低分子量化合物的再生量有變多之傾向。為了對應此情況，已開發出一種已添加有與聚醯胺之羧基末端或胺基末端反應的化合物之聚醯胺。詳而言之，係已提出使有機縮水甘油基酯與聚醯胺之羧基或胺基反應之方法（日本專利公報 JP10-219104A）。但，此方法係使有機縮水甘油基酯與聚醯胺膠粒進行乾混，然後，此等在押出機內進行熔融混練時，有機縮水甘油基酯與聚醯胺之末端基會反應。又，在此方法中，於膜成形前之乾混的步驟中很難均一地使其混合。其結果，成為組成變動的原因，很難得到均一的末端基濃度之聚醯胺。不僅於此，乾混步驟本身不適用於熔融押出量多的膜。而且在此方法中，熔融形成後之低分子量化合物的含量依然很多，降低量不充分。

另外，已提出藉由二羧酸酐封鏈聚醯胺樹脂之胺基末端的方法（日本專利公報 JP2005-187665A）。但，熔融時再生之單體量依然多達 0.27 至 0.75 質量%，因此，很難充分降低於聚醯胺樹脂膜中所含有之低分子量化合物。

又，已提出一種於聚合物鏈中或於末端，哌啶酮 (piperidone) 化合物以化學結合的狀態存在之尼龍 6 樹脂 (日本專利公報 JP2001-081189A)。在此樹脂中，於減壓下熔融伴隨之己內醯胺的產生係被抑制。但，一般在常壓下所進行之膜製膜步驟中，樹脂被熔融時所產生之寡聚物很難釋出於系外，故寡聚物降低之效果不充分。

如以上所述，有關聚醯胺樹脂之低分子量化合物係可看到各種之提案。但，尚未見到有任何文獻提及含有以苯二甲胺與碳數 4 至 12 的脂肪族二羧酸作為成分之聚醯胺 (尼龍 MXD) 的尼龍製品之低分子量化合物。

如此之狀況下，尤其，尼龍 6 或尼龍 66 與尼龍 MXD 之混摻樹脂所構成的膜、或由此等之複層積層構成所成的膜，係可對尼龍 6 或尼龍 66 樹脂所成的膜賦予進一步的功能性者，故作為氣阻膜、直線裁切性膜、易撕裂性膜、收縮性膜等被廣泛利用起來。

但，含有尼龍 MXD 之膜係低分子量化合物之含量很多，因此，生產步驟或加工步驟成為問題。此膜，例如相較於尼龍 6 樹脂膜，於膜外部之低分子量化合物的析出量多，故強烈要求其改善。

對低分子量化合物析出之對策，有關尼龍 6 樹脂係在本案申請人之 PCT 申請案 W02008/075461A1 中，已提出使用溫水而有效率地除去單體等低分子量化合物的方法。但，此方法中從含有尼龍 MXD 之尼龍樹脂製品無法有效率地除去低分子量化合物。

【發明內容】**[發明欲解決之課題]**

本發明係解決如上述之問題者，目的在於提供一種無損原來優異之性質，可大幅地降低膜中之低分子量化合物的含量，因而，在膜之生產步驟及加工步驟等無產生不佳之虞，生產效率及性能優異，可使用於聚醯胺樹脂包裝、容器體之含有尼龍 MXD 的二軸延伸聚醯胺樹脂膜及其製造方法。

[用以解決課題之手段]

為達成上述目的，本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜，係含有：作為第 1 成分之尼龍 6、與作為第 2 成分之含有苯二甲胺與碳數 4 至 12 之脂肪族二羧酸的聚醯胺；前述二軸延伸聚醯胺樹脂膜係低分子量化合物的含量為 0 質量%至 0.2 質量%。

本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的製造方法，其係於使用以尼龍 6 作為第 1 成分、以及以含有苯二甲胺與碳數 4 至 12 之脂肪族二羧酸的聚醯胺作為第 2 成分之聚醯胺樹脂之二軸延伸膜的製造步驟中之任意階段，使膜與 40°C 以上未達 70°C 之水接觸 1 至 10 分鐘，進一步與 70°C 以上之水接觸 1 至 10 分鐘。

[發明之效果]

若依本發明，藉由對含有尼龍 MXD 之聚醯胺樹脂膜實施低分子量化合物除去步驟，無損聚醯胺樹脂膜原來優異之性質，可大幅地降低膜中之低分子量化合物的含量。因

此，可得到一種生產效率高，且性能優異之可使用於聚醯胺樹脂包裝、容器等的二軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【實施方式】

以下詳細說明本發明。

本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜，係以尼龍 6 作為第 1 成分、以及以含有苯二甲胺與碳數 4 至 12 之脂肪族二羧酸的聚醯胺(尼龍 MXD)作為第 2 成分，經二軸延伸者。

在形成膜之樹脂中的第 1 成分與第 2 成分之組成比，就質量比，宜為第 1 成分/第 2 成分為 95/5 至 30/70。若第 1 成分之比率超過 95 質量%，源自第 2 成分之各性質、氣阻性、柔軟性等未顯現，即使顯現亦很少，很難得到添加有第 2 成分之效果。相反地，若第 1 成分比率未達 30 質量%，易發生第 1 成分之尼龍 6 的特徵之強韌性明顯受損等缺點。

本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜係低分子量化合物的含量必須為 0 質量%至 0.2 質量%。宜為 0 質量%至 0.1 質量%，更宜為 0 質量%至 0.05 質量%以下，最宜為 0 質量%，亦即完全不含有。

若低分子量化合物之含量超過 0.2 質量%，加熱此聚醯胺樹脂膜時於其表面析出作為低分子量化合物之寡聚物。因此，在生產、加工步驟等中產生各種的問題。例如，所析出之低分子量化合物多時，為防止因其而產生不佳情形，必須除去附著於生產機械或加工機械之低分子量化合物。因此，必須中止生產活動或加工活動，對生產效率造

成明顯的影響。

低分子量化合物之含量愈少愈佳，但愈減少低分子量化合物之含量，製膜時之低分子量化合物的除去步驟需要長時間，而生產性變差。因此，其下限係現實上大概為 0.001 質量%左右。

在本發明中，聚醯胺樹脂膜之低分子量化合物的含量係可以如下之測定方法算出。亦即，精秤裁切成 0.5cm^2 之膜約 0.5g(聚醯胺樹脂換算)，使用蒸餾水 10 毫升，在沸騰水浴中(100°C)進行萃取 2 小時，對於所得到之萃取液，藉液體色層分析(例如 Hewlett Packard 公司製，HP100HPLC system)，定量膜之低分子量化合物的含量。因此之更具體的方法係後述。

在上述中，尼龍 6 樹脂膜之情形中被檢測出之低分子量化合物主要為己內醯胺單體及二聚體，但尼龍 6 及尼龍 MXD 之摻混或層合膜中，所檢測出之低分子量化合物係確認出不僅為己內醯胺單體及二聚體。本發明所謂之低分子量化合物係 HPLC 測定尼龍 6 樹脂中之單體及二聚體等的低分子量化合物等時，指在與己內醯胺單體相同之溶出時間的譜峯中所含有的成分。

若依本發明人等之實驗，藉由萃取、濃縮於尼龍 6 及尼龍 MXD 之摻混薄膜或層合薄膜所含有之低分子量化合物而藉 IR(紅外線分光)或 NMR(核磁共振)進行分析後，於所萃取之低分子量化合物中係可檢測出源自間苯二甲胺之譜峯。又，藉質量分析，在低分子量化合物之分子量為 50

至 300 左右的範圍中，確認出複數之物質存在。如此地，含有尼龍 6 及尼龍 MXD 之聚醯胺樹脂中，係就低分子量化合物而言，已知不僅己內醯胺單體及二聚體，含有間苯二甲胺之成分亦存在。認為為除去此己內醯胺以外之低分子量成分，必須以高溫長時間的除去處理。

本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜係可形成層合膜。其詳細如下述。

例如，在乾積層法中，於二軸延伸聚醯胺樹脂膜使用黏著劑而貼上其他樹脂製之延伸膜或密封劑，形成適於包裝用材料之層合膜。又，在押出法中係使熔融狀態之樹脂從 1 次至複數次押出於二軸延伸聚醯胺樹脂膜表面而層合，或，押出樹脂時，以其樹脂取代接著劑而貼合膜，可得到適宜作為包裝材用之層合薄膜。

本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜係以尼龍 6 及尼龍 MXD 作為主成分者，其外，使尼龍 66、尼龍 46、尼龍 69、尼龍 610、尼龍 612、尼龍 11、尼龍 12、聚間苯二甲基己二醯胺(尼龍 MXD 6)等，以摻混物或共聚物或複合體等之型態適量含有亦無妨。

構成二軸延伸薄膜之聚醯胺樹脂係為抑制熔融時之低分子量化合物的生成，更宜為含有有機縮水甘油基酯、二羧酸酐、安息香酸等單羧酸、二胺等作為末端封鏈劑。

構成二軸延伸薄膜之聚醯胺樹脂之相對黏度係無特別限定，但宜使用 96% 硫酸作為溶劑，以溫度 25°C、濃度 1g/分升的條件所測定之相對黏度宜為 1.5 至 5.0。更宜為

2.5 至 4.5，最宜為 3.0 至 4.0 的範圍。相對黏度未達 1.5 者，膜之力學特性易明顯地降低。又，相對黏度超過 5.0 者，係於膜之製膜性易造成障礙。

構成二軸延伸膜之聚醯胺樹脂，係依需要而在不對膜之性能造成不良影響之範圍，可添加顏料、抗氧化劑、紫外線吸收劑、防腐劑、抗靜電劑、防黏劑、無機微粒子等各種的添加劑之 1 種或 2 種以上。

構成二軸延伸膜之聚醯胺樹脂係以提升膜之滑性等作為目的，亦可調配各種無機系滑劑或有機系滑劑之 1 種或 2 種以上。此等滑劑可舉例如黏土、滑石、碳酸鈣、碳酸鋅、矽灰石、二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂、矽酸鈣、鋁酸鈉、鋁酸鈣、鋁矽酸鎂、玻璃球、碳黑、氧化鋅、三氧化銻、沸石、水滑石、層狀矽酸鹽、伸乙基雙硬脂酸醯胺等。

本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜之製造方法，係如下述。

概略而言，本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜之製造方法係例如以押出機加熱熔融聚醯胺樹脂組成物而從 T 模頭押出成膜狀，經由氣刀澆鑄法、可施加靜電之澆鑄法等公知之澆鑄法，於旋轉之冷卻鼓上冷卻固化而使未延伸膜製膜，對此未延伸膜實施延伸處理來得到。熔融押出時，若混合複數之樹脂，可得到樹脂摻混膜，使複數之樹脂同時地從另一噴嘴押出、層合，可得到具有複數之樹脂層的複層膜。若未延伸膜進行配向，在後步驟中有時延伸性降低，

故此未延伸膜係實質上宜為無定形、無配向之狀態。

延伸方法有：朝縱方向延伸後朝橫方向進行延伸處理之逐次二軸延伸；與，朝縱橫同時地進行延伸處理之同時二軸延伸。即使在任一者的延伸方法，為了得到 0.05 以上之面配向係數，宜使面倍率 (areal ratio) 成為 9 倍以上而進行延伸處理。

此延伸方法並無特別地限定，但由於以一步驟實施熔融膜化步驟、後述之預備溫水處理步驟、低分子量化合物除去步驟、延伸步驟、熱安定步驟、冷卻步驟之拉幅 (tenter) 方式的二軸延伸法為有效率，故佳。

說明有關熱安定步驟，進行逐次二軸延伸或同時二軸延伸之膜係在進行延伸處理之拉幅內以 150 至 220°C 的溫度使其熱固定，依需要而在 0 至 10% 較佳係 2 至 6% 的範圍實施縱方向及/或橫方向的鬆弛處理。

製造本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜，係在上述之製膜步驟中的任意階段，必須設有低分子量化合物之除去步驟。雖可謂任意之階段，但若熔融聚醯胺樹脂，低分子量化合物之含量增加，故低分子量化合物除去步驟係宜熔融聚醯胺樹脂，成形為膜狀後實施。繼而，低分子量化合物之除去步驟亦可在未延伸膜之階段、縱延伸後之階段、二軸延伸後之階段的任一者中實施。但，在膜之結晶、配向未進行之未延伸膜的階段實施，低分子量化合物之除去效率佳，而且延伸步驟中低分子量化合物未被釋出至大氣中，故佳。

如前述般，在本案申請人之 PCT 申請案 WO 2008/075461 A1 中，有關尼龍 6 樹脂，已提出使用溫水而有效率地除去單體等低分子量化合物的方法。但，含有尼龍 6 與尼龍 MXD 之尼龍樹脂膜，相較於尼龍 6 樹脂膜，低分子量化合物之含量多，僅以記載於 WO 2008/075461 A1 之處理，低分子量化合物之減量效果小。又，含有尼龍 6 與尼龍 MXD 之尼龍樹脂膜之情形，溫水為低溫時，低分子量化合物之萃取效率低。作為其對策，若提高溫水之溫度，於膜產生皺紋，或鬆弛，於膜生產上成為障礙。

因此，本發明係於第一水槽進行預備處理後，使用更高溫之第二水槽，於生產步驟不造成障礙，降低膜中之低分子量化合物者。亦即，依據本發明之低分子量化合物的除去步驟係使聚醯胺樹脂膜在崩緊下，預備處理而與 40°C 以上未達 70°C 之水接觸 1 至 10 分鐘，然後，與溫度 70°C 以上之熱水接觸 1 至 10 分鐘者。

在低分子量化合物之除去步驟中，作為預備溫水處理槽之第一水槽的水溫必須為 40°C 以上未達 70°C，更佳係 50°C 以上未達 70°C，更佳係 60°C 以上未達 70°C。第二水槽之水溫必須為 70°C 以上。第二水槽之水溫未達 70°C，難以短時間進行低分子量化合物的除去。又，若於第一水槽以 70°C 以上之熱水進行處理，於未延伸膜之階段進行處理者，於膜易產生皺紋，延伸成為不均一而延伸膜之品質降低，進一步，延伸時，發生膜斷裂，膜端部之抓取脫落等麻煩，操作性惡化。

第一及第二水槽的水之 pH 宜為 6.5 至 9.0。更宜為 7.0 至 8.5，尤宜為 7.5 至 8.0。若 pH 未達 6.5，聚醯胺樹脂膜的氧化劣化。若 pH 超過 9.0，於膜附著鹼性的水，該水易與作業者接觸，安全上不佳。

一般為了除去低分子量化合物，水溫愈高愈有效，但若提高水溫，於未延伸膜易產生皺紋。若設定低水溫，要除去低分子量化合物很耗時間，生產性變差。相對於此，如本發明般，藉由於第一水槽進行預備處理，俾不會於高溫之第二水槽產生皺紋或鬆弛而降低生產性，可除去成為問題之低分子量化合物。

於低分子量化合物之除去步驟後進行延伸時，為避免延伸時之麻煩，使未延伸聚醯胺樹脂膜，於低分子量化合物之除去步驟後，在水分調整步驟宜使其水分率為 1 至 10 質量%，宜為 4 至 8 質量%後，進行延伸。水分率低於 1 質量%時，延伸應力增大而易產生膜斷裂等麻煩。相反地若水分率高於 10 質量%，未延伸膜之厚斑變大，所得到之延伸膜的厚斑亦易變大。

於高溫之第二水槽進行處理後，通常，膜之水分率變高。因此，使膜與具有吸水層之輥接觸，或對膜吹出乾燥空氣等，俾宜降低其水分率。相反地，水分率低時，可使用水分調整槽而進行水分調整。於水分調整槽，通常使用純水。但，依需要亦可於其處理液含有界面活性劑、可塑劑等。又，對膜噴霧水蒸氣，亦可調整其水分率。

於本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜中，可賦予各種之

功能性。亦可對膜例如進行用以提高與其他之薄膜、黏著劑、油墨等之黏著性的易黏著處理，亦可進行用以抑制靜電產生之抗靜電處理，亦可進行用以提升氣阻性之氣阻塗佈液等各種功能性塗佈液之塗佈。用於此之塗佈方法並無特別限定，可使用例如凹版輥法、逆式輥法、氣刀法、逆式凹版法、絲棒法、倒式輥法等。或，可採用此等之組合所產生的各種塗佈方式、或各種噴霧方式等。

本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的厚度並無特別限定，但使用於包裝用途時，宜為 $10\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 的範圍。

所得到之二軸延伸薄膜係亦可依需要而實施電暈放電處理、電鍍處理、潔淨處理、染色處理、金屬蒸鍍處理、各種之塗佈處理等的物理化學處理。

本發明之二軸延伸聚醯胺樹脂膜，例如使用乾式積層法或押出法而與聚烯烴等密封層進行層合而成為層合膜，可使用作為可熱密封之包裝材料。

[實施例]

其次，藉由實施例而詳細地說明本發明。又，在下述之實施例、比較例中之各種物性的評估方法如以下般。

(1)膜中之低分子量化合物的含量

《測定試料之調整》

精秤裁切成 0.5cm^2 之膜約 0.5g ，再採取至 10 毫升的射瓶中，添加蒸餾水 10 毫升，以丁基橡膠製栓與鋁蓋密封後，在沸騰水浴中 (100°C) 進行萃取 2 小時。其次，冷卻後，以 $0.45\ \mu\text{m}$ 過濾盤進行過濾，作為測定試料。

《檢量線》

使用己內醯胺作為定量低分子量化合物用之基準物質。使己內醯胺 0.1g 溶解於 100 毫升之蒸餾水中，進一步進行稀釋而調製 100 ppm 之標準溶液。繼而，注入各溶液 1 至 10 微升，得到檢量線。

《HPLC 條件》

裝置：Hewlett Packard 公司製，HP 1100HPLC system

管柱：Waters Puresil 5 μ C18 20 nm(200 埃) 4.6mm
 \times 250mm(40 $^{\circ}$ C)

檢測器：UV 210nm

以作為溶離液之甲醇/水(容積比)=35/75 之液，實施溶離 12 分鐘，其後，經 3 分鐘而切換成甲醇/水(容積比)=100/0 之液後，實施溶離 30 分鐘，其後，經 5 分鐘而切換成甲醇/水(容積比)=35/75 之液後，實施溶離 20 分鐘。

流量：0.7 毫升/分鐘

注入量：10 微升(濃度低者為 50 微升)

檢測極限：3 ppm

《計算方法》

以上述條件，求出試料之低分子量化合物的濃度，藉其而計算試料中之低分子量化合物的質量，使其以膜之質量相除之值作為低分子量化合物的含量(質量%)。

(2)厚斑

使用 β 線穿透式厚度計(富士電機公司製、TG-220 型)，朝寬 300cm 之延伸膜的寬方向每 10cm 而涵蓋全幅寬

進行測定厚度，以下式所示之值作為厚斑。對於其厚斑，以下述之「○」、「△」、「×」的三階段進行評估，厚斑 15% 以下亦即以「○」與「△」為合格。

厚斑 = (沿寬方向之最大厚度 - 沿著寬方向之最小厚度) ÷ 平均厚度 × 100

○：厚斑為 10% 以下

△：厚斑超過 10% 且 15% 以下

×：厚斑超過 15%

(3) 操作性

以目視觀察通過溫水槽之未延伸膜的狀態，判定皺紋、蛇行等發生的狀況。以不產生皺紋、蛇行等之情況作為良好而評估為「○」。有產生皺紋、蛇行等之情況為不良而評估為「×」。

在下述之實施例、比較例中所使用之原料如以下般。

《尼龍 6》

於具備攪拌機之密閉反應容器中，投入 ϵ -己內醯胺 100 質量份、安息香酸 0.12 質量份（相對於 ϵ -己內醯胺為 10mmol/kg）、與水 3 質量份後進行升溫。繼而，以制壓力 0.5MPa、溫度 260°C 進行聚縮合反應。其次，從容器取出反應生成物之後，切割成膠粒狀，再精練而進行乾燥，得到尼龍 6 樹脂膠粒。此膠粒之末端羧基為 46mmol/kg、末端胺基為 36mmol/kg、相對黏度為 3.03。

《母膠粒》

熔融混合二氧化矽 (Syloid SY-150：水澤化學工業公

司製)6 質量份取代尼龍 6 樹脂 100 質量份，製作母膠粒。

《尼龍 MXD》

使用市售品之「MX 尼龍 6007(三菱瓦斯化學公司製含有間苯二甲胺、與碳數 6 之脂肪族二羧酸的己二酸者)」的樹脂粒。

實施例 1

摻混尼龍 6 樹脂與上述母膠粒，二氧化矽之調配比率成為 0.05 質量%，以得到尼龍 6 樹脂粒。以 80/20 之質量比混合此尼龍 6 樹脂粒/尼龍 MXD 樹脂粒，投入於具備衣架式 T 模頭之直徑 65mm 的押出機。繼而，於加熱至溫度 270°C 之唧筒內熔融押出，密著於冷卻至 20°C 之旋轉鼓而急速冷卻，得到厚度 160 μm 之未延伸膜。

然後，使上述未延伸膜導入於設定在水溫 60°C 之作為第一溫水槽的預備溫水處理槽，作為預備溫水處理步驟，而於水中浸漬 1 分鐘。其後，導入於作為第二溫水槽之水溫 90°C 的熱水處理槽，作為低分子量化合物之除去步驟，而於水中浸漬 1 分鐘。然後，使經吸水之未延伸膜導入於同時二軸延伸機，以縱 3.3 倍、橫 3.3 倍的倍率實施同時二軸延伸。繼而，以溫度 210°C 熱處理經延伸之膜，藉其，朝橫方向進行 5% 之鬆弛處理，得到厚度 15 μm 之二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

【表 1】

	膜種類	尼龍 6/尼龍 MXD(質量比)	預備溫水處理槽		熱水處理槽		低分子量 化合物之 含有量 (質量%)	厚斑	操作性
			溫度 (°C)	時間 (分)	溫度 (°C)	時間 (分)			
實施例 1	摻混	80/20	60	1	90	1	0.09	○	○
實施例 2	摻混	80/20	60	1	90	5	0.03	○	○
實施例 3	摻混	80/20	60	1	90	10	0.01	○	○
實施例 4	摻混	80/20	60	1	70	1	0.19	○	○
實施例 5	摻混	80/20	60	5	90	1	0.08	○	○
實施例 6	摻混	80/20	60	10	90	1	0.08	○	○
實施例 7	摻混	80/20	40	1	90	1	0.13	○	○
實施例 8	摻混	80/20	69	3	80	1	0.11	○	○
實施例 9	摻混	90/10	60	1	90	1	0.06	○	○
實施例 10	摻混	60/40	50	3	70	5	0.15	○	○
實施例 11	複層	95/55	60	1	90	5	0.10	○	○
比較例 1	摻混	80/20	60	1	90	0.5	0.23	○	○
比較例 2	摻混	80/20	60	1	90	15	0.01	○	×
比較例 3	摻混	80/20	60	1	60	5	0.30	○	○
比較例 4	摻混	80/20	60	20	90	1	0.08	○	×
比較例 5	摻混	80/20	30	5	90	1	0.23	△	×
比較例 6	摻混	80/20	80	1	90	1	0.11	×	×
比較例 7	摻混	80/20	—	—	90	1	—	—	×
比較例 8	複層	95/55	70	1	—	—	0.39	○	○

如表 1 所示，實施例 1 之二軸延伸聚醯胺樹脂膜係低分子量化合物之含量少。

又，以紅外線分光分析法(Perkin Elmer System 2000 KBr 法)及核磁共振分析法(JEOL、Lambda 300 WB NMR, ¹H)分析從膜所萃取之低分子量化合物，觀察到源自尼龍 MXD 構成分子之間苯二甲胺之譜峯。在質量分析(GC-MS、UA 5-30M-0.25F、氬氣 1.0 ml/分、分流(Split)比 30:1、70 → 320°C、質量範圍 5 至 500)中，係觀察到分子量 50 至 300 之複數分子量。從以上所述可考慮，低分子量化合物之成

分係不僅源自尼龍 6 之己內醯胺及環狀二聚體，為含有源自尼龍 MXD 之間苯二甲胺的複數種類的低分子量化合物。

實施例 2

使熱水處理時間為 5 分鐘。其以外係與實施例 1 同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 3

使熱水處理時間為 10 分鐘。其以外係與實施例 1 同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 4

使熱水處理溫度為 70°C。其以外係與實施例 1 同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 5

使預備溫水處理時間為 5 分鐘。其以外係與實施例 1 同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 6

使預備溫水處理時間為 10 分鐘。其以外係與實施例 1

同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 7

使預備溫水處理溫度為 40°C。其以外係與實施例 1 同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 8

使預備溫水處理為 69°C 3 分鐘、熱水處理為 80°C 1 分鐘。其以外係與實施例 1 同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 9

使尼龍 6 樹脂粒/尼龍 MXD 樹脂粒為 90/10 質量比。其以外係與實施例 1 同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 10

使尼龍 6 樹脂粒/尼龍 MXD 樹脂粒以 60/40 質量比混合。使預備溫水處理為 50°C 3 分鐘、熱水處理為 70°C 5 分鐘。其以外係與實施例 1 同樣做法而得到二軸延伸聚醯胺樹脂膜。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

實施例 11

98-8-14
修正頁
補充

使用五層共押出 T 模頭，從押出機，分別熔融押出尼龍 6、尼龍 MXD、以及尼龍 6 及尼龍 MXD 之等量混合物，依序重疊尼龍 6/等量混合物/尼龍 MXD/等量混合物/尼龍 6。使此重疊物密著於調溫至表面溫度 20°C 之冷卻鼓上而急冷，得到厚 $150\ \mu\text{m}$ 之未延伸多層片。

其次，與實施例 2 同樣做法而得到厚 $15\ \mu\text{m}$ 之五層構造的二軸延伸聚醯胺樹脂膜。五層膜之厚度構成係 $4.5/0.5/5.0/0.5/4.5[\mu\text{m}]$ 。在此五層膜中之尼龍 6 與尼龍 MXD 的含量比，就質量比為 95/55。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

比較例 1

相較於實施例 1，使熱水處理時間為 0.5 分鐘。其以外係與實施例 1 同樣做法。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

因在低分子量化合物之除去步驟中的時間太短，故所得到之延伸膜的低分子量化合物之含量多。

比較例 2

相較於實施例 3，增長熱水處理時間為 15 分鐘。其以外係與實施例 3 同樣做法。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

增長熱水處理時間，但低分子量化合物含量未顯著地改善，而熱水處理時間變長，故生產效率降低。

比較例 3

相較於實施例 2，降低熱水處理溫度至 60°C。其以外係與實施例 2 同樣做法。評估所得到之二軸延伸聚醯胺樹脂膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

因熱水處理步驟中之水溫太低，故低分子量化合物含量多。

比較例 4

相較於實施例 1，使預備溫水處理之時間為 20 分鐘。其以外係與實施例 1 同樣做法。評估所得到之二軸延伸膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

預備溫水處理之時間太長，但僅低分子量化合物含量稍減少。但，預備溫水處理時間變長，故操作性惡化，生產效率明顯降低。

比較例 5

相較於實施例 5，使預備溫水處理之溫度為 30°C。其以外係與實施例 5 同樣做法。評估所得到之二軸延伸膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

因預備溫水處理中之水溫太低，故於所得到之延伸膜常發生皺紋而產生厚度不均，操作性明顯降低。低分子量

化合物亦無法充分地除去。

比較例 6

相較於實施例 1，使預備溫水處理之溫度為 80°C。其以外係與實施例 1 同樣做法。評估所得到之二軸延伸膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

因預備溫水處理中之水溫太高，故於所得到之延伸膜常發生皺紋，無法安定地生產薄膜。

比較例 7

相較於實施例 1，省略預備溫水處理之步驟。其以外係與實施例 1 同樣做法。評估所得到之二軸延伸膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

因省略預備溫水處理之步驟，故於膜常發生皺紋，成為延伸不均一而無法安定地生產膜。

比較例 8

相較於實施例 11，省略第二溫水槽中之低分子量化合物的除去步驟。第一溫水槽中之預備溫水處理步驟中的水溫為 70°C。其以外係與實施例 11 同樣做法。評估所得到之二軸延伸膜的低分子量化合物之含量、厚斑、操作性之結果，示於表 1 中。

因未進行低分子量化合物之除去步驟的熱水處理步驟，故延伸膜之低分子量化合物含量變成高的值。

【圖式簡單說明】無

【主要元件符號說明】無

公告本

103. 7. 17 日
第 98112601 號專利申請案
103 年 7 月 17 日修正替換頁
修正
補充

七、申請專利範圍：

1. 一種二軸延伸聚醯胺樹脂膜，其係含有：作為第 1 成分之尼龍 6、與作為第 2 成分之含有苯二甲胺與碳數 4 至 12 之脂肪族二羧酸的聚醯胺；

前述二軸延伸聚醯胺樹脂膜係低分子量化合物的含量為 0.01 質量%至 0.2 質量%，其中，低分子量化合物係己內醯胺單體及二聚體、間苯二甲胺。

2. 一種二軸延伸聚醯胺樹脂膜之製造方法，其係於製成以尼龍 6 作為第 1 成分、以及以含有苯二甲胺與碳數 4 至 12 之脂肪族二羧酸的聚醯胺作為第 2 成分之聚醯胺樹脂之膜後，使膜與 40°C 以上未達 70°C 之水接觸 1 至 10 分鐘，進一步與 70°C 以上之水接觸 1 至 10 分鐘。
3. 一種包裝材料，其係含有申請專利範圍第 1 項之二軸延伸聚醯胺樹脂膜。