



(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 I841821 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：110102565

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 01 月 22 日

(51)Int. Cl. : C08J5/18 (2006.01)

C08G69/16 (2006.01)

B32B27/08 (2006.01)

B32B27/34 (2006.01)

C08J11/04 (2006.01)

(30)優先權：2020/01/24 日本

2020-010068

(71)申請人：日商尤尼吉可股份有限公司(日本) UNITIKA LTD. (JP)

日本

(72)發明人：黑澤彰子 KUROSAWA, AKIKO (JP)；野田敦子 NODA, ATSUKO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

JP H6-328641A

JP 2001-58366A

JP 2002-173598A

JP 2008-297416A

JP 2018-70786A

JP 2018-95863A

US 2008/0081202A1

US 2010/0080985A1

審查人員：曾俊豪

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

聚醯胺樹脂膜之製造方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種製造聚醯胺樹脂膜之方法，該方法係使用將再生單體聚合所得的聚醯胺樹脂作為回收原料來製造聚醯胺樹脂膜。

其解決手段之聚醯胺樹脂膜之製造方法，係用以製造聚醯胺樹脂膜，該製造方法之特徵在於包含以下步驟：

步驟(1)，由解聚合用原料(A)生成單體；

步驟(2)，使用包含前述單體之原料進行聚合以製造聚醯胺樹脂(B)；

步驟(3)，精煉前述聚醯胺樹脂(B)；及

步驟(4)，使用包含精煉後的聚醯胺樹脂(B)之起始材料製作未延伸膜後，延伸前述未延伸膜。

The object of the present invention is to provide a method for manufacturing a polyamide film prepared by using a polyamide resin obtained by polymerization of reproduced monomer as a recycled raw material. The present invention relates to a method for manufacturing a polyamide film comprising the steps of:

(1) preparing a monomer from a depolymerization raw material (A),

(2) producing a polyamide resin (B) by polymerization of a raw material containing the monomer,

(3) refining the polyamide resin (B), and

(4) preparing an unstarched film by using a starting material containing the refined polyamide (B), and then stretching the unstarched film.



I841821

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

聚醯胺樹脂膜之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR MANUFACTURING A POLYAMIDE FILM

【中文】

本發明之課題在於提供一種製造聚醯胺樹脂膜之方法，該方法係使用將再生單體聚合所得的聚醯胺樹脂作為回收原料來製造聚醯胺樹脂膜。

其解決手段之聚醯胺樹脂膜之製造方法，係用以製造聚醯胺樹脂膜，該製造方法之特徵在於包含以下步驟：

步驟(1)，由解聚合用原料(A)生成單體；

步驟(2)，使用包含前述單體之原料進行聚合以製造聚醯胺樹脂(B)；

步驟(3)，精煉前述聚醯胺樹脂(B)；及

步驟(4)，使用包含精煉後的聚醯胺樹脂(B)之起始材料製作未延伸膜後，延伸前述未延伸膜。

【英文】

The object of the present invention is to provide a method for manufacturing a polyamide film prepared by using a polyamide resin obtained by polymerization of reproduced monomer as a recycled raw material.

The present invention relates to a method for manufacturing a polyamide film comprising the steps of:

(1) preparing a monomer from a depolymerization raw material (A),

(2) producing a polyamide resin (B) by polymerization of a raw material containing the monomer,

(3) refining the polyamide resin (B), and

(4) preparing an unstarched film by using a starting material containing the refined polyamide (B), and then stretching the unstarched film.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯胺樹脂膜之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR MANUFACTURING A POLYAMIDE FILM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種聚醯胺樹脂膜之製造方法，該聚醯胺樹脂膜包含大量使用了再生原料所得的聚醯胺樹脂。

【先前技術】

【0002】 環境問題自受到注目以來為時已久，不過時至近年，對於確保環境永續發展的意識又再次逐漸提高。以往至今，對樹脂廢材的回收需求都很高，並被當作原料樹脂來使用。例如，以製造熱塑性樹脂延伸膜時產生的廢材而言，例如裁邊廢屑、分切廢屑，此外還有被當作不良品等而未被製品化的薄膜等。一般會進行將這些再次熔融後製作的顆粒作為再熔融樹脂(原料)來使用的資材回收。

【0003】 然而，在資材回收中，隨著再熔融樹脂的含量增加，異物、熱降解物等的含量也會增多，特別是延伸應力大的聚醯胺樹脂膜，由於在延伸時會變得容易斷裂，會造成生產力低下。再者，再熔融樹脂中含有的添加物量的控制會更加困難，導致在薄膜表面上也會產生局部的特性變化，可能會有發生印刷不良、密著不良的情況。如此，聚醯胺樹脂膜內再熔融樹脂的可含有量受到限制，即使要提高回收率也有一個極限。

【0004】 另一方面，還有像是包裝用薄膜般，積層有印刷層、阻隔層、接著層、密封劑層這些複數種樹脂原料的積層膜，要分離成各個原料很困難，而難以回收的情況。

【0005】在此種情況下，將樹脂廢材進行解聚合並以單體(再生單體)來使用的手法廣為人知，該手法也被稱為化學回收。特別是針對聚醯胺樹脂有各種化學回收方法被提出。例如，熔融尼龍6並除去金屬類，經解聚合反應以回收 ϵ -己內醯胺作為纖維原料、樹脂用原料等，這個可將回收 ϵ -己內醯胺再利用的方法廣為人知(專利文獻1、專利文獻2)。

先行技術文獻

專利文獻

【0006】專利文獻1：特開平7-330718號公報

專利文獻2：中國公開公報CN91106147.9

【發明內容】

【0007】發明欲解決之課題

雖然如此，就算將樹脂廢材的聚醯胺樹脂解聚合所得的單體進行聚合，也無法製得適合用於薄膜的聚醯胺樹脂。換言之，無法製得強度、伸長率優異的薄膜。

【0008】而且，近年來，對包裝容器等、商品包裝上開始會施行各式各樣的印刷，對於印刷外觀的要求也有越來越高的傾向，關於薄膜的印刷適性(特別是濃淡表現中淡部(低階調部)的再現性)還有改善的餘地。

【0009】因此，本發明主要目的為，提供一種製造聚醯胺樹脂膜之方法，該方法係使用將再生單體聚合所得的聚醯胺樹脂作為回收原料來製造聚醯胺樹脂膜。並且，本發明之目的，在於提供可發揮與現有物同等以上印刷適性等的聚醯胺樹脂膜。

【0010】用以解決課題之手段

本發明者鑑於現有技術之問題點而致力鑽研，結果發現，透過將包含經再生之單體的特定原料使用於薄膜的製造，能夠達成上述目的，而完成本發明。

【0011】換言之，本發明係下述聚醯胺樹脂及其製造方法。

1.一種聚醯胺樹脂膜之製造方法，係用以製造聚醯胺樹脂膜，該製造方法之特徵在於包含以下步驟：

步驟(1)，由解聚合用原料(A)生成單體；

步驟(2)，使用包含前述單體之原料進行聚合以製造聚醯胺樹脂(B)；

步驟(3)，精煉前述聚醯胺樹脂(B)；及

步驟(4)，使用包含精煉後的聚醯胺樹脂(B)之起始材料製作未延伸膜後，延伸前述之未延伸膜。

2.如前述項1之製造方法，其中前述單體包含 ϵ -己內醯胺。

3.如前述項1之製造方法，其中更包含一在延伸前預先將未延伸膜之含水率定為2~10質量%的步驟。

4.如前述項1之製造方法，其中包含熔融聚醯胺樹脂(惟前述聚醯胺樹脂(B)除外)所得的再熔融樹脂作為起始材料的一部分，且其含量為1質量%以上。

5.如前述項1之製造方法，其中精煉後的聚醯胺樹脂(B)之相對黏度 η_R 為2.5~4.5。

6.如前述項1之製造方法，其中解聚合用原料(A)為聚醯胺6樹脂及其寡聚體中之至少一種。

7.一種聚醯胺樹脂膜，其中施加於膜上的半色調印刷10%階調部的1000mm²中壞點個數為100個以下。

8.如前述項7之聚醯胺樹脂膜，該聚醯胺樹脂膜中之己內醯胺單體濃度為1.6質量%以下。

9.如前述項7之聚醯胺樹脂膜，該聚醯胺樹脂膜中的胺末端基及羧末端基之含量分別為80mmol/kg以下。

10.如前述項7之聚醯胺樹脂膜，其在溫度23℃及濕度50%RH氣體環境下的薄膜衝擊強度最小值與最大值的比(最小值/最大值)為0.5~1.0。

11.如前述項7之聚醯胺樹脂膜，其包含降溫結晶化波峰的半峰全寬為 10°C 以上之聚醯胺樹脂。

12.如前述項7之聚醯胺樹脂膜，其係經過雙軸延伸。

13.一種積層膜，包含如前述項7至12中任一項之聚醯胺樹脂膜、及積層於前述聚醯胺樹脂膜之密封劑樹脂層。

14.一種包裝材料，包含如前述項7至12中任一項之聚醯胺樹脂膜。

15.一種聚醯胺樹脂膜，係藉由如前述項1至6中任一項之製造方法製得。

【0012】 發明效果

透過本發明，即使將再生單體聚合所得的聚醯胺樹脂作為回收原料使用，也可提供可發揮與現有物(新品)同等以上印刷適性的聚醯胺樹脂膜。更具體而言，本發明藉著使用以再生單體為原料的聚醯胺樹脂，可提供有效抑制局部印刷外觀低下、密著性低下等的聚醯胺樹脂膜(特別是雙軸延伸聚醯胺樹脂膜)。

【0013】 而且，本發明的聚醯胺樹脂膜，衝擊強度的不均也獲得控制，薄膜伸長率、潤濕性、霧度等一般物性也很優異，因此適合用於包裝材料。

【0014】 本發明的製造方法可將樹脂廢材作為原料使用，因此可提供例如回收比率高達50%以上的回收聚醯胺樹脂膜。如此，可促進資源的再利用，可作為永續發展的技術而對環境的保全做出貢獻。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖1係表示本發明的聚醯胺樹脂膜之印刷適性評估方法之概要圖。

【實施方式】

【0016】 用以實施發明之形態

1.聚醯胺樹脂膜之製造方法

本發明的製造方法為一種聚醯胺樹脂膜之製造方法，其特徵在於包含以下步驟：

步驟(1)，由解聚合用原料(A)生成單體(解聚合步驟)；

步驟(2)，使用包含前述單體之原料進行聚合以製造聚醯胺樹脂(B)(聚合步驟)；

步驟(3)，精煉前述聚醯胺樹脂(B)(精煉步驟)；及

步驟(4)，使用包含精煉後的聚醯胺樹脂(B)之起始材料製作未延伸膜後，延伸前述未延伸膜(薄膜化步驟)。

【0017】 解聚合步驟

在解聚合步驟，由解聚合用原料(A)再生出單體(以下，將此種單體稱為「再生單體」)。

【0018】 關於再生單體，特別以內醯胺類為佳，可舉 ϵ -己內醯胺、庚內醯胺、辛內醯胺、十二內醯胺為例。其中又特別以 ϵ -己內醯胺為更佳。

【0019】 關於解聚合用原料(A)的種類並無特別限定，除了各種聚醯胺樹脂，也可使用各種聚醯胺樹脂的寡聚體。更具體而言，可拿後述聚醯胺樹脂(B)所舉的各種樹脂來舉例說明。又，關於寡聚體，可舉二聚體至七聚體的鏈狀體、二聚體至九聚體的環狀體。

【0020】 特別是，在本發明中，適合使用聚醯胺6樹脂及其寡聚體中之至少一種作為解聚合用原料(A)。特別是，聚醯胺6實質上就是以 ϵ -己內醯胺單獨作為單體單元所構成的樹脂，因此有容易單體化及精製分離的優點。

【0021】 關於聚醯胺樹脂的形態，包含聚合時產品間的切換部分、薄膜製品製品化為止的切換部分的放流樹脂屑，此外還可列舉製造薄膜時產生的裁邊廢屑、分切廢屑等的廢屑、被視為不良品等而未被製品化的薄膜等。以這些作為原料使用，除了有助於製造印刷適性優異的薄膜之外，還可藉著廢材利用而對環境的保全做出貢獻。

【0022】 關於寡聚體的形態，不只可舉如精煉聚醯胺樹脂時產生之從精煉

水回收之水溶性高的寡聚體，還可舉包含水溶性低的二至八聚體的過濾後殘渣物等為例。

【0023】關於由解聚合用原料(A)生成單體的方法，只要能製得指定單體並無特別限制，但宜採用解聚合用原料(A)的解聚合反應。換言之，可藉由解聚合反應來化學分解解聚合用原料(A)而適當製得再生單體。

【0024】解聚合反應的方法及條件並無特別限定，也可按照習知方法實施。因此，例如可使用觸媒，亦可不使用觸媒。又，在沒有水的存在下(乾式)或在有水的存在下(濕式)皆可。特別以生產力的觀點來看，較佳的方法為在有觸媒存在下之熱水蒸氣中實施解聚合。關於水溶性低的環狀寡聚體，因為醯胺鍵的水解速度慢而難以直接解聚合，但藉由開環聚合成鏈狀分子後以上述條件進行解聚合，仍可從環狀寡聚體適當製得再生單體。

【0025】聚合步驟

在聚合步驟中，藉由使用包含前述單體(再生單體)的原料進行聚合來製造聚醯胺樹脂(B)。

【0026】關於上述原料，可為所有單體皆由再生單體構成之原料，但以併用新品單體為佳。此處所謂的新品單體為再生單體的反義詞，指未經過聚合物的解聚合步驟之單體。新品單體係可使用市售商品。例如，可將通常市售的單體作為新品單體使用。

【0027】再生單體可能含有難以分離的副產物。藉此，比起僅以新品單體作為原料之聚醯胺樹脂，可使僅以再生單體作為原料之聚醯胺樹脂稍微降低結晶化速度，並可使併用新品單體及再生單體聚合而成的聚醯胺樹脂更加降低結晶化速度。此結晶化速度，係測定製得的聚醯胺樹脂之降溫結晶化溫度(T_c)，並以所得結晶化波峰的半值寬作為指標。本發明中前述的半峰全寬，通常以 10°C 以上為佳，特別以 11°C 以上為較佳，其中又以 12°C 以上為最佳。半峰全寬越寬，結

晶化速度的範圍越廣，薄膜在延伸結晶化時薄膜表面之結晶狀態局部不均越不易產生，而能夠提高均一性，進而提升低階調部的印刷適性。由此觀點來看，宜使用併用再生單體及新品單體聚合而成的聚醯胺樹脂。另外，前述半峰全寬的上限，例如可設為20℃左右，但不限定於此。

【0028】原料中的再生單體含量並無特別限定，但以擴大前述半峰全寬的觀點來看，其上限以90質量%以下為佳，又以80質量%以下為較佳。又，下限值並無特別限定，但以提高回收比率的觀點來看，以5質量%以上為佳，特別10質量%以上為佳。

【0029】關於再生單體以外的成分，以併用新品單體為佳。在此狀況下，上述原料中的新品單體含量，通常以10~95質量%左右為佳，特別以20~90質量%為更佳。

【0030】例如，可以將經聚醯胺6樹脂的解聚合反應而再生出的 ϵ -己內醯胺(以下記載為「C-CL」)在單體中以接近100質量%的範圍內使用，但宜含有新品單體的 ϵ -己內醯胺(以下記載為「V-CL」)作為C-CL以外的單體。

【0031】又，出於抑制熔融時的單體生成等目的，可依需要對聚醯胺樹脂(B)進行封端。為此，前述原料中可依需要含有封端劑等的添加劑。關於封端劑並無特別限定，可舉有機環氧丙基酯、酸酐、安息香酸等的單羧酸、二胺等為例。

【0032】用以製得聚醯胺樹脂(B)的聚合方法本身並無特別限定，可採用習知的單體聚合方法。作為一個例子，可採用混合 ϵ -己內醯胺、水、及作為封端劑的安息香酸，以聚合釜加熱、加壓後，邊減壓、脫水邊進行聚合反應至達到目標黏度為止的方法。

【0033】精煉步驟

在精煉步驟中精煉前述聚醯胺樹脂(B)。如此來除去聚醯胺樹脂中含有的單體，提升聚醯胺樹脂的相對黏度至所求的範圍，結果可使其變為適合薄膜化的物

性。

【0034】 精煉的方法並未限定，特別宜精煉聚醯胺樹脂(B)使其相對黏度(25℃)落入2.5~4.5左右的範圍內。因此，例如宜使用90~100℃的熱水將聚醯胺樹脂(B)進行15~30小時左右。

【0035】 關於精煉方法本身，可採用將聚醯胺樹脂(B)浸漬於熱水的方法等之習知方法。在此狀況下，例如可將聚醯胺樹脂(B)以顆粒等成形體的形態進行精煉。

【0036】 精煉步驟可為1次的處理，亦可依需要實施2次或2次以上。藉由進行充分的精煉，可使聚醯胺樹脂中含有的單體在熱水中更加完全的溶出，而能夠使精煉後的聚醯胺樹脂中的單體含量充分下降。

【0037】 精煉步驟後的聚醯胺樹脂，宜依需要進行乾燥。乾燥條件並無特別限定。例如，可實施100~130℃左右10~30小時左右的熱風乾燥，但不限定於此。更具體而言，可進行110℃20小時的熱風乾燥。

【0038】 薄膜化步驟

在薄膜化步驟中，使用包含經精煉的聚醯胺樹脂(B)之起始材料製作未延伸膜後，延伸前述未延伸膜。

【0039】 關於前述起始材料，只要含有聚醯胺樹脂(B)即可，但亦可依需要包含其他成分。例如，為提高成本效益及再生比率，可在不妨礙本發明效果的範圍內使其含有熔融聚醯胺樹脂(但前述聚醯胺樹脂(B)除外)所得之再熔融樹脂(D)。在本發明中，關於再熔融樹脂(D)，以環境保全、資源的有效活用等立場來看，可適當使用聚醯胺樹脂(特別是聚醯胺6樹脂)的樹脂廢材。更具體而言，可舉在製造聚醯胺樹脂膜時產生的未延伸屑、裁邊廢屑、分切廢屑、不良品等再度熔融後形成的顆粒等。

【0040】 在前述起始材料中，再熔融樹脂(D)的含量並無特別限定，但以提

高再生比率的觀點來看，以1質量%以上為佳，特別以5質量%以上為較佳。另一方面，再熔融樹脂(D)的含量上限通常以75質量%以下為宜，特別以65質量%以下為佳，又以50質量%以下為較佳，又更以40質量%以下為特佳，其中以35質量%以下為最佳。再熔融樹脂會有分子鏈末端量增加、黏度低下的傾向，品質的安定性也不佳，若其含量大於75質量%，作為薄膜原料的相對黏度低下，加上異物、熱降解物等增加，在薄膜製膜時有產生斷裂等問題的傾向。又，會有拉伸伸長率低下等薄膜之機械物性低下的傾向。又，在延伸步驟產生的己內醯胺單體及二聚體等的寡聚體含量增加，會有後續步驟中印刷適性局部低下、密著性低下造成的破袋發生率上升等問題，有對實用性能造成影響的疑慮。

【0041】 作為再熔融樹脂使用的薄膜廢屑、不良品等，通常含有例如滑劑、抗氧化劑等的添加劑，上述含量係包含此等添加劑的含量。

【0042】 作為再熔融樹脂使用的薄膜廢屑、不良品等，例如滑劑、抗氧化劑等的添加劑的濃度依產品等有所不同。因此，聚醯胺樹脂膜中再熔融樹脂的含量越多，起因於前述添加劑之濃度分布不均，製得之薄膜的霧度、薄膜表面的濕潤張力、印刷適性、密著性等越有可能局部低下。基於此理由，聚醯胺樹脂膜以複數層構成時，表層(最外層)的再熔融樹脂含量以50質量%以下為佳，特別以40質量%以下為較佳，其中又以35質量%以下為最佳。

【0043】 另一方面，關於中間層(最外層以外的層)，即使再熔融樹脂含量多，也不會對濕潤張力、印刷適性等薄膜表面的特性產生影響，因此能夠增多再熔融樹脂含量以提高再生比率。然而，因為會有薄膜霧度上升、加上衝擊強度等物性不佳的傾向，中間層中的再熔融樹脂含量以75質量%以下為佳。另外，在各層中再熔融樹脂含量的下限值，例如可設為5質量%左右，但不限定於此。

【0044】 關於起始材料中所含的其他成分，亦可包含例如不含再生單體而僅由新品單體構成之原料聚合所得之聚醯胺樹脂(C)。

【0045】 關於起始材料，若使用僅由再生單體聚合所得之聚醯胺樹脂(B)與作為其他樹脂之僅由新品單體聚合所得之聚醯胺樹脂(C)之混合物，將其熔融押出，即可獲得與併用再生單體及新品單體聚合而成的聚醯胺樹脂(B)相近的物性，但以獲得更為均一的薄膜表面特性之觀點來看，以併用再生單體及新品單體進行聚合為佳。換言之，適合使用包含再生單體及新品單體作為單體單元的聚合體構成的聚醯胺樹脂(B)。

【0046】 起始材料中所含的各聚醯胺樹脂之相對黏度並無限定，但特別以2.5~4.5為佳，其中又以2.8~4.0的範圍為更佳。使用相對黏度小於2.5的聚醯胺樹脂，會使製膜、延伸困難，即使能製得聚醯胺樹脂膜，也可能會有力學特性顯著低下的情況。又，若使用大於4.5的聚醯胺樹脂，可能會對薄膜的製膜性造成阻礙。

【0047】 另外，本發明中所謂相對黏度，係將欲測定樹脂於96%硫酸溶解成1.0g/dl濃度之樣品溶液(液溫25°C)，使用烏氏黏度計測定出的值。

【0048】 又，在起始材料中，依需要，在不會對薄膜性能造成壞影響的範圍內，可添加例如抗氧化劑、紫外線吸收劑、防腐劑、抗靜電劑、抗沾黏劑、無機微粒等各種添加劑1種或2種以上。

【0049】 又，出於提升製得之薄膜之滑性等目的，亦可在起始材料中混合滑劑。關於滑劑，使用無機滑劑或有機滑劑皆可。滑劑的具體例子，例如可列舉黏土、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、玻璃中空球體、碳黑、氧化鋅、三氧化二銻、沸石、水滑石、層狀矽酸鹽、乙烯基雙硬脂醯胺等。其中又特別以二氧化矽為佳。滑劑的含量並無特別限制，但以起始材料中0.01~0.3質量%的範圍為適當。

【0050】 未延伸膜的製作方法並未限定，可藉由習知的薄膜製膜法來成形。例如，可將前述原料的熔融物自T型模押出後於鑄造輥上冷卻製得。在此狀況下，

以使未延伸膜的結晶化度均一的觀點來看，必須精確管理此鑄造輥表面的實際溫度。

【0051】 在本發明中，宜依需要先進行水分調整步驟，將未延伸膜的水分率調整至2~10質量%左右(特別是4~8質量%)然後延伸。若水分率小於2質量%，延伸應力會增大使薄膜斷裂等的問題容易發生。若水分率大於10質量%，未延伸膜的厚度不均會增大，製得的延伸膜的厚度不均也會增大。

【0052】 在水分調整步驟中，通常，在薄膜水分率低的情況下(特別是小於2質量%時)，是使薄膜通過溫度為40~90℃的水分調整槽，又更宜通過溫度為50~80℃的水分調整槽，並調節通過時間，藉此調整薄膜的水分率。關於水分調整槽，通常使用純水，但亦可依需要使處理液中含有染料、界面活性劑、塑化劑等。又，亦可藉由噴霧水蒸氣來調整水分。另一方面，在薄膜水分率高的情況下(特別是大於10質量%時)，可藉由使薄膜通過乾燥爐，並調節通過時間來調整薄膜的水分率。

【0053】 接著，進行未延伸膜的延伸。延伸方法並無特別限制，可任擇採用的延伸方法。特別是以製得MD及TD方向的拉伸伸長率皆優異的薄膜之觀點來看，以進行雙軸延伸為佳。

【0054】 關於雙軸延伸法並未限定，可舉同時雙軸延伸法、逐次雙軸延伸法為例。例如以使拉伸伸長率、彈性率、拉伸強度等的物性在MD及TD方向上的差異縮小之面平衡的觀點來看，以同時雙軸延伸法為佳；以提升穿刺強度、衝擊強度的觀點來看，以逐次雙軸延伸法為佳。可依此等所求之薄膜物性、用途等來適當選擇此等延伸方法。

【0055】 延伸倍率可依照例如用途、所求的物性來適當設定，例如MD方向可設為2~4倍、TD方向可設為2~4倍，但不限定於此。延伸溫度也未限定，例如可在40~220℃的範圍內實施。特別是逐次延伸時，MD方向延伸宜為40~80℃、

TD方向延伸宜為80~150°C。又，同時雙軸延伸時宜為160~220°C。

【0056】關於製得的雙軸延伸膜，為提升其尺寸安定性、抑制其熱水收縮率，宜依需要用150~220°C左右的溫度施以短時間的熱處理。

【0057】又，本發明之聚醯胺樹脂膜，亦可在不破壞本發明效果的範圍內施以電暈放電處理、易接著處理等的表面處理。又，可依需要適當設置例如易黏接層、障蔽塗層、印刷層等。

【0058】如此製得的本發明之聚醯胺樹脂膜，可依需要作為與其他層積層之積層體來提供。

【0059】又，亦可在聚醯胺樹脂膜的製造階段藉由同時熔融押出、層合等形成由複數層構成之薄膜。例如，可為積層含有聚合再生單體的聚醯胺6樹脂的聚醯胺樹脂膜，與含有再熔融樹脂的聚醯胺6樹脂膜之兩種兩層的結構、以含有聚合再生單體的聚醯胺6樹脂的聚醯胺樹脂膜夾住含有再熔融樹脂的聚醯胺6樹脂膜之兩種三層的結構等。若為如兩種三層結構之夾有中間層的層結構之聚醯胺6樹脂膜，可增加中間層的再熔融樹脂含量。

【0060】 2.聚醯胺樹脂膜

本發明係包含一種聚醯胺樹脂膜，其特徵為施加於膜上的半色調印刷10%階調部的1000mm²中壞點個數為100個以下。

【0061】 (1)聚醯胺樹脂膜的組成

聚醯胺樹脂的組成並無特別限定，例如可舉以ε-己內醯胺等的內醯胺類作為單體之聚醯胺6樹脂。又，關於其他的聚醯胺樹脂，例如可舉由三員環以上的內醯胺、ω-胺基酸類、二元酸類、二胺類等縮聚所得聚醯胺樹脂。

【0062】更具體而言，關於內醯胺類，除了先前已示的ε-己內醯胺，還可例示庚內醯胺、辛內醯胺、十二內醯胺等。

【0063】關於ω-胺基酸類，可列舉如6-胺基己酸、7-胺基庚酸、9-胺基壬酸、

11-胺基十一酸等。

【0064】 關於二元酸類，可列舉如己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十六烷二酸、二十烷二酸、二十二烯二酸、2,2,4-三甲基己二酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、苯二甲基二甲酸等。

【0065】 關於二胺類，可列舉如乙二胺、三亞甲基二胺、四亞甲基二胺、六亞甲基二胺、五亞甲基二胺、十一亞甲基二胺、2,2,4(或2,4,4)-三甲基六亞甲基二胺、環己烷二胺、雙-(4,4'-胺基環己基)甲烷、間二甲苯二胺、壬二胺、癸二胺等。

【0066】 關於將此等縮聚所得聚合體或此等的共聚體，可列舉如聚醯胺6、7、10、11、12、4.10、5.6、6.6、6.9、6.10、6.11、6.12、10.10、6T、9T、10T、6I、MXD6(間二甲苯己二醯胺6)、6/6.6、6/12、6/6T、6/6I、6/MXD6等。其中，以耐熱性與機械特性的平衡優異這一點來看，以聚醯胺6樹脂為佳。換言之，本發明之聚醯胺樹脂膜以聚醯胺6樹脂膜為佳。

【0067】 (2)聚醯胺樹脂膜之物性

本發明之聚醯胺樹脂膜具有施加於膜上的半色調印刷10%階調部的1000mm²中壞點個數為100個以下之印刷適性。具有如此特性之薄膜，其印刷外觀，特別是濃淡中淡部的再現性高這一點在印刷之際很有利。關於前述個數，特別以80個以下為佳，又以70個以下為較佳，其中又以60個以下為最佳。若上述個數大於100個，即使是低階調部，注視即可目視確認到不均、能感受到圖案の個體差異，有被判斷為印刷不良的可能性。另外，上述個數的下限值以0個為最佳，但例如30個左右亦可，在此並未限定。

【0068】 本發明之聚醯胺樹脂膜，其相對黏度 η_R 以2.5~4.5為佳，以2.8~4.0的範圍為較佳。另外，本發明中所謂的相對黏度，係將欲測定薄膜於96%硫酸溶

解成1.0g/dl濃度之樣品溶液(液溫25°C)，使用烏氏黏度計測定出的值。相對濃度小於2.5之聚醯胺樹脂膜，或力學特性可能顯著低下，或後述積層膜的落袋試驗之評價可能降低。又，大於4.5之聚醯胺樹脂膜，容易產生薄膜厚度的均一性不足，並在力學特性上產生不均的情況。

【0069】 本發明之聚醯胺樹脂膜，其厚度之精度以相對於目標厚度正負15%以內為佳，特別以正負10%以內為較佳。

【0070】 本發明之聚醯胺樹脂膜，其己內醯胺單體的抽出量以1.6質量%以下為佳，以1.0質量%以下為較佳，以0.5質量%以下為更佳，其中又以0.1質量%以下為最佳。若薄膜之己內醯胺單體抽出量大於1.6質量%，聚醯胺樹脂膜表面的潤濕性會容易產生不均。又，聚醯胺樹脂膜與其他樹脂層或油墨的密著性可能會局部降低，肇因於此而可能有實用性能降低的情況，例如在落袋試驗中至破袋為止的次數降低的情況。

【0071】 本發明之聚醯胺樹脂膜，胺末端基及羧末端基之含量分別以80mmol/kg以下為佳，特別以70mmol/kg以下為最佳。若胺末端基及羧末端基之含量分別為大於80mmol/kg，薄膜的結晶化速度會加快，容易產生局部性結晶化度不均。如此，不僅薄膜局部印刷適性降低，拉伸伸長率也容易降低，衝擊強度等的物性可能容易不均，也可能部分降低。

【0072】 本發明之聚醯胺樹脂膜，其在溫度23°C及濕度50%RH氣體環境下的膜衝擊強度最小值與最大值的比(最小值/最大值)以0.5~1.0為佳，特別以0.6~1.0為較佳，其中又以0.7~1.0為最佳。若前述比小於0.5，咸認薄膜的耐衝撞性會有部分低下的情況，實用性不佳。

【0073】 本發明之聚醯胺樹脂膜，其MD及TD方向的拉伸伸長率分別皆以60%以上為佳，特別以70%以上為較佳。

【0074】 本發明之聚醯胺樹脂膜，其霧度以10.0%以下為佳，特別以7.0%以

下為較佳，其中又以6.0%以下為最佳。

【0075】 本發明之聚醯胺樹脂膜，宜為以前述「1.聚醯胺樹脂膜之製造方法」製得之薄膜。換言之，宜為使用包含再生單體的原料所製造之薄膜。因此，本發明之聚醯胺樹脂膜宜為延伸膜(特別是雙軸延伸膜)。如此，即可確實獲得如上述之各個物性。

【0076】 因此，本發明之聚醯胺樹脂膜，可為單獨由聚合再生單體的聚醯胺樹脂膜所構成者，亦可為混合兩種以上者，亦可為後述包含再熔融樹脂的聚醯胺樹脂膜。又，可為由單一的層構成者，亦可為藉由同時熔融押出或層合所形成之由複數層構成之薄膜。例如，含有聚合再生單體的聚醯胺樹脂的聚醯胺樹脂膜，與含有再熔融樹脂的聚醯胺樹脂膜之兩種兩層的結構、以含有聚合再生單體的聚醯胺樹脂的聚醯胺樹脂膜夾住含有再熔融樹脂的聚醯胺樹脂膜之兩種三層的結構等皆可。若由複數的層構成，至少一方的最表層宜含有聚合再生單體的聚醯胺樹脂。

【0077】 (3)聚醯胺樹脂膜之使用

如上述所得之本發明之聚醯胺樹脂膜(特別是雙軸延伸聚醯胺樹脂膜)，具有作為聚醯胺樹脂膜優異的拉伸伸長率、拉伸強度、彈性率等的機械物性，此外也一併具有優異的透明性、色調、潤濕性、印刷適性等，特別適合作為包裝材料使用。

【0078】 本發明之聚醯胺樹脂膜，除了可以單獨使用，亦可與其他的層積層以積層體的形態來使用。例如，可依需要適當設置易接著層、障蔽塗層、印刷層、接著劑層等。

【0079】 本發明之聚醯胺樹脂膜，可使用例如乾式層合法、押出層合法等習知方法，與聚烯烴等的密封層積層作成積層膜，並使對向的密封層彼此熱熔著而作為包裝袋(袋體)使用。袋體方面可採用例如雙邊封袋、三邊封袋、合掌袋、

夾邊合掌袋、側封袋、立袋、夾鏈立袋等任一形態。

【0080】被包裝物(內容物)也未限定，例如可作為以飲食品為首、醫藥品、化妝品、化學品、雜貨等的包裝材料廣泛使用。

【0081】本發明也包括了包含本發明聚醯胺樹脂膜、與積層於前述聚醯胺樹脂膜之密封劑樹脂層之積層膜。如此之積層膜也適合使用作為包裝材料或包裝體。本發明之聚醯胺樹脂膜，表面狀態均一，少有局部析出添加物或單體等的情況，不會產生局部密著性低下，因此所得之包裝體有優異的耐破袋性。例如，填充了水的包裝體，在落下而破袋時，會從強度低的部分開始破裂，加上會從局部密著性低的部分開始脫層而破袋。對於這點，本發明之積層膜與現成製品相比具有不易破袋之優點。

【0082】更具體而言，本發明之積層膜在25℃、55%RH氣體環境下的落袋試驗中，至破袋為止的落下次數以50次以上為佳，以60次以上為較佳，以70次以上為更佳。另外，落袋試驗為將填充了水1000ml及空氣10ml的包裝體(使用2枚200mm×300mm的積層體並以10mm寬度熱封者)從1.2m的高度落下來實施。

【0083】 實施例

以下顯示實施例及比較例，更加具體說明本發明之特徵。但本發明之範圍不限定於實施例。

【0084】 1.關於使用之原料

在實施例/比較例中使用之原料如以下所示。表1顯示在各個原料之調製上，聚合反應所需時間、精煉的總處理時間，此外也一併顯示製得之原料之相對黏度(η_R)、降溫結晶化溫度(T_c)及其半峰全寬、單體含量(己內醯胺含量)。

【0085】 原料B2~B4

使用樹脂屑(樹脂廢材)作為解聚合用原料(A)，該樹脂屑包含在製造聚醯胺6樹脂膜時產生的薄膜屑或不良品、聚合聚醯胺6樹脂時產生的寡聚體等。於解聚

合用原料(A)加入磷酸，以濕式法在加熱下進行解聚合反應，再藉由活性碳處理、濃縮、蒸餾以提煉後，回收經再生的 ϵ -己內醯胺「C-CL」。另一方面，「V-CL」為新品單體之 ϵ -己內醯胺。

調配C-CL與V-CL成如表1的比率(質量比)，將之與水、作為封端劑的安息香酸混合，以聚合釜加熱、加壓、減壓、脫水後，進行聚合反應至達到目標黏度。對於最終目標黏度需要的聚合時間依CL種類的比率有所不同。各聚合時間如表1顯示。將所得聚合物(樹脂)顆粒化後，藉由95°C的熱水處理進行精煉10小時及15小時合計2次後，以110°C乾燥20小時。如此製得相對黏度3.1的聚醯胺樹脂(原料B2~4)。

【0086】 原料B1、B5

以C-CL、水、作為封端劑的安息香酸作為原料，依上述同樣聚合後，顆粒化，藉由95°C的熱水處理進行精煉10小時及15小時合計2次後，以110°C乾燥20小時。如此製得相對黏度3.0的聚醯胺樹脂(原料B1)。

又，以與聚醯胺樹脂(B1)相同條件聚合，顆粒化後，藉由95°C的熱水處理進行精煉18小時後，以110°C乾燥20小時。如此製得相對黏度2.7的聚醯胺樹脂(原料B5)。

【0087】 原料B6

以與聚醯胺樹脂(B1)相同條件聚合，顆粒化後，藉由95°C的熱水處理進行精煉10小時後，以110°C乾燥20小時。如此製得相對黏度2.4的聚醯胺樹脂(原料B6)。

【0088】 原料C

以V-CL、水、作為封端劑的安息香酸作為原料，以同樣步驟聚合後，顆粒化，藉由95°C的熱水處理進行精煉10小時及10小時合計2次後，以110°C乾燥20小時。如此製得相對黏度3.1的聚醯胺樹脂(原料C)。

【0089】 原料D

將製造聚醯胺6樹脂膜時產生的薄膜屑粉碎後，以250~290℃再熔融並顆粒化。然後乾燥。如此製得再熔融樹脂(原料D)。再熔融樹脂的相對黏度為2.9。

【0090】 二氧化矽母料E(含二氧化矽之聚醯胺樹脂，含有二氧化矽6質量%)

母粒係使用池貝製作所製PCM-30，以成為A1030BRF(尤尼吉可社製聚醯胺6樹脂)/二氧化矽1(富士西利西亞化學社製，SILICIA 310P，平均粒徑1.4 μ m)/二氧化矽2(水澤化學工業社製，MIZUKASIL P73，平均粒徑2.5 μ m)=94.0/4.5/1.5的比率由供給口饋料，並以汽缸溫度230℃~270℃，螺旋轉速200rpm，排出量10Kg/小時的條件熔融混煉。將所得熔融混煉物顆粒化，進行真空乾燥(80℃×24小時)。如此製得二氧化矽母料E。二氧化矽母料的相對黏度為3.0。

【0091】 表1

	樹脂 (質量%)	聚合 時間 (h)	總精煉 時間 (h)	相對 黏度 (ηR)	己內醯胺 含量 (質量%)	降溫結晶化溫度	
						T _c (°C)	半峰 全寬 (°C)
B1	C-CL 樹脂 100	16.0	25.0	3.0	0.12	172.2	10
B2	C-CL/V-CL 20/80	14.0	25.0	3.1	0.15	172.5	13
B3	C-CL/V-CL 40/60	15.0	25.0	3.1	0.14	171.7	14
B4	C-CL/V-CL 90/10	15.7	25.0	3.1	0.13	171.9	11
B5	C-CL 樹脂 100	16.0	18.0	2.7	0.19	172.0	11
B6	C-CL 樹脂 100	16.0	10.0	2.4	0.24	172.0	11
C	V-CL 樹脂 100	13.5	20.0	3.1	0.19	173.0	9
D	再熔結樹脂 100	—	—	2.9	0.29	185.7	4

【0092】 2.關於實施例及比較例

使用前述1.所示各原料製作薄膜。

【0093】 實施例1

關於聚醯胺樹脂膜的組成，將僅聚合C-CL的聚醯胺樹脂(原料B1)97.5質量

%、二氧化矽母料2.5質量%混合並在押出機內熔融混煉，供給至T型模並以片狀排出，捲附於已調溫為20℃的金屬圓筒，冷卻後捲取，藉此製得厚度約150μm之未延伸膜。接著，將製得之未延伸膜浸漬於已調整為50℃的水分調整槽1分鐘後，以拉幅式同時雙軸延伸裝置的夾子保持端部，在180℃的條件下以MD方向3.0倍及TD方向3.3倍的延伸倍率同時雙軸延伸。然後，以TD方向弛緩率為5%在201℃下施行熱處理4秒後，徐冷至室溫，並於單面進行電暈放電處理。然後，捲取薄膜，製得厚度為15μm之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。此薄膜中的總再生比率為97.5質量%。又，未延伸膜的水分率為5質量%。

【0094】 實施例2

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了使用表1的聚醯胺樹脂(原料B5)97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15μm之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。此薄膜中的總再生比率為97.5質量%。

【0095】 實施例3、5、13

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了如表2記載分別使用表1的聚醯胺樹脂(原料B4)或(原料B3)或(原料B2)各97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15μm之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。此薄膜中的總再生比率各為87.8質量%、39.0質量%、19.5質量%。

【0096】 實施例4、11、18

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了將表1的聚醯胺樹脂(原料B1)與聚醯胺樹脂(原料C)調配成如表2記載之比率，並使用該樹脂97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15μm之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0097】 實施例6、7、9、10、16、17

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了將表1的聚醯胺樹脂(原料B1)與聚醯胺樹脂(原料C)、再熔融樹脂(原料D)調配成如表2記載之比率，並使用該樹脂97.5質量%

以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15 μ m之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0098】 實施例8

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了將表1的聚醯胺樹脂(原料B3)與再熔融樹脂(原料D)調配成如表2記載之比率，並使用該樹脂97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15 μ m之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0099】 實施例14、15

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了將表1的聚醯胺樹脂(原料B2)與再熔融樹脂(原料D)調配成如表2記載之比率，並使用該樹脂97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15 μ m之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0100】 實施例12

關於聚醯胺樹脂膜的組成，將表1的聚醯胺樹脂(原料B1)與聚醯胺樹脂(原料C)如表2記載比率調配，並混合該樹脂97.5質量%與二氧化矽母料2.5質量%，如實施例1同樣方法製得未延伸膜。接著，將未延伸膜以55 $^{\circ}$ C的調溫輥於MD方向延伸2.8倍後，用夾子保持，在185 $^{\circ}$ C的條件下於TD方向以3.7倍的延伸倍率延伸(逐次雙軸延伸)。然後，以TD方向弛緩率為5%在201 $^{\circ}$ C下施行熱處理4秒後，徐冷至室溫，並於單面進行電暈放電處理。然後，捲取薄膜，製得厚度為15 μ m之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。此薄膜中的總再生比率為19.5質量%。又，未延伸膜的水分率為0.5質量%。

【0101】 實施例19

以厚度1:1:1比率製膜2種3層結構的薄膜作為聚醯胺樹脂膜。將表1的聚醯胺樹脂(原料C)以25質量%與再熔融樹脂(原料D)以75質量%的比率混合，並配置該樹脂作為中間層。配置表1的聚醯胺樹脂(原料B3)作為兩外層。在各層混合二氧化矽母料2.5質量%並共押出之外，如實施例1同樣方法製得未延伸膜，並藉由同時雙軸延伸製得厚度為15 μ m之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。此薄膜中的總再生比

率為50.4質量%。

【0102】 比較例1

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了使用表1的聚醯胺樹脂(原料B6)97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15 μm 之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0103】 比較例2

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了使用再熔融樹脂(原料D)97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15 μm 之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0104】 比較例3

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了使用再熔融樹脂(原料D)97.5質量%以外，如實施例12同樣方法製得厚度為15 μm 之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0105】 比較例4、5

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了將聚醯胺樹脂(C)與再熔融樹脂(D)調配成如表2記載之比率，並使用該樹脂97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15 μm 之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0106】 比較例6

關於聚醯胺樹脂膜的組成，除了使用聚醯胺樹脂(C)97.5質量%以外，如實施例1同樣方法製得厚度為15 μm 之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。

【0107】 比較例7

關於聚醯胺樹脂膜的組成，將聚醯胺樹脂(原料C)97.5質量%、母粒(E)2.5質量%混合並在押出機內熔融混煉，供給至T型模並以片狀吐出，捲附於已調溫為20℃的金屬圓筒，冷卻捲取，藉此製得厚度約150 μm 之未延伸膜。此時，發現到已調溫為20℃的金屬圓筒之實際溫度不均，未延伸膜之結晶性也產生不均。除此以外如實施例1同樣方法製得厚度為15 μm 之雙軸延伸聚醯胺樹脂膜。製得之薄膜之厚度精度有確認到超過正負15%之處。

【0108】 表2

	使用原料種類 (除E以外)	薄膜中除(E)以外的原料比率			二氯化矽母料 (E)(質量%)	薄膜中的總再生比率 (質量%)	延伸方法等
		各單體 使用比率(質量%)		再熔樹脂(D) 含有率(質量%)			
		C-CL	V-CL				
實施例 1	B1	100	0	0	2.5	97.5	同時
實施例 2	B5	100	0	0	2.5	97.5	同時
實施例 3	B4	90	10	0	2.5	87.8	同時
實施例 4	B1/C	40	60	0	2.5	39.0	同時
實施例 5	B3	40	60	0	2.5	39.0	同時
實施例 6	B1/C/D	30	40	30	2.5	58.5	同時
實施例 7	B1/C/D	30	60	10	2.5	39.0	同時
實施例 8	B3/D	28	42	30	2.5	56.6	同時
實施例 9	B1/C/D	20	40	40	2.5	58.5	同時
實施例 10	B1/C/D	20	60	20	2.5	39.0	同時
實施例 11	B1/C	20	80	0	2.5	19.5	同時
實施例 12	B1/C	20	80	0	2.5	19.5	逐次
實施例 13	B2	20	80	0	2.5	19.5	同時
實施例 14	B2/D	16	64	20	2.5	35.1	同時
實施例 15	B2/D	14	56	30	2.5	42.9	同時
實施例 16	B1/C/D	10	60	30	2.5	39.0	同時
實施例 17	B1/C/D	10	80	10	2.5	19.5	同時
實施例 18	B1/C	5	95	0	2.5	4.9	同時
實施例 19	(外)B3 (內)D75%C25%	26.7	48.3	25	2.5	50.4 (多層 1/1/1)	同時
比較例 1	B6	100	0	0	2.5	97.5	同時
比較例 2	D	0	0	100	2.5	97.5	同時
比較例 3	D	0	0	100	2.5	97.5	逐次
比較例 4	C/D	0	50	50	2.5	48.8	同時
比較例 5	C/D	0	70	30	2.5	29.3	同時
比較例 6	C	0	100	0	2.5	0.0	同時
比較例 7	C	0	100	0	2.5	0.0	CR溫度精度 不足

【0109】 試驗例1

針對原料之聚醯胺樹脂(原料B1~D)以及各實施例及比較例中所得之薄膜分

別調查以下物性。將其結果表示於表3。另外，在各項測定中，使用在溫度23℃×濕度50%RH環境下放置2小時以上之樣品，並於溫度23℃×濕度50%RH氣體環境下測定。

【0110】 (1)相對黏度 η_R

以原料之聚醯胺樹脂(原料B1~D)以及各實施例及比較例中所得之薄膜分別作為樣品，使用烏氏黏度計測定已於96%硫酸溶解成1.0g/dl濃度之樣品溶液(液溫25℃)的相對黏度。

【0111】 (2)水分率

取吸水處理後或即將延伸之前的未延伸膜，放入秤量瓶後乾燥，並由乾燥前後的質量變化算出。

【0112】 (3)己內醯胺單體含量

[測定樣品之調製]

將原料之聚醯胺樹脂(原料B1~D)以及各實施例及比較例中所得之薄膜凍結粉碎，精秤0.5g，取入10ml頂隙瓶，添加10ml超純水，以丁基橡膠製塞與鋁蓋密封後，於沸騰水浴中(100℃)進行2小時抽出。將之冷卻後，以0.45 μ m圓盤濾片過濾，作為測定樣品。

[檢量曲線之作成]

將0.1g己內醯胺溶解於100ml超純水作成1000ppm溶液，並加以稀釋，分別調製100、50、20、10、5、2ppm標準溶液，作成檢量曲線。

[HPLC條件]

裝置：HewlettPackard社製HP1100HPLCsystem、管柱：Waters Pureisil 5 μ m C18 120Å 4.6mm×250mm(40℃)、偵測器：UV210nm、注入量：10 μ l、流速：0.7ml/min、溶離：以甲醇/水(容積比：35/75)液實施12分鐘，然後費時3分鐘切換成甲醇/水(容積比：100/0)液實施30分鐘，然後費時5分鐘切換成甲醇/水(容積比：

35/75)液實施20分鐘。

[計算方法]

由上述條件中偵測的樣品之單體濃度，計算出樣品中單體的質量，並除以測定樣品的質量，將此值作為單體的抽出量(質量%)。

【0113】 (4)降溫結晶化溫度 T_c 與半峰全寬

使用珀金埃爾默社製差示掃描量熱儀(功率補償型DSC8000)，量取所得樹脂10mg，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從室溫升溫至 260°C ，於 260°C 保持10分鐘後，以降溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷卻至 100°C ，測定降溫結晶化溫度。在以熱流(mW)為縱軸，溫度為橫軸的DSC曲線上，以降溫時達波峰的溫度為 $T_c(^{\circ}\text{C})$ ，從高溫側繪製基準線，以 T_c 絕對值1/2強度之2點間間隔為半峰全寬($^{\circ}\text{C}$)。

【0114】 (5)末端胺基之含量

將於各實施例及比較例製得之薄膜溶解於溶劑(苯酚/乙醇=4/1容積比)，加入一定量的0.02N鹽酸後，以0.02N氫氧化鈉溶液逆滴定。

【0115】 (6)末端羧基之含量

將於各實施例及比較例製得之薄膜溶解於 180°C 的苯甲醇，加入酚酞指示劑，以0.02N氫氧化鉀溶液滴定。

【0116】 (7)半調印刷階調10%部壞點個數評價、階調40%部擴張性評價

[印刷步驟]

將稀釋劑NKFS102(TOYOINK)混入Rioalpha R39藍(TOYOINK製)，調整黏度(23°C)成為Zahn Cup #3達15秒，作為印刷用油墨。於薄膜TD方向的中央左右500mm的位置縱割，製作印刷用薄膜捲。使用凹版印刷用Helio雕刻階調變更版，將油墨塗佈於薄膜後，以 50°C 乾燥10秒，捲取以製作印刷薄膜。

此階調變更版為175線(1英吋175網點(點))，沿MD方向按階調10%、20%、30%、40%、100%的順序Helio雕刻。各階調的深度分別為 $2.5\mu\text{m}$ 、 $5.0\mu\text{m}$ 、 $7.5\mu\text{m}$ 、

10.0 μ m、32.0 μ m，各階調的MD方向印刷長為60mm，TD方向印刷寬為0.8m。

Rioalpha R39藍主要由顏料10質量%、合成樹脂15質量%、二氧化矽2.5質量%、乙酸乙酯30質量%、異丙醇15質量%、乙酸丙酯10質量%、丙二醇單甲基醚10質量%、正丙醇5質量%所構成。

稀釋劑NKFS102主要由乙酸乙酯50質量%、乙酸丙酯35質量%、異丙醇10質量%、正丙醇5質量%所構成。

[壞點個數評價]

於製作的印刷薄膜階調10%部分取樣合計10處，使用實體顯微鏡(ZEISS社製 SteREO Discovery.V12)放大8倍，計算於MD方向20mm×TD方向50mm的總面積1000mm²範圍內(合計47500個點)的壞點個數(即未印刷到的部分)。於取樣的10處進行同樣評價，將在全10處中壞點個數最多的值表示於表3。

圖1顯示測定方法之概要。於階調10%印刷部，在MD方向，除上下端20mm外剩餘20mm部分、在TD方向，以從薄膜邊緣算起100mm的位置為起點，以50mm部分為第1處，間隔30mm合計10處進行評價。換言之，如圖1所示，以20mm×50mm測定領域a~j之10處為評價對象。

關於壞點個數，於合計(47500)點中，實用上以100個以下即可，特別以80個以下為佳，又以70個以下為較佳，其中又以60個以下為最佳。若上述個數大於100個，雖係低階調部，注視即可目視確認到不均、能感受到圖案的個體差異，有被判斷為印刷不良的可能性。

[擴張性評價]

將製作的印刷薄膜階調40%部分使用實體顯微鏡(ZEISS社製 SteREO Discovery.V12)放大20倍，觀察網點形狀並測量任意10點網點直徑，依下列評價基準進行3階段評價。

(評價基準)

◎…網點形狀未出現問題，網點直徑最小與最大的比為0.9以上且1以下。

○…網點形狀未出現問題，網點直徑最小與最大的比為0.85以上且小於0.9。

△…網點形狀出現些許歪斜，網點直徑最小與最大的比為0.75以上且小於0.85。

×…網點形狀歪斜且大小出現不均，網點直徑最小與最大的比小於0.75。

【0117】 (8)衝擊強度(J)

由所得之聚醯胺樹脂膜的中央部、與自中央部往TD方向左右50cm的位置分別切出寬10cm×長150cm的樣品。使用東洋精機製作所(股)製薄膜衝擊測試機，使用1/2英吋的半球狀鎚頭，以具有50cmφ圓孔的夾具夾入並固定樣品，分別測定15次衝擊強度。將衝擊強度最小值與最大值的比(最小值/最大值)顯示於表2。前述比以0.5~1.0為佳，以0.6~1.0為較佳，以0.7~1.0為更佳。若前述比小於0.5，咸認薄膜的耐衝撞性會部分低下，實用性不佳。

【0118】 (9)拉伸伸長率(%)

使用島津製作所製DSS-500型自動測圖儀(Autograph)，以日本產業規格JIS K7127為基準測定拉伸伸長率。將所得之聚醯胺樹脂膜TD方向的中央部寬10mm，長150mm於MD方向切出作為樣品。以測定長度100mm(夾持具間距離)，拉伸速度500mm/min的條件進行測定，並依下式求出。

拉伸伸長率(%)=破裂時夾持具移動距離(mm)/原夾持具間距離(100mm)×100

【0119】 (10)霧度(%)

使用日本電色社製霧度計(NDH4000)，以日本產業規格JIS K7136為基準測定薄膜TD方向的中央部。

【0120】 (11)濕潤張力(mN/m)

以日本產業規格JIS K6768為基準，使用濕潤張力試驗用混合液No. 36.0~54.0(富士膠片和光純藥(股)製)，測定薄膜的電暈處理面。測定處為測定TD

方向上自中央朝兩端間隔200mm的5處位置的濕潤張力。依此在MD方向上每隔1m測定，合計進行50處的測定。50處濕潤張力測定值的最小值與最大值顯示於表3。濕潤張力通常以44mN/m以上為有實用性，特別以46mN/m以上為佳。

【0121】 (12)耐破袋性(落袋試驗)

[層合步驟]

將胺甲酸乙酯系黏著劑(DIC社製，Dick Dry LX-401A/SP-60)以乾燥塗佈量成為3.0g/m²塗佈於薄膜表面，然後以80℃進行熱處理。接著，於熱處理後的黏著劑面將未延伸聚乙烯膜(三井化學東CELLO社製，T.U.X MCS，50μm)在加熱成80℃的金屬輥上以490kPa的夾持壓力乾式層合。進而施以黏著劑推薦的老化，製得層合膜。

[製袋樣本之製作]

將製作之層合膜以200mm×300mm大小切出2片，將聚乙烯膜彼此合起，以10mm寬熱封三邊，製作三邊封袋。熱封條件為160℃×1秒。將水1000ml填充於製作的三邊封袋，排出袋內空氣，將剩餘一邊以10mm寬熱封後，使用注射器封入空氣10ml，再度熱封以製作密封的試驗樣本。熱封條件為160℃×1秒。加入少量空氣會加大水對袋造成的損害，與只有水的情況相比，試驗條件更為嚴峻。

[落袋試驗]

針對作成的試驗樣本交互進行下述試驗A與試驗B直到破袋，並測定至破袋為止試驗A或試驗B的落下次數。試驗A係使作成的試驗樣本自下端位於水平放置之0.5mm厚平滑不鏽鋼鋼板(SUS板)上方1.2m的高度落下並使試驗樣本其中一方的薄膜面撞擊SUS板；試驗B係以試驗樣本其中一方的短邊撞擊SUS板來使其落下。

另外，雖試驗樣本各有2個薄膜面與短邊，但係以同一薄膜面或同一短邊分別碰撞SUS板來使其落下。

試驗在23℃、50%RH氣體環境下，樣本數 $n=3$ 進行，將至破袋為止的最少落下次數顯示於表3。在本條件中至破袋為止的次數，實用上要求50次以上，特別以60次以上為佳，其中又以70次以上為較佳。

【0122】 表3

	薄膜 相對黏度 ηR	己內酰胺 抽出量 (質量%)	末端含氧量 (mmol/kg)		壞生 值數(個)	階調 40% 擴張	衝擊強度			落袋 破袋 次數 (次)	MD 伸長 率 (%)	濕潤張力 (mN/m)		霧度 (%)
			胺基	羧基			最小/最大	最小值 (J)	最大值 (J)			最小	最大	
實施例 1	3.0	0.01	47	54	91	◎	0.77	0.66	0.86	72	90	50	52	4.2
實施例 2	2.6	0.03	52	59	87	◎	0.72	0.51	0.71	68	82	50	52	4.2
實施例 3	3.0	0.01	51	56	78	◎	0.74	0.67	0.91	80	91	50	52	4.1
實施例 4	3.0	0.01	43	50	62	◎	0.78	0.68	0.87	94	90	50	52	4.3
實施例 5	3.0	0.01	38	52	48	◎	0.73	0.67	0.92	107	92	50	52	4.2
實施例 6	3.0	0.04	64	70	66	◎	0.63	0.52	0.83	85	70	50	52	6.7
實施例 7	3.0	0.02	51	60	62	◎	0.70	0.63	0.9	76	84	50	52	4.9
實施例 8	3.0	0.03	69	70	55	◎	0.64	0.54	0.85	98	71	50	52	6.8
實施例 9	2.9	0.05	73	74	71	○	0.59	0.49	0.83	65	68	50	52	7.5
實施例 10	3.0	0.02	50	67	64	◎	0.67	0.61	0.91	82	80	50	52	5.1
實施例 11	3.0	0.01	41	49	68	◎	0.72	0.67	0.93	88	89	50	52	3.8
實施例 12	3.0	0.11	39	53	94	◎	0.86	0.96	1.12	59	147	48	52	4.0
實施例 13	3.0	0.01	45	47	38	◎	0.76	0.71	0.94	106	90	50	52	4.1
實施例 14	3.0	0.02	52	68	43	◎	0.67	0.6	0.9	101	80	50	52	5.0
實施例 15	3.0	0.04	69	70	50	◎	0.62	0.53	0.86	93	71	50	52	6.7
實施例 16	3.0	0.04	70	71	69	◎	0.63	0.55	0.87	81	72	50	52	6.8
實施例 17	3.0	0.02	53	62	78	◎	0.70	0.64	0.92	73	83	50	52	4.9
實施例 18	3.0	0.01	47	48	95	◎	0.74	0.67	0.91	75	90	50	52	3.8
實施例 19	2.9	0.06	75	78	47	◎	0.59	0.34	0.58	77	67	50	52	9.8
比較例 1	2.2	0.03	48	52	—	—	—	0.10	—	—	70	48	52	4.3
比較例 2	2.7	0.10	108	117	200<	○	0.48	0.34	0.71	41	42	50	52	9.2
比較例 3	2.7	1.80	108	122	200<	△	0.43	0.39	0.91	43	58	42	48	9.4
比較例 4	2.8	0.07	80	82	160	○	0.49	0.43	0.88	48	60	46	50	8.2
比較例 5	3.0	0.04	70	72	117	◎	0.61	0.53	0.87	87	73	50	52	6.7
比較例 6	3.0	0.01	43	48	103	◎	0.74	0.68	0.92	71	93	50	52	4.3
比較例 7	3.0	0.01	45	49	165	○	0.59	0.51	0.87	49	71	50	52	5.5

【0123】 由此等結果證明，實施例1~19的雙軸延伸聚醯胺樹脂膜，因為是使用了聚合再生單體所得之聚醯胺樹脂的聚醯胺樹脂膜，因此低階調部的印刷適性優異，衝擊強度的不均也受到控制，薄膜伸長率、潤濕性、霧度等一般物性

也沒有問題，在落袋試驗中也顯示其實用性能優異。

【0124】 比較例1使用的原料相對黏度低，所得薄膜力學物性低下，特別是衝擊強度低。肇因於此，在後續步驟發生斷裂問題，無法正常印刷。

【0125】 比較例2、4、5未含聚合再生單體的聚醯胺樹脂，源自再熔融樹脂的末端胺基或羧基量多，咸認肇因於薄膜原料的結晶化速度加速，致使表面的結晶化狀態產生局部不均，結果使低階調部的印刷適性低下，也致使落袋試驗中局部密著性低下，而變得容易破袋。又，也可看出推測肇因於再熔融樹脂的不純物所導致的伸長率低下、衝擊強度不均。

【0126】 比較例3使用與比較例2同樣原料，進行逐次延伸，結果薄膜中的單體量增加。因此，低階調部的印刷適性低下，落袋試驗的結果同樣不佳。也可看出推測肇因於再熔融樹脂的不純物所導致的伸長率低下、衝擊強度不均。

【0127】 比較例6為使用僅由新品單體構成的聚醯胺樹脂所得之薄膜。一般物性、實用性能上未出現問題，但結果與使用再生單體者相比，低階調部的印刷適性之再現性不佳。

【0128】 比較例7使用僅由新品單體構成的聚醯胺樹脂，但鑄造輥的溫度控制不足，未延伸膜的表面結晶化度產生不均，延伸後的薄膜表面也產生結晶性不均，結果低階調部的印刷適性低下。又，延伸後薄膜厚度的精度出現大於15%之處，肇因於此，導致衝擊強度、伸長率也產生不均。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚醯胺6樹脂膜，其中施加於膜上的半色調印刷10%階調部的1000mm²中壞點個數為100個以下；且

(a)前述聚醯胺6樹脂膜中之己內醯胺單體濃度為1.6質量%以下；

(b)前述聚醯胺6樹脂膜中的胺末端基及羧末端基之含量分別為80mmol/kg以下；

(c)在溫度23℃及濕度50%RH氣體環境下的膜衝擊強度最小值與最大值的比(最小值/最大值)為0.5~1.0。

【請求項2】 如請求項1之聚醯胺6樹脂膜，其霧度為10.0%以下。

【請求項3】 如請求項1或2之聚醯胺6樹脂膜，其相對黏度 $\eta_R(25^\circ\text{C})$ 為2.5~4.5。

【請求項4】 如請求項1或2之聚醯胺6樹脂膜，其包含降溫結晶化波峰的半峰全寬為10℃以上之聚醯胺6樹脂。

【請求項5】 如請求項1或2之聚醯胺6樹脂膜，其係經過雙軸延伸。

【請求項6】 一種積層膜，包含如請求項1至5中任一項之聚醯胺6樹脂膜、及積層於前述聚醯胺6樹脂膜之密封劑樹脂層。

【請求項7】 一種包裝材料，包含如請求項1至5中任一項之聚醯胺6樹脂膜。

【請求項8】 一種聚醯胺6樹脂膜之製造方法，係製造如請求項1至5中任一項之聚醯胺6樹脂膜之方法，該製造方法之特徵在於包含以下步驟：

步驟(1)，由解聚合用原料(A)生成 ϵ -己內醯胺單體，前述解聚合用原料(A)為聚醯胺6樹脂及其寡聚體中之至少一種；

步驟(2)，使用包含前述單體之原料進行聚合以製造聚醯胺6樹脂(B)，前述聚醯胺6樹脂(B)之降溫結晶化波峰的半峰全寬為10℃以上；

步驟(3)，精煉前述聚醯胺6樹脂(B)使其相對黏度(25°C)落入2.5~4.5左右的範圍內；

步驟(4)，使用包含精煉後的聚醯胺6樹脂(B)之起始材料製作未延伸膜後，延伸前述未延伸膜。

【請求項9】 如請求項8之製造方法，其中包含前述單體之原料中，包含新品單體的 ϵ -己內醯胺。

【請求項10】 如請求項8或9之製造方法，其中更包含一在延伸前預先將未延伸膜之水分率定為2~10質量%的步驟。

【請求項11】 如請求項8或9之製造方法，其中包含熔融聚醯胺6樹脂(惟前述聚醯胺6樹脂(B)除外)所得的再熔融樹脂作為起始材料的一部分，且其含量為1質量%以上。

【發明圖式】

