

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 309**

51 Int. Cl.:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>C08J 5/18</b>  | (2006.01) |
| <b>B29C 55/12</b> | (2006.01) |
| <b>B32B 27/34</b> | (2006.01) |
| <b>B65D 65/40</b> | (2006.01) |
| <b>C08G 69/14</b> | (2006.01) |
| <b>C08J 7/02</b>  | (2006.01) |
| <b>C08J 7/04</b>  | (2006.01) |
| <b>B29K 77/00</b> | (2006.01) |
| <b>B29L 7/00</b>  | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2007 E 07849847 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2098560**

54 Título: **Película de resina de poliamida orientada biaxialmente y método para la producción de la misma**

30 Prioridad:

18.12.2006 JP 2006339285  
 23.05.2007 JP 2007137010  
 23.05.2007 JP 2007137011  
 15.06.2007 JP 2007158978  
 22.06.2007 JP 2007165105

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.11.2015**

73 Titular/es:

**UNITIKA LTD. (100.0%)**  
**50, Higashihommachi 1-chome Amagasaki-shi**  
**Hyogo 660-0824, JP**

72 Inventor/es:

**NODA, ATSUKO;**  
**YUKI, KIWAMU;**  
**TANAKA, NOBUHIRO;**  
**NISHITANI, CHIEMI y**  
**SAKAKURA, HIROSHI**

74 Agente/Representante:

**VIGAND, Philippe**

ES 2 551 309 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Película de resina de poliamida orientada biaxialmente y método para la producción de la misma.

## 5 Campo Técnico

La presente invención se refiere a una película de resina de poliamida estirada biaxialmente y un método de producción de la misma, particularmente, una película de resina de poliamida estirada biaxialmente que se vuelve utilizable, por ejemplo, laminando con la misma una lámina de resina hecha de una poliolefina, tal como polietileno o polipropileno para servir como sellante, para un cuerpo de recipiente de envase fabricada por una resina de poliamida, siendo el cuerpo de recipiente de envase particularmente adecuado para su uso en recipientes médicos, tales como bolsas de infusión y otros recipientes, y un método de producción de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente.

## 15 Técnica Antecedente

Una película de resina de poliamida estirada biaxialmente que usa una poliamida, tal como nylon 6 y/o nylon 66 tiene unas propiedades mecánicas excelentes, tales como resistencia a la tracción, fuerza de adherencia, resistencia a poros y fuerza resistente a impactos y, adicionalmente, una propiedad de barrera de gas y resistencia térmica excelentes. Por lo tanto, se usan películas laminadas, en las que una película de resina de poliamida estirada biaxialmente se usa como un sustrato frontal y un sellante hecho de una película de poliolefina se une a la superficie frontal mediante un método tal como laminación en seco o laminación por extrusión, en varios campos, incluyendo materiales de envasado para su uso en un tratamiento de esterilización, tal como ebullición o retorte.

25 Dichas películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente se usan normalmente como sustratos frontales, y en muchos casos están libres del contacto directo con el contenido. Por consiguiente, el comportamiento del monómero de caprolactama (en lo sucesivo en el presente documento, abreviado como "monómero" como puede ser el caso) en las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente no se ha mencionado mucho aún.

30 En estos años, sin embargo, la cuestión del deterioro de los artículos y contenidos envasados ha experimentado peticiones con respecto a lo mismo cada vez más severas, y se ha demandado la mejora del problema. En particular, en las aplicaciones médicas o similares objeto de cambios compositivos sutiles del contenido, los monómeros de poco peso molecular contenidos en la película de resina de poliamida pasan a través del sellante para migrar hasta el contenido, al calentarse, por ejemplo, para realizar el tratamiento de esterilización, y por lo tanto, es imposible dejar tal cuestión fuera de consideración.

35 Con el fin de lidiar con el problema, se han propuesto resinas de poliamida, en cada una de las cuales el peso molecular de la unidad monomérica constituyente es grande, tal como nylon 11 y nylon 12 o resinas de copoliamida compuestas principalmente por nylon 11 y nylon 12 (documento JP 4-325159 A). Adicionalmente, también se ha propuesto una resina de poliamida copolimerizada entre 1,6-hexanodiamina y ácido sebácico (documento JP 2001-328681 A). Sin embargo, estas son poliamidas específicas, y tienen un previo elevado y baja versatilidad. En consecuencia, se demandan insistentemente películas en las que se usa nylon 6 y/o nylon 66 altamente versátil y la cantidad del monómero contenida en las mismas es baja.

45 Incluso si los monómeros y oligómeros sin reaccionar se eliminan de una resina de poliamida en la fase de ser virutas antes del moldeo de la película, la refundición de las virutas de resina de poliamida con una extrusora de fusión o similar regenera los monómeros y los oligómeros y, en consecuencia, los monómeros permanecen en la película para degradar la calidad de la película. En particular, una poliamida en la que la caproamida es la unidad de repetición principal de la misma tiene la característica de que el monómero tiende a generarse más fácilmente que en una poliamida formada por un ácido dicarboxílico y una diamina.

50 En general, cuando la concentración del grupo terminal de una resina de poliamida es más alta, la cantidad de regeneración del monómero en el momento de la refundición tiende a ser mayor. Por lo tanto, se ha desarrollado una poliamida en la que el problema que se ha descrito anteriormente se alivia añadiendo un compuesto capaz de reaccionar con los terminales carboxilo o los terminales amino de la poliamida. Específicamente, se ha desvelado un método en el que un glicidil éster orgánico se hace reaccionar con los grupos carboxilo y los grupos amino de la poliamida (documento JP 10-219104 A). Sin embargo, en este método, cuando el glicidil éster orgánico y las virutas de poliamida se mezclan en seco y se amasan por fusión en una extrusora, el glicidil éster orgánico se deja reaccionar con los grupos terminales de la poliamida. Por lo tanto, en este método, es difícil realizar un mezclado uniforme en la etapa de mezcla en seco antes del moldeo de la película. En consecuencia, tal mezclado no uniforme ofrece una causa de la variación compositiva. Por lo tanto, es difícil obtener una poliamida que tenga una concentración del grupo terminal uniforme y, además, la propia etapa de mezcla en seco es inadecuada para películas que implican grandes cantidades de extrusión por fusión. Adicionalmente, la cantidad del monómero extraída después del moldeo por fusión sigue siendo tan grande como del 0,35 al 0,5 % en masa para mostrar que la cantidad de reducción del monómero es insuficiente.

Por otro lado, se ha desvelado un método en el que los grupos amino terminal de una resina de poliamida se bloquean con un anhídrido de ácido dicarboxílico (documento JP 2005-187665 A). Sin embargo, la cantidad del monómero regenerado en el momento de la fusión sigue siendo tan grande como del 0,27 al 0,75 % en masa, revelando que es difícil reducir lo suficiente la cantidad del monómero extraída de la película de resina de poliamida.

5 Por otra parte, en estos años, se reconoce una tendencia a regular la descarga, de plantas industriales e instituciones empresariales, de materiales de compuestos orgánicos (generalmente abreviados como "VOC") que se evaporan a una temperatura y presión normales y se volatilizan fácilmente en el aire. Por ejemplo, en Japón, en base a la Ley de Control de la Contaminación del Aire revisada, una ordenanza del gobierno que especifica el tipo y el tamaño de la institución como objeto de regulación entró en vigor el 1 de junio de 2005. Adicionalmente, se proclamaron ordenanzas del gobierno y ministeriales para el valor estándar de descarga, las posiciones de aviso, los métodos de medición y similares, el 10 de junio de 2005 y entraron en vigor el 1 de abril de 2006.

15 Son necesarios estudios adicionales para saber si el monómero de caprolactama descargado en el aire proporciona o no efectos adversos. Sin embargo, en la producción de una película de resina de poliamida, en la impresión sobre la película, y en las etapas de procesamiento del laminado, procesamiento de formación de bolsas y similares que usan la película, es responsabilidad del fabricante reducir la cantidad de monómero de caprolactama descargado al aire procedente de la película.

20 Por consiguiente, se demandan fuertemente la reducción de la cantidad del monómero de caprolactama extraído de la película y la recuperación del monómero de caprolactama en el momento de la producción de la película.

25 El documento US-B-6.169.161 describe la producción de una poliamida que tiene un contenido de caprolactama sin reaccionar del 0 al 0,5 % en peso y principalmente igual a o por debajo del 0,1 % en peso, y desvela adicionalmente que dicha poliamida puede moldearse en películas, pero no aborda el problema de reducir el monómero de caprolactama extraído de una película estirada biaxialmente fabricada de una resina de poliamida puesto que ni siquiera transforma la poliamida producida en una película.

30 El documento US-A-5.459.168 se ocupa de la purificación de una poliamida que contiene caprolactama sin reaccionar, pero no se ocupa del problema de reducir el monómero de caprolactama extraído de una película estirada biaxialmente hecha de una resina de poliamida.

35 El documento JP-A-2001 081189 no se refiere a una película de resina de poliamida estirada biaxialmente y, por lo tanto, no aborda el problema del contenido de monómero de caprolactama.

El documento US-A-3.510.552 se centra en trazar biaxialmente una película de resina de poliamida, en particular una poli-ε-caproamida, pero no menciona la cantidad de caprolactama extraída de la película obtenida, y no aborda el problema de la regeneración del monómero y el dímero durante la formación de la película.

40 Divulgación de la invención

Problemas a resolver por la invención

45 La presente invención resuelve los problemas que se han descrito anteriormente, y toma como su objeto proporcionar una película de resina de poliamida estirada biaxialmente que reduce drásticamente la cantidad del monómero de caprolactama eluido de la película sin alterar las excelentes propiedades intrínsecas de la película, por consiguiente, no ofrece la posibilidad de deteriorar los artículos y el contenido envasados, y es útil para un cuerpo de recipiente de envase fabricado de una resina de poliamida, siendo el cuerpo de recipiente de envase adecuado para su uso en recipientes médicos, tales como bolsas de infusión y otros recipientes, y proporcionar un método de producción de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente.

50 Medios para resolver los problemas

55 Con el fin de conseguir el objeto que se ha descrito anteriormente, la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención es una película estirada biaxialmente que usa una resina de poliamida, donde una cantidad de un monómero de caprolactama extraído de la película es del 0,1 % en masa o inferior.

60 En la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención, la resina de poliamida es una resina de poliamida en la que la caproamida es una unidad de repetición de la misma.

De acuerdo con la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención, la capa de resina de poliamida se lamina preferiblemente con una capa de deposición de vapor.

65 De acuerdo con la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención, la capa de resina de poliamida se lamina preferiblemente con una capa de revestimiento estanca al gas. En este caso, preferiblemente, la capa de revestimiento estanca al gas está formada por un copolímero de cloruro de polivinilideno,

la fuerza de adherencia entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca al gas es de 0,8 N/cm o más, y el espesor de la capa de revestimiento estanca al gas es de 0,5 a 3,5  $\mu\text{m}$ .

5 De acuerdo con la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención, la capa de resina de poliamida se lamina preferiblemente con una capa de resina sellante.

De acuerdo con la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención, la capa de resina de poliamida se lamina preferiblemente con una capa de fácil adhesión formada por una resina de uretano o una resina de uretano-urea (también denominada como resina de melamina-urea).

10 El método de producción de una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención incluye la implementación, en una fase opcional en el proceso de producción de la película estirada biaxialmente que usa una resina de poliamida que contiene unidades de caproamida, de una etapa de eliminación del monómero de caprolactama en la que la película se pone en contacto con agua ajustada a un pH de 6,5 a 9,0 y una temperatura de 20 °C a 70 °C durante 0,5 a 10 minutos.

De acuerdo con el método de producción de una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención, preferiblemente una película de poliamida no estirada se trata en la etapa de eliminación del monómero, posteriormente, el contenido de agua de la película se regula para que sea del 2 al 10 % en masa en la etapa de regulación del contenido de agua, y después la película se estira biaxialmente de forma simultánea.

El material de envasado de la presente invención incluye la película de resina de poliamida estirada biaxialmente que se ha descrito anteriormente.

25 Ventajas de la invención

De acuerdo con la presente invención, la aplicación de la etapa de eliminación del monómero a la película de resina de poliamida permite reducir drásticamente la cantidad del monómero eluída de la película sin alterar las excelentes propiedades intrínsecas de la película de resina de poliamida. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, puede obtenerse una película de resina de poliamida estirada biaxialmente que no ofrece la posibilidad de deteriorar los artículos y contenidos envasados, y es útil para un cuerpo de recipiente de envase fabricado de una resina de poliamida, siendo el cuerpo de recipiente de envase adecuado para su uso en recipientes médicos, tales como bolsas de infusión y otros recipientes.

35 Mejor modo de realizar la invención

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describe en detalle.

40 Es necesario que la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención tenga una capa de resina de poliamida, en la que la resina de poliamida contiene unidades de caproamida, y que tenga adicionalmente una cantidad del monómero de caprolactama extraído de la película del 0,1 % en masa o menor. La cantidad del monómero de caprolactama extraído es preferiblemente del 0,05 % en masa o inferior, y más preferiblemente del 0,02 % en masa o inferior.

45 Cuando la cantidad del monómero extraído excede el 0,1 % en masa, incluso en el caso en el que la película de resina de poliamida y un sellante se unen entre sí para formar una película laminada y se forma una bolsa de envase de la película laminada para que la película de resina de poliamida se disponga en el lado que no está en contacto con el contenido, se causa el problema de que el monómero contenido en la película pasa a través del sellante para migrar al contenido si el contenido es acuoso.

50 Cuando menor sea la cantidad del monómero extraído mejor. Sin embargo, como la cantidad del monómero extraído se hace menor, la etapa de eliminación del monómero en el momento de la formación de la película es más larga para degradar la productividad. Por lo tanto, el límite inferior de la cantidad del monómero extraído es aproximadamente el 0,001 % en masa.

55 La cantidad del monómero extraído de la película de resina de poliamida en la presente invención se obtiene con el siguiente método de medición suponiendo un caso cercano al tratamiento de esterilización real de las bolsas de envasado. Específicamente, se pesan con precisión aproximadamente 0,5 g de la película cortada en un cuadrado de 0,5 cm y se extrae usando 10 ml de agua destilada en un baño de agua en ebullición (100 °C) durante 2 horas; y para el líquido de extracción obtenido de este modo, la cantidad del monómero extraído de la película se determina cuantitativamente por cromatografía líquida (por ejemplo, usando un sistema HPLC HP1100 fabricado por Hewlett Packard Corp.). El procedimiento específico para este fin se describe a continuación.

65 Los ejemplos del material para la resina de poliamida de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente en la presente invención incluyen nylon 6, nylon 66, nylon 46, nylon 69, nylon 610, nylon 612, nylon 11, nylon 12, polimetaxileno adipamida (nylon MXD6), mezclas de estos y copolímeros de estos, siempre que la resina de

poliamida contenga unidades de caproamida. La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención puede ser una película de dos o más capas formada por los materiales de poliamida que se han descrito anteriormente.

5 En particular, se prefiere nylon 6, que tiene un excelente rendimiento de coste, desde los puntos de vista de la productividad y el rendimiento. Cuando se usa nylon 6 como material para la película, el nylon 6 puede incluir uno o más componentes de poliamida seleccionados entre las especies de poliamida que se han descrito anteriormente en una cantidad del 30 % en masa o inferior en una forma copolimerizada, una forma mixta, una forma de una película de dos o más capas, u otras formas.

10 Más preferiblemente, con el fin de suprimir la generación de monómero en el momento de la fusión, estas resinas de poliamida incluyen, como agentes de bloqueo terminales, un glicidil éster orgánico, un anhídrido de ácido dicarboxílico, un ácido monocarboxílico, tal como ácido benzoico, una diamina y similares.

15 La viscosidad relativa de la resina de poliamida que se ha descrito anteriormente no se limita particularmente; sin embargo, la viscosidad relativa medida en las condiciones en las que se usa ácido sulfúrico al 96 % como disolvente, la temperatura de medición es 25 °C y la concentración es 1 g/dl, está preferiblemente dentro del intervalo de 1,5 a 5,0, más preferiblemente de 2,5 a 4,5 y además preferiblemente de 3,0 a 4,0. Cuando la viscosidad relativa de la resina de poliamida es inferior a 1,5, las propiedades mecánicas de la película tienden a degradarse notablemente. Cuando la viscosidad relativa de la resina de poliamida excede 5,0, la formabilidad de la película tiende a afectarse.

20 Estas resinas de poliamida pueden contener, cuando sea necesario como añadido a las mismas dentro de una medida que no afecte de forma adversa los rendimientos de la película, uno o dos o más diversos aditivos, tales como un pigmento, un antioxidante, un absorbedor ultravioleta, un agente conservante, un agente antiestático, un agente antibloqueo y una partícula fina inorgánica.

30 Con el fin de mejorar la propiedad de deslizamiento de la película y otros fines, estas resinas de poliamida también pueden contener, de forma mezcla con las mismas, uno o dos o más de los diversos lubricantes inorgánicos u orgánicos. Los ejemplos de dichos lubricantes incluyen, arcilla, talco, carbonato cálcico, carbonato de cinc, wollastonita, sílice, alúmina, óxido de magnesio, silicato cálcico, aluminato sódico, aluminato cálcico, aluminosilicato de magnesio, balón de vidrio, negro de carbón, óxido de cinc, trióxido de antimonio, zeolita, hidrotalcita, silicatos estratificados y etilen bis (estearamida).

35 La película de resina de poliamida de la presente invención se produce mediante el siguiente método.

En líneas generales, la película de resina de poliamida de la presente invención se obtiene, por ejemplo, como se indica a continuación: Una composición de resina de poliamida se calienta para fundirse con una extrusora, se extruye de un troquel en T en forma de una película y solidifica mediante refrigeración en un tambor rotativo de enfriamiento aplicando un método de moldeado conocido hasta ahora, tal como moldeado con cuchilla de aire o moldeado electrostático para formar una película no estirada; y la película no estirada se somete a un tratamiento de estirado para producir la película de resina de poliamida deseada. Si la película no estirada está orientada, la película no estirada puede experimentar una elasticidad degradada en las etapas posteriores y, por lo tanto, la película no estirada se prefiere en un estado en el que esté sustancialmente amorfa o esté sustancialmente no orientada.

50 El tratamiento de estirado incluye un método de estirado biaxial sucesivo en el que se realiza un estirado longitudinal y después se realiza un tratamiento de estirado transversal, y un método de estirado biaxial simultáneo en el que se realizan simultáneamente un tratamiento de estirado longitudinal y un tratamiento de estirado transversal. En el método de estirado biaxial sucesivo, puede realizarse un estirado longitudinal una pluralidad de veces. En cualquiera de estos métodos de estirado, el tratamiento de estirado se realiza de tal forma que el coeficiente de orientación en plano conseguido sea 0,05 o más, y el aumento del área conseguido sea 9 o más.

55 El método de estirado de interés no se limita particularmente; sin embargo, debido a que es eficiente, se prefiere el método de estirado biaxial simultáneo que permite en un único proceso realizar una formación de la película por fusión, una etapa de eliminación del monómero que se describe a continuación, una etapa de regulación del contenido de agua, una etapa de estirado, una etapa de ajuste del calor y una etapa de refrigeración.

60 La película que se ha sometido al estirado biaxial sucesivo o el estirado biaxial simultáneo se fija por calor a temperaturas de 150 °C a 220 °C en la rama tensora donde se ha realizado el tratamiento de estirado y, cuando sea necesario, se somete a un tratamiento de relajación en la dirección longitudinal y/o la dirección transversal dentro de un intervalo del 0 al 10 % y preferiblemente del 2 al 6 %.

65 La producción de la película de resina de poliamida de la presente invención requiere que la etapa de eliminación del monómero de caprolactama se ajuste en una fase opcional en el proceso de producción de película que se ha descrito anteriormente. Aunque se reivindica que la etapa de eliminación del monómero se ajusta en una fase

- opcional, la etapa de eliminación del monómero se realiza preferiblemente después de la fusión de la resina de poliamida para el moldeo en forma de película, puesto que la caprolactama en la resina de poliamida experimenta el aumento de la cantidad generada del mismo causada por la fusión de la resina de poliamida. La etapa de eliminación del monómero puede realizarse en cualquiera de una fase de la película no estirada, una fase después del estirado longitudinal y una fase después del estirado biaxial; sin embargo, la etapa de eliminación del monómero se realiza preferiblemente en la fase de la película no estirada en la que ni la cristalización ni la orientación de la película han procedido aún de forma apreciable, ya que la eficiencia de la eliminación del monómero es satisfactoria en tal fase y no se descarga monómero en el aire durante la etapa de estirado.
- La etapa de eliminación del monómero de caprolactama se realiza poniendo en contacto bajo tensión la película de poliamida con agua ajustada a un pH de 6,5 a 9,0 y una temperatura de 20 °C a 70 °C en un baño de eliminación del monómero durante 0,5 a 10 minutos.
- En la etapa de eliminación del monómero, se requiere que la temperatura del agua en el baño de eliminación del monómero sea de 20 °C a 70 °C, y es preferiblemente de 30 °C a 65 °C y más preferiblemente de 40 °C a 55 °C. Cuando la temperatura del agua en el baño de eliminación del monómero es inferior a 20 °C, el monómero apenas se elimina en un corto tiempo. Cuando excede 70 °C, en un caso en el que la etapa de eliminación del monómero se realiza en la fase de la película no estirada, la película no estirada tiende a arrugarse y, por lo tanto, el estirado se vuelve no uniforme para degradar la calidad de la película estirada; y, adicionalmente, la operabilidad se degrada de tal forma que tienden a producirse problemas en el momento del estirado, tales como la rotura de la película y fallos al sujetar los extremos de la película.
- Se requiere que el pH del agua en el baño de eliminación del monómero sea de 6,5 a 9,0, y es preferiblemente de 7,0 a 8,5, y más preferiblemente de 7,5 a 8,0. Cuando el pH es inferior a 6,5, la degradación de oxidación de la película de resina de poliamida se dejar continuar. Cuando el pH excede de 9,0, se fija agua alcalina a la película y tal agua tiende a fijarse en el trabajador de forma desfavorable desde el punto de vista de la seguridad.
- El tiempo durante el cual la película de resina de poliamida está en contacto con agua en la etapa de eliminación del monómero depende de la temperatura y el pH del agua y es necesario que esté dentro del intervalo de 0,5 a 10 minutos, y está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,5 a 5 minutos, y más preferiblemente de 1 a 3 minutos. Cuando el tiempo de contacto es inferior a 0,5 minutos, es difícil eliminar suficientemente el monómero, y cuando el tiempo de contacto excede 10 minutos, de forma no preferida, la etapa se vuelve demasiado larga y el contenido de agua de la película en el momento del estirado aumenta.
- La temperatura del agua, el pH y el tiempo de contacto del agua con la película en la etapa de eliminación del monómero están estrechamente relacionados entre sí. Con el fin de eliminar el monómero, cuanto mayor es la temperatura del agua más eficaz será; sin embargo, cuando la temperatura se ajusta para que esté alta, la película no estirada tiende a arrugarse. Cuando la temperatura se ajusta para que esté baja, la eliminación del monómero lleva largo tiempo para degradar la productividad. Cuando el pH se ajusta para que esté a 6,5 a 9,0 con el fin de estar dentro de una región débilmente alcalina, un tratamiento con un tiempo relativamente corto permite, incluso a una baja temperatura, eliminar selectivamente el monómero de interés.
- En el caso en el que el estirado se realiza después de la etapa de eliminación del monómero, con el fin de evitar problemas en el momento del estirado, la película de poliamida no estirada se trata en la etapa de eliminación del monómero para eliminar el monómero, posteriormente, preferiblemente en la etapa de regulación del contenido de agua, el contenido de agua de la película de resina de poliamida se regula para que sea del 2 al 10 % en masa, preferiblemente, del 4 al 8 % en masa, y después se realiza el estirado. Cuando el contenido de agua es inferior al 2 % en masa, la tensión de estirado aumenta y, por consiguiente, tiende a causar problemas, tal como la rotura de la película. En cambio, cuando el contenido de agua es mayor del 10 % en masa, la desigualdad del espesor de la película no estirada se vuelve grande, y la desigualdad del espesor de la película estirada obtenida también se hace grande. En la etapa de regulación del contenido de agua, cuando el contenido de agua de la película es bajo, el contenido de agua se regula normalmente haciendo que la película pase a través de un baño de regulación del contenido de agua ajustado a una temperatura de 40 °C a 90 °C, más preferiblemente de 50 °C a 80 °C y regulando el tiempo de paso. En el baño de regulación del contenido de agua, normalmente se usa agua purificada; sin embargo, cuando sea necesario, puede contenerse, por ejemplo, un tinte, un tensioactivo y un plastificante en el líquido de tratamiento. Como alternativa, el contenido de agua también puede regularse mediante pulverización de vapor de agua.
- Por otro lado, cuando el contenido de agua de la película es mayor del 10 % en masa, el contenido de agua disminuye poniendo la película en contacto con un rodillo que tiene una capa de absorción de agua o mediante otras técnicas.
- De acuerdo con la presente invención, la adopción de una estructura en la que la capa de resina de poliamida está laminada con una capa depositada por vapor permite producir una película de resina de poliamida estirada biaxialmente que tiene algunos defectos de procesamiento y que tiene una propiedad de barrera de gas excelente. Para la capa depositada por vapor, se usan compuestos hechos de materiales inorgánicos u orgánicos. Como

materiales inorgánicos, se usan metales tales como óxidos de aluminio e inorgánicos de los elementos tales como aluminio, silicio, magnesio y titanio.

5 Los ejemplos del método para formar tal capa de material inorgánico incluyen un método deposición de vapor al vacío, un método de pulverización, un método de deposición química de vapor (CVD) y un método de deposición física de vapor (PVD). En particular, el método de deposición de vapor al vacío tiene una practicabilidad excelente.

10 Cuando el procesamiento de deposición de vapor se aplica a la capa de resina de poliamida, con el fin de mejorar la adhesión entre la capa de resina de poliamida y la capa depositada por vapor, la capa de resina de poliamida puede someterse de forma preliminar a un tratamiento, tal como un tratamiento corona, un tratamiento con plasma o un tratamiento de revestimiento con un compuesto inorgánico u orgánico.

15 En la deposición de vapor al vacío, como material de deposición de vapor, se usa aluminio (Al), alúmina ( $Al_2O_3$ ), silicio (Si), sílice ( $SiO_2$ ) o una combinación de estos. Los ejemplos del método para calentar el material incluyen un método de calentamiento por resistencia eléctrica, un método de calentamiento por inducción de alta frecuencia, un método de calentamiento por haz de electrones y un método de calentamiento por láser. Adicionalmente, en el momento del calentamiento, puede hacerse que un gas tal como gas oxígeno esté presente de forma concomitante, puede añadirse ozono, o también puede adoptarse un método asistido por iones.

20 El espesor de la capa depositada por vapor es preferiblemente de aproximadamente 1 a 1000 nm. Cuando el espesor es 1 nm o inferior, no se desarrolla ninguna propiedad de barrera de gas, y cuando es 1000 nm o más, la flexibilidad de la película procesada en su conjunto se pierde para degradar la practicabilidad.

25 De acuerdo con la presente invención, también puede adoptarse una estructura en la que una capa de revestimiento estanca al gas se lamina en al menos un lado de la capa de resina de poliamida. Para la capa de revestimiento estanca al gas, se prefiere un copolímero de cloruro de polivinilideno (PVDC). Sin embargo, el material para capa de revestimiento estanca al gas no se limita particularmente.

30 PVDC es un polímero que incluye el 60 % en masa o más, preferiblemente, del 70 al 97 % en masa de la unidad de cloruro de vinilideno, y se usa en forma de un látex o revestido en al menos un lado de la capa de resina de poliamida. El tamaño de partícula medio de PVDC en el látex es preferiblemente de 0,05 a 0,5  $\mu m$  y particularmente preferiblemente de 0,07 a 0,3  $\mu m$ . En PVDC, dentro de un rango que no altere las ventajas de la presente invención, también pueden usarse de forma concomitante diversos aditivos, tales como un agente antibloqueante, un agente de reticulación, y un repelente al agua y un agente antiestático.

35 El espesor de la capa de revestimiento estanca al gas que usa PVDC está dentro de un intervalo preferiblemente de 0,5  $\mu m$  a 3,5  $\mu m$ , más preferiblemente de 0,7  $\mu m$  a 30  $\mu m$  y además preferiblemente de 1,0  $\mu m$  a 2,5  $\mu m$ . Cuando la capa de revestimiento es más fina de 0,5  $\mu m$ , apenas se desarrolla una propiedad de barrera de gas suficiente. Por otro lado, cuando la capa de revestimiento es más gruesa de 3,5  $\mu m$ , el efecto de la capa de revestimiento se satura y adicionalmente, las propiedades físicas de la película pueden deteriorarse.

40 La fuerza de adherencia entre la capa de resina de poliamida, que es la película de sustrato, y la capa de revestimiento estanca al gas es preferiblemente 0,8 N/cm o más, más preferiblemente 1,0 N/cm o más y además preferiblemente 2,0 N/cm o más. Cuando la fuerza de adherencia es menor que el valor especificado de este modo, la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca al gas pueden deslaminarse entre sí en el momento de un tratamiento de ebullición o un tratamiento de retorte, o no puede conseguirse suficiente fuerza de sellado.

50 Cuando se forma la capa de revestimiento estanca al gas, es importante formar la capa de revestimiento estanca al gas en una fases en la que la cantidad del monómero es pequeña, después de la etapa de eliminación del monómero y antes del estirado, con el fin de mejorar la adhesión a la película de sustrato.

55 El método para revestir la capa de revestimiento estanca al gas no se limita particularmente; pueden adoptarse métodos tales como un método de revestimiento por rodillo de grabado, un método de revestimiento de rodillo inverso, un método de revestimiento por cuchilla de aire, un método de revestimiento de grabado inverso, un método de revestimiento de barra Mayer y un método de revestimiento de rodillo inverso, y diversos métodos de revestimiento como combinaciones de estos métodos, y diversos métodos de pulverización.

60 La capa de resina de poliamida puede someterse a un tratamiento de descarga corona o similar inmediatamente antes del revestimiento.

65 La película de resina de poliamida estirada biaxialmente, obtenida de este modo y que tiene una estructura en la que una capa estanca a gas se lamina, tiene una excelente resistencia y propiedades mecánicas como película de poliamida, y adicionalmente tiene una excelente propiedad de barrera de gas y una excelente adhesión entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento; en consecuencia, la película de resina de poliamida estirada

biaxialmente, obtenida de este modo, es útil adecuadamente como material de envasado.

De acuerdo con la presente invención, también puede adoptarse una estructura en la que la capa de resina de poliamida está laminada con una capa de resina sellante. La laminación de la capa de resina sellante en la capa de resina de poliamida permite impartir una propiedad de sellado térmico, y la capa de resina de poliamida laminada con la capa de resina sellante es útil como cuerpo de envasado.

Para la capa sellante, puede usarse una resina que tiene una adhesividad térmica satisfactoria. Los ejemplos de tal resina útil incluyen polietileno de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno de alta densidad, polietileno lineal, polipropileno, copolímero de acetato de etilenvinilo, resina de ionómero, copolímero de ácido etileno-acrílico/ácido metacrílico, copolímero de éster del ácido etileno-acrílico/ácido metacrílico, resinas de polietileno modificado con ácido/polipropileno y resinas de acetato de polivinilo. Estas pueden usarse cada una en solitario, pueden usarse como copolimerizadas o mezclas por fusión con otras resinas o componentes, o pueden usarse como modificadas o de otro modo. Estos componentes de resina pueden usarse cada uno como una única capa o como múltiples capas de al menos uno o más de estos componentes de resina. Particularmente preferidas entre estas son las resinas de poliolefina, tales como polietileno, polipropileno, copolímero de polietileno/polipropileno.

La capa de resina de poliamida se dispone en la capa más externa, la capa sellante se dispone como la capa más interna, y entre la capa de resina de poliamida y la capa sellante, una capa de papel de aluminio, una capa de resina estanca a gas, otra capa de resina termoplástica, otra capa de resina de poliamida y similares pueden laminarse de tal forma que los efectos ventajosos de la presente invención no se deterioren. El método de laminación no se limita particularmente; sin embargo, los ejemplos del método de laminación incluyen un método de laminación en seco, un método de laminación en húmedo, un método de laminación en seco sin disolventes y un método de laminación por extrusión.

La película que incluye una capa sellante laminada en la misma se sella con calor en el lado de la capa sellante y, por lo tanto, se usa preferiblemente como un cuerpo con forma de bolsa y un cuerpo de envasado, tal como un material de revestimiento para envasado de bandejas. Los ejemplos de la forma de bolsa incluyen formas tales como una bolsa sellada de tres lados, una bolsa sellada de cuatro lados, una bolsa almohada, una bolsa de pie y una bolsa propulsora.

Los ejemplos del método de formación de la capa sellante incluyen un método en el que la capa sellante se forma como una película y la película se lamina en la capa de resina de poliamida, un método de coextrusión en el que la capa de resina de poliamida y la capa sellante se extruyen simultáneamente para laminarse entre sí, y un método en el que la capa de resina de poliamida se reviste con una resina para formar la capa sellante usando un revestidor. Cuando la capa sellante se hace una vez para tomar una forma de la película, la película puede ser una película no estirada o una película estirada a un bajo aumento de estirado; sin embargo, en la práctica, la película es preferiblemente una película no estirada. Los ejemplos del método de formación de película útil incluyen un método de rama tensora en el que el calentamiento y la fusión se realizan en una extrusora, la extrusión se realiza a partir de un troquel en T, y la refrigeración para la solidificación se realiza con un rodillo de enfriamiento o similar, y un método tubular en el que la extrusión se realiza con un troquel redondo y enfriamiento para la solidificación se realiza por refrigeración de agua o refrigeración de aire.

Como el método para laminar la capa sellante formada en forma de película sobre la capa de resina de poliamida, puede aplicarse un método de producción común. Los ejemplos del método aplicable incluyen métodos de laminación tales como un método de laminación en seco, un método de laminación en húmedo, un método de laminación en seco sin disolvente y un método de laminación por extrusión. En particular, es preferible aplicar el método de laminación por extrusión.

Como alternativa, también puede usarse un método de laminación que usa un adhesivo, tal como poliuretano. En este caso, se prefiere un método en el que tanto la capa de resina de poliamida como la capa sellante se someten a un tratamiento de descarga corona o un tratamiento de fácil adhesión y, posteriormente, las superficies tratadas de este modo de estas capas se laminan entre sí a través de la intermediación de un adhesivo.

Como para la película obtenida por laminación de la capa de resina de poliamida y la capa sellante entre sí, el uso de la película obtenida como un cuerpo de envasado permite reducir la deposición del monómero de la capa de resina de poliamida sobre la superficie de la película en el momento de aplicar un tratamiento de esterilización basado en un tratamiento de calor en seco o húmedo al cuerpo de envasado. Por consiguiente, tal película es particularmente adecuada como un cuerpo de envasado, tal como un envase de alimento, que se someterá a un tratamiento de esterilización, tal como un tratamiento de ebullición o un tratamiento de retorte.

De acuerdo con la presente invención, también puede disponerse una capa de fácil adhesión formada por una resina de uretano o una resina de uretano-urea al menos por un lado de la capa de resina de poliamida.

La resina de uretano para este fin es un producto de reacción entre un compuesto polihidroxi y un poliisocianato.

Los ejemplos del compuesto polihidroxi usados como el material para el poliuretano pueden incluir polietilenglicol, polipropilenglicol, polietileno-propilenglicol, politetrametilenglicol, hexametilenglicol, tetrametilenglicol, 1,5-pentandiol, dietilenglicol, trietilenglicol, policaprolactona, adipato de polihexametileno, sebacato de polihexametileno, adipato de politetrametileno, sebacato de politetrametileno, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol y glicerina.

5 Los ejemplos del compuesto de poliisocianato pueden incluir diisocianato de hexametileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de tolieno, diisocianato de isoforona, un aducto entre diisocianato de tolieno y trimetilolpropano, y un aducto entre diisocianato de hexametileno y trimetiloletano.

10 La resina de uretano no se limita particularmente; sin embargo, preferiblemente, puede usarse resina de uretano en medio acuoso desde el punto de vista del problema del disolvente residual en la película y desde el punto de vista de una baja contaminación ambiental. Los ejemplos de la resina de uretano acuosa pueden incluir una resina de poliuretano auto-emulsionante de tipo ionómero, y adicionalmente pueden incluir resinas de uretano dispersadas en agua en las que los grupos carboxilo terminal se neutralizan con cationes de una amina, amoniaco, sodio y similares, o se neutralizan con aniones de ácido carboxílico y un halógeno, o con otros.

15 La resina de uretano-urea (resina de melamina-urea) es un compuesto obtenido haciendo reaccionar apropiadamente, entre sí, un compuesto polihidroxi, un poliisocianato, y una poliamina o un alcohol amino para que el compuesto contenga grupos urea.

20 Los ejemplos del compuesto polihidroxi y el compuesto poliisocianato usados para la resina de poliuretano-urea pueden incluir los mismos compuestos que los compuestos que se han descrito anteriormente para la resina de uretano.

25 Los ejemplos de la poliamina incluyen: diaminas de bajo peso molecular, tales como etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, hidrazina, 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, diaminotolueno, bis-(4-aminofenil)metano, bis(4-amino-3-clorofenil)metano, di-(aminometil)benceno, di-(2-amino-2-propil)benceno, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano, diaminociclohexano y di-(aminometil)ciclohexano; y aminas de bajo peso molecular que tienen tres o más grupos amino tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y 2,2'-diaminodietilamina.

30 Los ejemplos del alcohol amino incluyen compuestos que tienen al menos un grupo amino y al menos un grupo hidroxilo, tales como 2-hidroxiethylhidrazina, N-(2-hidroxiethyl)-1,2-diaminoetano, hidroxietil dietilentriamina y 3-aminopropanodiol. Además, la resina de melamina-urea no se limita particularmente en la forma de la misma de forma similar a la resina de uretano; sin embargo, puede usarse preferiblemente la resina de uretano-urea acuosa desde el punto de vista del problema del disolvente residual en la película y desde el punto de vista de una baja contaminación ambiental.

35 Con el fin de mejorar la adhesión a la capa de resina de poliamida y la resistencia del disolvente, es deseable usar de forma concomitante un agente de curado para la resina de uretano o la resina de uretano-urea. Los ejemplos del agente de curado incluyen compuestos isocianato, compuestos de melamina, compuestos epoxi, compuestos oxazolona, compuestos carbodiimida y compuestos aziridina. Estos compuestos pueden mezclarse cada uno en solitario o en combinación de dos o más de los mismos de tal forma que la vida útil y los rendimientos no se deterioren. Los compuestos de melamina pueden usarse preferiblemente desde el punto de vista de la curabilidad y la vida útil. En particular, pueden usarse preferiblemente melaminas metiloladas, y con el fin de controlar la reactividad e impartir la capacidad de almacenamiento, es preferible usar melaminas metiloladas en las que el grupo metilol está alcoxilado.

40 La etapa y la secuencia operativa de proporcionar una capa de fácil adhesión no se especifican particularmente. Los ejemplos del método de interés incluyen: un método de revestimiento en línea en el que se realiza un tratamiento de revestimiento de fácil adhesión en una lámina de resina de poliamida no estirada con orientación incompleta en el transcurso de la etapa de formación de la película y, posteriormente se realizan el estirado y la fijación térmica; y un método de revestimiento fuera de línea en el que el revestimiento se realiza en una capa de resina de poliamida estirada y termo-fijada. En particular, el método de revestimiento en línea es preferible desde los puntos de vista de la productividad y la calidad del producto.

45 El método de revestimiento implicado no se limita particularmente, y pueden usarse los mismos métodos que los métodos que se han descrito anteriormente para formar la capa de barrera.

50 La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención, con el fin de adquirir funcionalidad, puede someterse a, por ejemplo, un tratamiento antiestático para suprimir la generación de electricidad estática, o puede revestirse con diversos líquidos de revestimiento funcionales distintos del líquido de revestimiento de barrera que se ha descrito anteriormente.

55 El espesor de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de la presente invención no se limita particularmente; sin embargo, el espesor de interés está preferiblemente dentro de un intervalo de 10  $\mu\text{m}$  a 30  $\mu\text{m}$

cuando se usa la película de interés para fines de envasado.

5 La película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida de este modo puede someterse, cuando sea necesario, a tratamientos fisicoquímicos tales como un tratamiento de descarga corona, un tratamiento de enchapado, un tratamiento de limpieza y un tratamiento de tintura.

#### Ejemplos

10 A continuación, la presente invención se describe específicamente con referencia a los Ejemplos. Se apreciará que los métodos de evaluación de las diversas propiedades físicas en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos son como se indican a continuación.

(1) Cantidades extraídas del monómero de caprolactama y dímero cíclico en la película

15 [Preparación de la muestra de medición]

20 En primer lugar, se pesaron con precisión 0,5 g de la película cortada en un cuadrado de 0,5 cm y se pusieron en un vial con espacio de cabeza de 10 ml; se añadieron 10 ml de agua destilada en el vial y el vial se selló herméticamente con un tapón de caucho butilo y un tapón de aluminio; posteriormente, se realizó la extracción durante 2 horas en un baño de agua en ebullición (100 °C); después, tras enfriar el vial, se realizó la filtración con un filtro de disco de 0,45 µm para preparar una muestra de medición.

[Curvas de calibración]

25 En primer lugar, se disolvieron 0,1 g de caprolactama en 100 ml de agua destilada, y después la solución obtenida de este modo se diluyó adicionalmente para preparar una solución convencional de 100 ppm. Para el dímero que tiene menor solubilidad, se disolvieron 0,01 g del dímero en 100 ml de agua destilada para preparar una solución convencional. Cada una de estas soluciones convencionales se inyectó en cantidades de 1 a 10 µl para obtener las curvas de calibración.

30 [Condiciones HPLC]

Aparato: Sistema HPLC HP 1100 fabricado por Hewlett Packard Corp.

35 Columnas: Waters Puresil 5 µ C18 200 ångstrom; 4,6 mm x 250 mm (40 °C)

Detector: UV 210 nm

Elución: La elución se realizó durante 12 minutos con un eluyente de metanol/agua (relación en volumen) = 35/75; después, el eluyente se cambió a un eluyente de metanol/agua (relación en volumen) = 100/0 y la elución se realizó durante 30 minutos; y después, el eluyente se cambió al eluyente de metanol/agua (relación en volumen) = 35/75 durante un periodo de 5 minutos y la elución se realizó durante 20 minutos.

40

Caudal: 0,7 ml/min

Volumen de inyección: 10 µl, pero 50 µl para muestras de baja concentración

Límite de detección: 3 ppm

45 [Método de cálculo]

50 A partir de la concentración de monómero y la concentración de dímero cíclico de una muestra, detectadas en las condiciones que se han descrito anteriormente, la masa del monómero y la masa del dímero cíclico en la muestra se obtuvieron y se dividieron por la masa de la película; los valores obtenidos de este modo se definieron como las cantidades extraídas (% en masa) del monómero y el dímero.

(2) Contenido de agua

55 Una película no estirada que se había sometido a un tratamiento de absorción de agua se muestreó y se puso en un frasco de pesadas y después se secó; por lo tanto, el contenido de agua se obtuvo a partir de la variación de la masa entre antes y después del secado.

(3) Desigualdad del espesor

Usando un medidor de espesor por transmisión de rayos  $\beta$ , se midió el espesor a través del ancho cada 10 cm a lo largo de la dirección transversal de una película estirada, y el valor representado por la siguiente fórmula se definió como la desigualdad del espesor; y la desigualdad del espesor se evaluó a partir del valor obtenido de este modo en base a los tres grados siguientes, "G (bueno), A (medio), P (deficiente)", donde los valores del 15 % o menos, concretamente, los grados de "G" y "A", se determinaron como aptos.

$$\text{Desigualdad del espesor} = (\text{Espesor máximo a lo largo de la dirección transversal} - \text{espesor mínimo a lo largo de la dirección transversal}) / \text{espesor medio} \times 100$$

10 % o menos: G (bueno)  
 Exceso del 10 % y el 15 % o menos: A (medio)  
 Exceso del 15 %: P (deficiente)

(4) Operabilidad

Mediante la observación visual de la condición de una película no estirada que pasa a través de un baño de agua caliente, se evaluaron las condiciones de incidencia de arrugas, serpenteo y similares. El caso en el que no se produjeron arrugas, serpenteo y similares se evaluó como satisfactorio para marcarse con "G". El caso en el que se produjeron arrugas, serpenteo y similares se evaluó como deficiente para marcarse con "P."

(5) Viscosidad relativa

Los gránulos de la resina de poliamida se disolvieron en ácido sulfúrico al 96 % para que la concentración fuese 1 g/dl, y la viscosidad de la solución obtenida de este modo se midió en la condición de temperatura de 25 °C.

(6) Grupos amino terminal

La resina a medir se disolvió en un disolvente (fenol/etanol = 4/1 en una relación en volumen), a la solución obtenida de este modo se le añadió una cantidad predeterminada de ácido clorhídrico 0,02 N, y se realizó una valoración en retroceso con una solución 0,02 N de hidróxido sódico.

(7) Grupos carboxilo terminal

La resina a medir se disolvió en alcohol bencílico ajustado a 180 °C, a la solución obtenida de este modo se le añadió un indicador de fenoltaleína, y la solución se valoró en retroceso con una solución 0,02 N en etanol de hidróxido potásico.

(8) Ensayo de migración

Un lado de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente se sometió a un tratamiento de descarga corona, el lado tratado por descarga corona se revistió con un adhesivo de uretano (Takerack A-525/Takenate A-52, tipo de dos partes, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), la película revestida se secó con una secadora de aire caliente ajustada a 80 °C durante 10 segundos y, así, la cantidad de revestimiento de adhesivo se ajustó para ser de 3 g/m<sup>2</sup>. El lado revestido de adhesivo y el lado tratado por corona de una película sellante (CPP, fabricada por Tohcello Co., Ltd., película de polipropileno no estirada, RXC-21, espesor: 40  $\mu$ m) se unieron entre sí con un rodillo de presión (condición de presión: 80 °C) y se enrollaron, y la película unida se sometió a una maduración durante 72 horas en una atmósfera ajustada a 40 °C para preparar una película laminada.

Mientras que la película laminada obtenida se plegó por la mitad para formar una línea de pliegue a lo largo de la DM (dirección de la máquina) de la misma, ambos extremos se sellaron por calor continuamente cada uno con una anchura de 20 mm a 180 °C usando un sellador de prueba; adicionalmente, en la dirección normal a esta dirección de sellado, el sellado térmico se realizó de forma intermitente a un intervalo de 150 mm sobre una anchura de 10 mm para preparar una bolsa completada a medias con una anchura de aproximadamente 200 mm. La bolsa completada a medias se cortó de tal forma que las porciones selladas de ambos bordes DM tenían cada una 10 mm de anchura, y después a lo largo de la dirección normal a esta dirección de corte, la bolsa completada a medias se cortó en los límites de las porciones selladas; y, por lo tanto, se prepararon bolsas selladas de tres lados.

En cada una de estas bolsas, se pusieron 100 ml de agua purificada y se selló herméticamente con un sellador térmico; la bolsa se sometió a un tratamiento térmico en agua en ebullición durante 2 horas; después, el contenido se extrajo para ser una muestra de medición, y se midió la concentración de monómero (ppm) y la concentración de dímero cíclico (ppm) en la muestra de medición en las condiciones de HPLC del punto (1) que se ha descrito anteriormente.

(9) Propiedad de barrera de gas

La propiedad de barrera de gas se evaluó midiendo la permeabilidad al oxígeno.

5 La permeabilidad al oxígeno se evaluó midiendo la permeabilidad al gas oxígeno en una atmósfera de una temperatura de 20 °C y una humedad relativa del 65 % usando un comprobador de la barrera de oxígeno (OX-TRAN 2/20) fabricado por Mocon, Inc.

10 La propiedad de barrera de gas se evaluó antes y después de un tratamiento Gelbo. El tratamiento Gelbo fue tal que se aplicaron 30 veces de movimientos de estirado en rotación de 440° usando un comprobador Gelbo fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.

(10) Propiedad anti-poros

15 La propiedad anti-poros se evaluó en base al ensayo Gelbo que proporcionó un índice para la resistencia de flexión.

Específicamente, a partir de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente, se cortaron cinco muestras de un tamaño de 300 mm en DM x 200 mm en DT (dirección transversal). En cada una de las muestras se ejerció 5000 veces de movimientos de estirado en rotación de 440° en un entorno de 20 °C y HR al 65 %, usando el comprobador Gelbo fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd. Posteriormente, la evaluación se realizó contando el número de poros generados en la muestra.

20

(11) Fuerza de adherencia de una película que tiene una capa de revestimiento estanca al gas

25 El lado revestido por PVDC de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente se revistió con un adhesivo de uretano (LX-401A/SP-60, tipo de dos partes, fabricado por Dainippon Ink and Chemicals, Inc.) para que la cantidad de revestimiento fuese de 3,0 g/m<sup>2</sup> (seco). A través de la intermediación de la capa revestida, una película sellante (LLDPE, película de polietileno de baja densidad lineal fabricada por Tohcello Co., Ltd., T.U.X. FCS, espesor: 50 µm) se unió al lado revestido por PVDC mediante laminado en seco, y se realizó la maduración a 40 °C durante 3 días para producir una película laminada.

30

La película laminada obtenida se cortó en tiras de un tamaño de 100 mm en DM x 15 mm en DT en un entorno de 20 °C y HR al 65 %, y cada una de las tiras se despegó 30 mm en DM entre la película de resina de poliamida estirada biaxialmente y el sellante usando un par de pinzas y, por lo tanto, se prepararon especímenes de ensayo de la fuerza del laminado. Mediante el uso de un comprobador de tracción (AS-IS, fabricado por Shimadzu Corp.) equipado con una célula de carga para mandriles de medición y muestra de 50 N, se aseguraron los extremos despegados de cada uno de los especímenes. Posteriormente, cada uno de los especímenes se despegó 50 mm en DM a una velocidad de tracción de 300 mm/min mientras que cada uno de los especímenes se mantenía en una "forma de T" por el propio medidor, y el valor medio de la fuerza en ese momento se midió. Tal medición se realizó para cinco especímenes, y el valor medio de los valores obtenidos de este modo se tomó como la fuerza de adherencia.

35

40

45 En este caso, cuando la fuerza de adherencia entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca al gas es insuficiente, únicamente se obtiene una baja fuerza de adherencia y, adicionalmente, en el momento de la medición, la interfaz de descamación se mueve con respecto entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca al gas. Por lo tanto, el valor medido de este modo se tomó como el índice que indica la adhesión entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca al gas. Los casos en los que la fuerza de adherencia fue 0,8 N/cm o más se determinaron como aptos.

(12) Examen del aspecto externo después del tratamiento de esterilización

50

La película en la que una capa de resina de poliamida se laminó con una capa de resina sellante se cortó a un tamaño de 300 mm en DM x 200 mm en DT, y usando un sellador por impulso (fabricado por Fuji Impulse Co., Ltd.), se preparó una bolsa sellada de cuatro lados que tenía un tamaño externo de 150 mm en DM x 200 mm en DT y una anchura de sellado de 10 mm. La bolsa sellada de cuatro lados se cargó con 100 ml de agua purificada según el contenido de la misma.

55

La bolsa sellada de cuatro lados en forma de un cuerpo de envase lleno con el contenido de la misma se sometió a un tratamiento de esterilización usando un aparato de cocción para esterilización a alta presión y alta temperatura (RCS-60SPXTG, fabricado por Hisaka Works, Ltd.) en las condiciones que se adoptó pulverización de agua caliente, la temperatura del tratamiento fue de 120 °C, el tiempo del tratamiento fue de 30 minutos y la presión del tratamiento fue 177 kPa (1,8 kg/cm<sup>2</sup>). Posteriormente, la bolsa sellada de cuatro lados se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 2 horas.

60

65 El aspecto externo de la superficie de la película del cuerpo de envase después de haberse sometido al tratamiento de esterilización se evaluó en base a los siguientes estándares.

G (bueno): No se encontró ninguna variación de la superficie de la película entre antes y después del tratamiento de esterilización.

A (medio): No se encontró visualmente ninguna variación de la superficie de la película, pero el frotamiento de la superficie de la película revela ensuciamiento de color blanco.

5 P (deficiente): Se encontró visualmente ensuciamiento de color blanco.

(13) Fuerza del laminado de una película que tiene una capa de resina sellante

10 La película en la que la capa de resina de poliamida se laminó con la capa de resina sellante se cortó en tiras de un tamaño de 100 mm en DM x 15 mm en DT en un entorno de 20 °C y HR al 65 %, y cada una de las tiras se despegó 30 mm en DM entre la película de resina de poliamida estirada biaxialmente y el sellante usando un par de pinzas y, por lo tanto, se prepararon especímenes de ensayo de la fuerza del laminado. Mediante el uso de un comprobador de tracción (AS-IS, fabricado por Shimadzu Corp.) equipado con una célula de carga para mandriles de medición y muestra de 50 N, se aseguraron los extremos despegados de cada uno de los especímenes. Posteriormente, cada uno de los especímenes se despegó 50 mm en DM a una velocidad de tracción de 300 mm/min mientras que cada uno de los especímenes se mantuvo en una "forma de T" por el propio medidor, y el valor medio de la fuerza en ese momento se midió. Tal medición se realizó para cinco muestras y el valor medio de los valores obtenidos de este modo se tomó como la fuerza del laminado.

20 (14) Fuerza de adherencia de la película que tiene una capa de fácil adhesión

25 La superficie de la capa de fácil adhesión de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente se revistió con un adhesivo de uretano (Takerack A-525/Takenate A-52, tipo de dos partes, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.) con una cantidad de revestimiento de 3 g/m<sup>2</sup>, y la película revestida se secó con una secadora de aire caliente ajustada a 80 °C durante 10 segundos. Después, el lado revestido de adhesivo y el lado tratado por corona de una película sellante (CPP, fabricada por Tohcello Co., Ltd., película de polipropileno no estirada, RXC-21, espesor: 40 µm) se unieron entre sí con un rodillo de presión. Después, la película unida se sometió a una maduración en las condiciones de 40 °C y 4 días para preparar una película laminada.

30 La película laminada obtenida se cortó en tiras de un tamaño de 100 mm en DM x 15 mm en DT en un entorno de 20 °C y HR al 65 %, y cada una de las tiras se despegó 30 mm en DM entre la película de resina de poliamida estirada biaxialmente y el sellante usando un par de pinzas, y usando un comprobador de tracción (AS-IS, fabricado por Shimadzu Corp.) equipado con una célula de carga para mandriles de medición y muestra de 50 N, se aseguraron los extremos despegados de cada una de las tiras. Posteriormente, cada una de las tiras se despegó 35 50 mm en DM a una velocidad de tracción de 300 mm/min mientras que cada uno de los especímenes se mantuvo en "forma de T" por el propio medidor, y se midió la fuerza de descamación (descamación húmeda en agua con forma de T). Tal medición se realizó para cinco muestras y el valor medio de los valores obtenidos de este modo se tomó como la fuerza de adherencia.

40 Los materiales usados en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos son como se indican a continuación.

[Material a]

45 En un recipiente de reacción sellado herméticamente con un agitador, se pusieron 100 partes en masa de ε-caprolactama, 0,12 partes en masa (10 mmol/kg en relación con ε-caprolactama) de ácido benzoico y 3 partes en peso de agua, se aumentó la temperatura y se dejó que experimentasen una reacción de policondensación a una presión de 0,5 MPa a una temperatura de 260 °C. El producto de reacción obtenido de este modo se dispensó del recipiente de reacción y después se cortó en forma de viruta. El producto con forma de viruta se refinó y se secó para producir el material a. En el material con forma de viruta a, la cantidad del grupo carboxilo terminal se descubrió que era 46 mmol/kg, la cantidad del grupo amino terminal se descubrió que era 36 mmol/kg y la viscosidad relativa se descubrió que era 3,03.

[Material b]

55 En un recipiente de reacción sellado herméticamente con un agitador, se pusieron 100 partes en masa de ε-caprolactama y 3 partes en peso de agua, se aumentó la temperatura y se dejó que experimentasen una reacción de policondensación a una presión de 0,5 MPa a una temperatura de 260 °C. El producto de reacción obtenido de este modo se dispensó del recipiente de reacción y después se cortó en forma de viruta. El producto con forma de viruta se refinó y se secó para producir el material b. En el material con forma de viruta b, la cantidad del grupo carboxilo terminal se descubrió que era 45 mmol/kg, la cantidad del grupo amino terminal se descubrió que era 46 mmol/kg y la viscosidad relativa se descubrió que era 3,01.

60

[Material c]

5 En un recipiente de reacción sellado herméticamente con un agitador, se pusieron 100 partes en masa de  $\epsilon$ -caprolactama, 0,04 partes en masa (3,3 mmol/kg con respecto a  $\epsilon$ -caprolactama) de ácido benzoico y 3 partes en peso de agua, se aumentó la temperatura y se dejó que experimentasen una reacción de policondensación a una presión de 0,5 MPa a una temperatura de 260 °C. El producto de reacción obtenido de este modo se dispensó del recipiente de reacción y después se cortó en forma de viruta. El producto con forma de viruta se refinó en un tiempo de refinación menor que en el caso del material a para producir el material c abundante en el dímero cíclico. En el material con forma de viruta c, la cantidad del grupo carboxilo terminal se descubrió que era 47 mmol/kg, la cantidad del grupo amino terminal se descubrió que era 42 mmol/kg y la viscosidad relativa se descubrió que era 3,05.

[Viruta de base]

15 Una viruta de base se preparó mezclando por fusión 6 partes en masa de una partícula fina inorgánica (Syloid SY-150, fabricada por Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd.) con 100 partes en masa del material a.

Ejemplo 1

20 El material a y la viruta de base se mezclaron entre sí para que la proporción de mezcla de la partícula fina inorgánica fuese del 0,05 % en masa, se pusieron en una extrusora, se fundieron en un cilindro calentado a una temperatura de 270 °C, se extruyeron de un orificio de troquel en T en una forma de lámina, y se enfriaron rápidamente poniendo la lámina en contacto estrecho con un tambor rotativo enfriado a 10 °C para producir una película no estirada de 150  $\mu$ m de espesor. La cantidad del monómero extraído de la película no estirada se descubrió que era del 0,191 % en masa, y la cantidad del dímero cíclico extraído de la película no estirada se descubrió que era del 0,030 % en masa.

30 A continuación, la película no estirada que se ha descrito anteriormente se guió a un baño de eliminación del monómero ajustado a una temperatura de 53 °C y un pH de 7,9 como se muestra en la Tabla 1, y se sumergió en agua únicamente durante 1 minuto como se describe en la Tabla 1 según la etapa de eliminación del monómero (A). Posteriormente, la película no estirada se guió a un baño de regulación del contenido de agua ajustado a 60 °C y se sumergió en agua durante 20 segundos según la etapa de regulación del contenido de agua (B) para que se absorbiera el agua con el fin de conseguir un contenido de agua del 6,3 % en masa como se muestra en la Tabla 1. Después, la película no estirada con agua absorbida se guió a una máquina de estirado biaxial simultáneo y se sometió a un estirado biaxial simultáneo con un aumento longitudinal de 3,3 y un aumento transversal de 3,0. Sucesivamente, la película estirada se trató por calor a una temperatura de 210 °C, y se sometió a un tratamiento de relajación del 5 % en la dirección transversal para producir una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15  $\mu$ m de espesor. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor y la operabilidad de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

40 Como se muestra en la Tabla 1, únicamente el monómero se eliminó selectivamente, y la cantidad del monómero extraído se descubrió que había descendido extremadamente. La cantidad del dímero cíclico extraído se descubrió que era igual que en la película no estirada.

45 A continuación, la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida y la película sellante que se ha descrito anteriormente se laminaron en seco entre sí usando el adhesivo de uretano que se ha descrito anteriormente para preparar así una película laminada. Después, la película laminada obtenida se sometió al ensayo de migración de monómero que se ha descrito anteriormente, y como se muestra en la Tabla 1, no se detectó ni el monómero ni el dímero.

[Tabla 1]

|            | Resina del material |                     | Película no estirada             |                                | Etapa de eliminación del monómero (A) |                  |              | Etapa de regulación del contenido de agua (B) | Método de estirado  | Película estirada                            |                                  | Operabilidad | Designación del espesor | Ensayo de migración            |                                  |
|------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------|--------------|---|---------------------|--|----------------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
|            | Material            | Viscosidad relativa | Cantidad de monómero (% en masa) | Cantidad de dímero (% en masa) | pH                                    | Temperatura (°C) | Tiempo (min) |   |                     | Contenido de agua en la película (% en masa) | Cantidad de monómero (% en masa) |              |                         | Cantidad de dímero (% en masa) | Cantidad de monómero (ppm)       |
| Ej. 1      | a                   | 3,03                | 0,191                            | 0,030                          | 7,9                                   | 53               | 1,0          | 6,3   | Estirado simultáneo | 0,003  | 0,028                            | G            | G                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior   |
| Ej. 2      | a                   | 3,03                | 0,171                            | 0,028                          | 7,0                                   | 53               | 1,0          | 6,1   | Estirado simultáneo | 0,003  | 0,022                            | G            | G                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior   |
| Ej. 3      | a                   | 3,03                | 0,186                            | 0,031                          | 7,9                                   | 40               | 2,0          | 7,2   | Estirado simultáneo | 0,006  | 0,027                            | G            | G                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior   |
| Ej. 4      | a                   | 3,03                | 0,187                            | 0,029                          | 7,9                                   | 40               | 8,0          | 8,9   | Estirado simultáneo | 0,003  | 0,024                            | G            | G                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior * |
| Ej. 5      | a                   | 3,03                | 0,212                            | 0,029                          | 7,9                                   | 65               | 0,5          | 7,6   | Estirado simultáneo | 0,005  | 0,029                            | G            | A                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior   |
| Ej. 6      | a                   | 3,03                | 0,193                            | 0,026                          | 8,5                                   | 25               | 4,0          | 6,7   | Estirado simultáneo | 0,038  | 0,026                            | G            | G                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior   |
| Ej. 7      | b                   | 3,01                | 0,355                            | 0,037                          | 7,9                                   | 53               | 1,0          | 6,4   | Estirado simultáneo | 0,004  | 0,034                            | G            | G                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior   |
| Ej. 8      | c                   | 3,05                | 0,298                            | 0,121                          | 7,0                                   | 30               | 0,5          | 6,5   | Estirado simultáneo | 0,078  | 0,118                            | G            | G                       | 15                             | Límite de detección o inferior   |
| Ej. 9      | a                   | 3,03                | 0,373                            | 0,037                          | 7,9                                   | 53               | 1,0          | Etapa no realizada                            | Estirado sucesivo   | 0,004  | 0,034                            | G            | G                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior   |
| Ej. 10     | a                   | 3,03                | 0,201                            | 0,026                          | 7,9                                   | 68               | 9,0          | 6,5   | Estirado simultáneo | 0,061  | 0,031                            | G            | G                       | Límite de detección o inferior | Límite de detección o inferior   |
| Ej. Com. 1 | a                   | 3,03                | 0,194                            | 0,029                          | Etapa no realizada                    |                  |              | 6,0   | Estirado simultáneo | 0,107  | 0,028                            | G            | G                       | 120                            | Límite de detección o inferior   |
| Ej. Com. 2 | b                   | 3,01                | 0,384                            | 0,032                          | 7,9                                   | 53               | 0,1          | 6,0   | Estirado simultáneo | 0,269  | 0,036                            | G            | G                       | 540                            | Límite de detección o inferior   |

| Ej. Com.   | Resina del material |                     | Película no estirada             |                                | Etapa de eliminación del monómero (A) |                  |              | Etapa de regulación del contenido de agua (B) | Método de estirado  | Película estirada                            |                                  | Operabilidad | Designación del espesor | Ensayo de migración            |                                |
|------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------|--------------|---|---------------------|--|----------------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|            | Material            | Viscosidad relativa | Cantidad de monómero (% en masa) | Cantidad de dímero (% en masa) | pH                                    | Temperatura (°C) | Tiempo (min) |   |                     | Contenido de agua en la película (% en masa) | Cantidad de monómero (% en masa) |              |                         | Cantidad de dímero (% en masa) | Cantidad de monómero (ppm)     |
| Ej. Com. 3 | a                   | 3,03                | 0,205                            | 0,034                          | 7,9                                   | 80               | 1,0          | 8,2   | Estirado simultáneo | Abundantes arrugas                           |                                  | P            | G                       | No realizado                   |                                |
| Ej. Com. 4 | a                   | 3,03                | 0,207                            | 0,036                          | 7,9                                   | 15               | 5,0          | 6,3   | Estirado simultáneo | 0,114  | 0,029                            | G            | P                       | 110                            | Límite de detección o inferior |
| Ej. Com. 5 | a                   | 3,03                | 0,184                            | 0,032                          | 6,0                                   | 53               | 1,0          | 6,2   | Estirado simultáneo | 0,142  | 0,029                            | G            | G                       | 140                            | Límite de detección o inferior |
| Ej. Com. 6 | a                   | 3,03                | 0,189                            | 0,029                          | 7,9                                   | 53               | 11,0         | 11,3  | Estirado simultáneo | Fallos en el aspecto de enrollamiento        |                                  | G            | P                       | No realizado                   |                                |

## Ejemplo 2

El pH del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) se modificó a 7,0 como se describe en la Tabla 1. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 6,1 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

## Ejemplo 3

La temperatura del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) y el tiempo de tratamiento de la etapa de eliminación del monómero (A) se modificaron a 40 °C y 2,0 minutos, respectivamente, como se describe en la Tabla 1. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 7,2 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

## Ejemplo 4

La temperatura del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) y el tiempo de tratamiento de la etapa de eliminación del monómero (A) se modificaron a 40 °C y 8,0 minutos, respectivamente, como se describe en la Tabla 1. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 8,9 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

## Ejemplo 5

La temperatura del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) y el tiempo de tratamiento de la etapa de eliminación del monómero (A) se modificaron a 65 °C y 0,5 minutos, respectivamente, como se describe en la Tabla 1. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 7,6 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

## Ejemplo 6

El pH y la temperatura del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) y el tiempo de tratamiento de la etapa de eliminación del monómero (A) se modificaron a 8,5, 25 °C y 4,0 minutos, respectivamente, como se describe en la Tabla 1. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 6,7 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

## Ejemplo 7

El material b se usó en lugar del material a. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 6,4 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

## Ejemplo 8

El material c se usó en lugar del material a. Adicionalmente, el pH y la temperatura del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) y el tiempo de tratamiento de la etapa de eliminación del monómero (A) se modificaron a 7,0, 30 °C y 0,5 minutos, respectivamente, como se describe en la Tabla 1. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 1, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15 µm de espesor. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 6,5 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

En los Ejemplos 1 a 8, la etapa de eliminación del monómero se realizó en las condiciones predeterminadas y, por lo tanto, las cantidades de monómero en las películas estiradas obtenidas eran notablemente menores que en las películas no estiradas. En el ensayo de migración de cada una de las películas estiradas obtenidas, el monómero no se detectó sustancialmente, o era una cantidad extremadamente pequeña incluso cuando el monómero se detectó.

## Ejemplo Comparativo 1

La etapa de eliminación del monómero (A) se omitió. De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 1. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 6,0 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

Incluso cuando la etapa de eliminación del monómero se omitió, la cantidad del monómero contenido en la película estirada obtenida es menor que la cantidad del monómero contenido en la película no estirada y, por lo tanto, se reveló que el monómero se descargó en el aire durante la etapa de estirado o durante la etapa de tratamiento por calor. Sin embargo, la cantidad del monómero en la película estirada obtenida seguía siendo mayor, y el monómero se detectó en una cantidad mayor en el ensayo de migración.

## Ejemplo Comparativo 2

El tiempo de la etapa de eliminación del monómero (A) se ajustó a un tiempo tan corto como de 0,1 minutos como se describe en la Tabla 1. De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 7. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 6,0 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

El tiempo de la etapa de eliminación del monómero (A) fue demasiado corto, de manera que la cantidad del monómero en la película estirada obtenida fuese mayor, y el monómero se detectó en una cantidad mayor en el ensayo de migración.

## Ejemplo Comparativo 3

La temperatura del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) se ajustó a una temperatura tan alta como 80 °C como se describe en la Tabla 1. Adicionalmente, el tiempo de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se redujo de tal manera que el contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) fue el 8,2 % en masa. De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 1. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

La temperatura del baño de eliminación del monómero fue alta y se produjeron arrugas y, por lo tanto, el estirado se realizó de forma no uniforme para degradar la operabilidad.

## Ejemplo Comparativo 4

Como se muestra en la Tabla 1, la temperatura del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) se ajustó a una temperatura tal baja como 15 °C, y adicionalmente, el tiempo de la etapa (A) se ajustó a 5,0 minutos. De otro modo, el procedimiento es el mismo que en el Ejemplo 1. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 6,3 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

La temperatura del baño de eliminación del monómero fue demasiado baja y, por lo tanto, la cantidad del monómero en la película estirada fue un valor mayor. Adicionalmente, la desigualdad del espesor fue grande y ofreció problemas en la etapa de laminación.

#### 5 Ejemplo Comparativo 5

El pH del agua usada en la etapa de eliminación del monómero (A) se ajustó a un valor tan bajo como 6,0 como se describe en la Tabla 1. De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 1. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 6,2 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

El pH del baño de eliminación del monómero fue demasiado bajo y, por lo tanto, la cantidad del monómero en la película estirada fue un valor mayor.

#### Ejemplo Comparativo 6

El tiempo de la etapa de eliminación del monómero (A) se ajustó a un valor tan largo como 11 minutos como se describe en la Tabla 1, y en la etapa de regulación del contenido de agua (B), la eliminación del contenido de agua se realizó poniendo la película en contacto con un rodillo que tenía una capa de absorción de agua. De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 1. El contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se descubrió que era del 11,3 % en masa. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

El contenido de agua de la película en el momento del estirado fue demasiado alto y, por lo tanto, la desigualdad del espesor fue importante y únicamente se obtuvo una película que tenía un aspecto de enrollamiento deficiente.

#### Ejemplo 9

El material a y la viruta de base se mezclaron entre sí para que la proporción de mezcla de la partícula fina inorgánica fuese del 0,05 % en masa, se pusieron en una extrusora, se fundieron en un cilindro calentado a una temperatura de 260 °C, se extruyeron por fusión de un troquel en T en una forma de lámina y se enfriaron rápidamente poniendo la lámina en contacto estrecho con un tambor rotativo que tenía una temperatura superficial de 10 °C, usando un método de molde con cuchilla de aire para producir una película no estirada de 150 µm de espesor. La cantidad del monómero extraído de la película no estirada se descubrió que era del 0,373 % en masa, y la cantidad del dímero cíclico extraído de la película no estirada se descubrió que era del 0,037 % en masa. A continuación, la película no estirada se estiró longitudinalmente a una temperatura de 55 °C con un aumento de estirado de 2,8 usando una máquina de estirado DM compuesta por un grupo de rodillos térmicos diferencias en velocidad circunferencial entre sí.

A continuación, la película se sumergió en un baño de eliminación del monómero ajustado a una temperatura de 53 °C y un pH de 7,9 durante 1,0 minutos y, posteriormente, la película se estiró transversalmente a 90 °C con un aumento de 3,7 para realizar un tratamiento de estirado sucesivo.

Posteriormente, en la rama tensora, la temperatura se aumentó lentamente y el tratamiento por calor se realizó a una última temperatura máxima de 210 °C, y adicionalmente se realizó una relajación del 2 % a 210 °C en DT. Después, la película se enfrió a 100 °C para producir una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15 µm de espesor.

La cantidad del monómero extraído de la película estirada biaxialmente obtenida se descubrió que era tan pequeña como del 0,004 % en masa, y la cantidad del dímero cíclico extraído de la película estirada biaxialmente obtenida se descubrió que era del 0,034 % en masa.

A continuación, la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida y la película sellante que se ha descrito anteriormente se laminaron en seco entre sí usando el adhesivo de uretano que se ha descrito anteriormente para preparar así una película laminada. Después, la película laminada obtenida se sometió al ensayo de migración de monómero que se ha descrito anteriormente, y como se muestra en la Tabla 1, no se detectó ni el monómero ni el dímero.

#### Ejemplo 10

El material a y la viruta de base se mezclaron entre sí para que la proporción de mezcla de la partícula fina inorgánica fuese del 0,05 % en masa, se pusieron en una extrusora, se fundieron en un cilindro calentado a una

temperatura de 270 °C, se extruyeron de un orificio de troquel en T en una forma de lámina, y se enfriaron rápidamente poniendo la lámina en contacto estrecho con un tambor rotativo enfriado a 10 °C para producir una película no estirada de 150 µm de espesor. La cantidad del monómero extraído de la película no estirada se descubrió que era del 0,201 % en masa, y la cantidad del dímero cíclico extraído de la película no estirada se descubrió que era del 0,026 % en masa.

A continuación, la película no estirada se guió a un baño de regulación del contenido de agua ajustado a 40 °C y en primer lugar se sumergió en agua durante 20 segundos según la etapa de regulación del contenido de agua (B) para que se absorbiera el agua con el fin de conseguir el contenido de agua predeterminado mostrado en la Tabla 1. A continuación, la película no estirada de absorción de agua se guió a una máquina de estirado biaxial simultáneo y se sometió a un estirado biaxial simultáneo con un aumento longitudinal de 3,3 y un aumento transversal de 3,0. Sucesivamente, la película estirada se trató por calor a una temperatura de 210 °C, y se sometió a un tratamiento de relajación del 5 % en la dirección transversal para producir una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15 µm de espesor. A continuación, la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida se guió a un baño de eliminación del monómero ajustado a 68 °C y un pH de 7,9 como se muestra en la Tabla 1, y se sumergió en agua únicamente durante 9,0 minutos según la etapa de eliminación del monómero (A). Posteriormente, mientras la película estirada se estaba secando por soplado de aire caliente a 90 °C, la película estirada se enrolló. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y el ensayo de migración de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 1.

Como se muestra en la Tabla 1, la cantidad del monómero en la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida fue notablemente menor que en la película no estirada y, adicionalmente, en el ensayo de migración de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, el monómero no se detectó sustancialmente.

#### Ejemplos 11 a 20

Las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos 1 a 10 se depositaron por vapor con aluminio para que el espesor de la deposición fuese 30 nm usando un aparato de deposición de vapor térmico al vacío térmico por haz de electrones. Se midieron los rendimientos de la barrera de gas de las películas depositadas por vapor de este modo. Adicionalmente, las películas depositadas por vapor se sometieron al tratamiento Gelbo y se midieron los rendimientos de la barrera de gas de las películas depositadas por vapor tratadas de este modo. Los resultados obtenidos de esta manera se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

|             | Película antes de la deposición de vapor | Propiedad de la barrera de gas (película depositada por vapor) |   |
|-------------|--|--|---|
|             |  | Antes del tratamiento Gelbo<br>(ml/(m <sup>2</sup> ·d·MPa))    | Después del tratamiento Gelbo<br>(ml/(m <sup>2</sup> ·d·MPa)) |
| Ej. 11      | Película del Ejemplo 1                   | 25,6   | 50,2  |
| Ej. 12      | Película del Ejemplo 2                   | 30,6   | 45,9  |
| Ej. 13      | Película del Ejemplo 3                   | 33,5   | 70,6  |
| Ej. 14      | Película del Ejemplo 4                   | 20,6   | 40,5  |
| Ej. 15      | Película del Ejemplo 5                   | 31,7   | 51,3  |
| Ej. 16      | Película del Ejemplo 6                   | 20,8   | 40,8  |
| Ej. 17      | Película del Ejemplo 7                   | 18,9   | 35,5  |
| Ej. 18      | Película del Ejemplo 8                   | 23,5   | 65,1  |
| Ej. 19      | Película del Ejemplo 9                   | 28,3   | 34,7  |
| Ej. 20      | Película del Ejemplo 10                  | 19,9   | 97,6  |
| Ej. Com. 7  | Película del Ejemplo Comparativo 1       | 35,5   | 110,6   |
| Ej. Com. 8  | Película del Ejemplo Comparativo 2       | 40,8   | 210,4   |
| Ej. Com. 9  | Película del Ejemplo Comparativo 4       | 31,8   | 98,6  |
| Ej. Com. 10 | Película del Ejemplo Comparativo 5       | 39,4   | 133,4   |

#### Ejemplos Comparativos 7 a 10

Las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos Comparativos 1, 2, 4 y 5 se depositaron por vapor con aluminio para que el espesor de la deposición fuese 30 nm usando un aparato de deposición de vapor térmico al vacío térmico por haz de electrones para producir las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos Comparativos 7, 8, 9 y 10, respectivamente. Se midieron los rendimientos de la barrera de gas de las películas depositadas por vapor obtenidas de este modo. Adicionalmente, las películas depositadas

por vapor se sometieron al tratamiento Gelbo y se midieron los rendimientos de la barrera de gas de las películas depositadas por vapor tratadas de este modo. Los resultados obtenidos de esta manera se muestran en la Tabla 2.

5 Como se muestra en la Tabla 2, se descubrió que los Ejemplos 11 a 20 tenían un mayor rendimiento en la barrera de gas que los Ejemplos Comparativos 7 a 10. Esta tendencia fue particularmente notable después del tratamiento Gelbo. El hecho de que la propiedad de la barrera de gas fue peor en los Ejemplos Comparativos 7 a 10, que tenía más cantidad de monómero extraído, que en los Ejemplos 11 a 20, que tenía menor cantidad de monómero extraído, se deduce que puede atribuirse a la formación de los siguientes defectos sin deposición de vapor: En el caso en el que la cantidad del monómero depositada sobre la superficie de la película es mayor, cuando el  
10 tratamiento de deposición de vapor se aplica sobre tal monómero depositado y el monómero depositado se exfolia mediante el tratamiento Gelbo, la materia depositada por vapor también se exfolia junto con el monómero depositado y, por lo tanto, se forman defectos sin deposición de vapor.

#### Ejemplo 21

15 El material a y la viruta de base se mezclaron entre sí para que la proporción de mezcla de la partícula fina inorgánica fuese del 0,05 % en masa, se pusieron en una extrusora, se fundieron en un cilindro calentado a una temperatura de 270 °C, se extruyeron de un orificio de troquel en T en una forma de lámina, y se enfriaron rápidamente poniendo la lámina en contacto estrecho con un tambor rotativo enfriado a 10 °C para producir una  
20 película no estirada de 150 µm de espesor. La cantidad del monómero extraído de la película no estirada se descubrió que era del 0,189 % en masa.

A continuación, la película no estirada que se ha descrito anteriormente se guió a un baño de eliminación del monómero ajustado a 53 °C y un pH de 7,9 como se muestra en la Tabla 3, y se sumergió en agua únicamente durante 1,0 minutos según la etapa de eliminación del monómero (A). Posteriormente, la película no estirada se guió a un baño de regulación del contenido de agua ajustado a 60 °C y se hizo absorber el agua con el fin de conseguir un contenido de agua del 6,3% en masa como se muestra en la Tabla 3 según la etapa de regulación del contenido de agua (B). A continuación, un lado de la película no estirada de absorción de agua se revistió con un látex PVDC (L561B (concentración de contenido sólido: 50 % en masa), fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.) para que el  
30 espesor de la capa de revestimiento estanca al gas después del estirado fuese 2,0 µm. Posteriormente, la película no estirada revestida se guió a una máquina de estirado biaxial simultáneo y se sometió a un estirado biaxial simultáneo con un aumento DM de 3,3 y un aumento DT de 3,0. Sucesivamente, la película estirada se trató por calor a una temperatura de 210 °C, y se sometió a un tratamiento de relajación del 5 % en DT para producir una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15 µm de espesor que tenía propiedad de barrera de gas.

35 Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la propiedad de barrera de gas, propiedad anti-poros y la fuerza de adherencia de la misma. Los resultados obtenidos de esta manera se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3]

|             | Cantidad de monómero en la película no estirada (% en masa) | Etapa de eliminación del monómero (A) |                                    |              | Etapa de regulación del contenido de agua (B) | Agente de revestimiento | Método de estirado  | Cantidad de monómero en la película estirada (% en masa) | Espesor de la capa de revestimiento ( $\mu\text{m}$ ) | Rendimientos de la película estirada         |   |  |
|-------------|---|---------------------------------------|------------------------------------|--------------|---|-------------------------|---------------------|--|---|--|---|--|
|             |   | pH                                    | Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Tiempo (min) |   |                         |                     |  |   | Contenido de agua en la película (% en masa) | Propiedad de la barrera de gas ( $\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$ ) | Propiedad anti-poros (número de poros) |
| Ej. 21      | 0,189   | 7,9                                   | 53                                 | 1,0          | 6,3   | L561B                   | Estirado simultáneo | 0,002  | 2,0   | 68   | 1~3   | 3,46                                   |
| Ej. 22      | 0,189   | 7,9                                   | 53                                 | 1,0          | 6,3   | L561B                   | Estirado simultáneo | 0,002  | 0,7   | 128  | 0~1   | 3,06                                   |
| Ej. 23      | 0,189   | 7,9                                   | 53                                 | 1,0          | 6,3   | L561B                   | Estirado simultáneo | 0,002  | 3,3   | 52   | 3~5   | 3,14                                   |
| Ej. 24      | 0,337   | 7,9                                   | 68                                 | 9,0          | 6,5   | L536B                   | Estirado simultáneo | 0,085  | 1,5   | 80   | 0~2   | 1,75                                   |
| Ej. 25      | 0,193   | 8,5                                   | 25                                 | 4,0          | 6,7   | L536B                   | Estirado simultáneo | 0,038  | 1,5   | 72   | 0~2   | 1,98                                   |
| Ej. 26      | 0,373   | 7,9                                   | 53                                 | 1,0          | Etapa no realizada                            | L529B                   | Estirado sucesivo   | 0,004  | 1,6   | 86   | 0~2   | 2,74                                   |
| Ej. 27      | 0,189   | 7,9                                   | 53                                 | 1,0          | 6,3   | L561B                   | Estirado simultáneo | 0,002  | 0,3   | 202  | 0~1   | 3,23                                   |
| Ej. 28      | 0,189   | 7,9                                   | 53                                 | 1,0          | 6,3   | L561B                   | Estirado simultáneo | 0,002  | 4,0   | 35   | 7~9   | 3,08                                   |
| Ej. Com. 11 | 0,194   | Etapa no realizada                    |                                    |              | 6,0   | L561B                   | Estirado simultáneo | 0,107  | 1,5   | 73   | 0~2   | 0,75                                   |
| Ej. Com. 12 | 0,184   | 6,0                                   | 53                                 | 11,0         | 6,2   | L561B                   | Estirado simultáneo | 0,142  | 2,2   | 66   | 2~3   | 0,48                                   |

Ejemplos 22 y 23

5 En cada uno de los Ejemplos 22 y 23, el espesor de la capa de revestimiento estanca al gas se modificó al valor descrito en la Tabla 3. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 21, se obtuvieron películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. Los resultados de evaluación para las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente obtenidas se muestran en la Tabla 3.

Ejemplos 24 y 25

10 En cada uno de los Ejemplos 24 y 25, las condiciones de la etapa de eliminación del monómero (A) y el contenido de agua de la película se modificaron como se describe en la Tabla 3 y, adicionalmente, el agente de revestimiento se modificó a un látex PVDC (L536B (concentración de contenido sólido: 50 % en masa), fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.) y el espesor de la capa de revestimiento estanca al gas se modificó como se describe en la Tabla 3. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 21, se obtuvieron películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. Los resultados de evaluación para las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente obtenidas se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 26

20 El material a y la viruta de base se mezclaron entre sí para que la proporción de mezcla de la partícula fina inorgánica fuese del 0,05 % en masa, se pusieron en una extrusora, se fundieron en un cilindro calentado a una temperatura de 260  $^{\circ}\text{C}$ , se extruyeron por fusión de un troquel en T en una forma de lámina, y se enfriaron rápidamente poniendo la lámina en contacto estrecho con un tambor rotativo que tenía una temperatura superficial de 10  $^{\circ}\text{C}$  para producir una película no estirada de 150  $\mu\text{m}$  de espesor. La cantidad del monómero extraído de la película no estirada se descubrió que era del 0,373 % en masa.

25 A continuación, la película no estirada se estiró longitudinalmente a una temperatura de 55  $^{\circ}\text{C}$  con un aumento de estirado de 2,8 usando una máquina de estirado DM compuesta por un grupo de rodillos térmicos diferencias en velocidad circunferencial entre sí. Posteriormente, la película estirada se guió a la etapa de eliminación del monómero (A) sometida a las condiciones mostradas en la Tabla 3, y se revistió sucesivamente con un látex PVDC (L529B (concentración de contenido sólido: 50 % en masa), fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corp.) para que el espesor de la capa de revestimiento estanca al gas después del estirado fuese 1,6  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, la película estirada longitudinalmente revestida se estiró transversalmente a 90  $^{\circ}\text{C}$  con un aumento de 3,7 usando una rama tensora para realizar un tratamiento de estirado sucesivo.

30 Posteriormente, en la rama tensora, la temperatura se aumentó lentamente y el tratamiento por calor se realizó a una última temperatura máxima de 210  $^{\circ}\text{C}$ , y adicionalmente se realizó una relajación del 2 % a 210  $^{\circ}\text{C}$  en DT para producir una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. Los resultados de la evaluación de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida se muestran en la Tabla 3.

40 Ejemplo 27

El espesor de la capa de revestimiento estanca al gas se modificó a 0,3  $\mu\text{m}$ . De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 21. Los resultados de la evaluación de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 28

50 El espesor del revestimiento se modificó a 4,0  $\mu\text{m}$ . De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 21. Los resultados de la evaluación de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida se muestran en la Tabla 3.

55 En cualquiera de los Ejemplos 21 a 28, la cantidad de monómero de la película estirada fue del 0,1 % en masa o inferior y, por lo tanto, la fuerza de adherencia entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca al gas fue satisfactoria. Cuanto más gruesa era la capa de revestimiento estanca al gas, mejor fue la propiedad de barrera de gas y, por otro lado, más se degradó la propiedad anti-poros de la película; sin embargo, se descubrió que cada una de las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos 21 a 28 cumple un nivel de aprobación.

60 Ejemplo Comparativo 11

La etapa de eliminación del monómero (A) se omitió. Adicionalmente, el contenido de agua de la película después de la etapa de regulación del contenido de agua (B) se ajustó a 6,0 % en masa, y el espesor de la capa de revestimiento estanca al gas se ajustó a 1,5  $\mu\text{m}$ . De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 21. Los resultados de la evaluación de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida se muestran en

la Tabla 3.

Aunque la etapa de eliminación del monómero se omitió, la cantidad del monómero en la película estirada obtenida fue menor que la cantidad del monómero en la película no estirada; y, por lo tanto, se reveló que el monómero se descargó al aire durante la etapa de estirado o durante la etapa de tratamiento térmico. Sin embargo, la cantidad del monómero en la película estirada obtenida siguió siendo mayor y la adhesión entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca al gas no fue suficiente.

Ejemplo Comparativo 12

Como se muestra en la Tabla 3, las condiciones de la etapa de eliminación del monómero (A) se ajustaron de tal forma que el pH fue 6,0 y el tiempo fue 11,0 minutos. El contenido de agua de la película se ajustó al 6,2 % en masa. El espesor de la capa de revestimiento estanca al gas se ajustó a 2,2  $\mu\text{m}$ . De otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 21. Los resultados de la evaluación de la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida se muestran en la Tabla 3.

El pH del baño de eliminación del monómero fue demasiado bajo y, por lo tanto, la cantidad del monómero en la película estirada fue mayor y la adherencia entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca no fue suficiente.

Ejemplos 29 a 31

Las películas laminadas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos 29 a 31 se obtuvieron a partir de las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos 1 a 3, respectivamente, como se indica a continuación. Un lado de cada una de las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos 1 a 3 se sometió a un tratamiento de descarga corona, y el lado tratado por corona se revistió con un adhesivo (Takerack A-525/Takenate A-52, tipo de dos partes, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), la película revestida se secó con una secadora de aire caliente ajustada a 80 °C durante 10 segundos y, por lo tanto, la cantidad de revestimiento de adhesivo se ajustó para ser de 3,5 g/m<sup>2</sup>. El lado revestido de adhesivo y el lado tratado por corona de una película sellante (película CPP, fabricada por Tohcello Co., Ltd., película de polipropileno no estirada, RXC-21, espesor: 50  $\mu\text{m}$ ) se unieron entre sí con un rodillo de presión (condición de presión: 80 °C), y la película unida se sometió a una maduración en una atmósfera ajustada a 40 °C durante 72 horas para preparar una película laminada, concretamente, cada una de las películas laminadas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos 29 a 31.

Para cada una de las películas laminadas de resina de poliamida estiradas biaxialmente obtenidas, se evaluaron el aspecto externo después del tratamiento de esterilización y la fuerza del laminado de las mismas, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

|             | Película antes de la deposición de vapor | Película laminada  |                            |   |
|-------------|--|--|----------------------------|---|
|             |  | Evaluación del aspecto externo después del tratamiento de esterilización | Fuerza del laminado (N/cm) |   |
|             |  |  | Sin tratar                 | Después del tratamiento de esterilización |
| Ej. 29      | Película del Ejemplo 1                   | G  | 5,0                        | 4,6                                       |
| Ej. 30      | Película del Ejemplo 2                   | G  | 5,0                        | 4,7                                       |
| Ej. 31      | Película del Ejemplo 3                   | G  | 5,2                        | 4,9                                       |
| Ej. 32      | Película del Ejemplo 6                   | G  | 5,1                        | 4,7                                       |
| Ej. 33      | Película del Ejemplo 7                   | G  | 5,6                        | 5,0                                       |
| Ej. 34      | Película del Ejemplo 8                   | A  | 5,3                        | 4,8                                       |
| Ej. Com. 13 | Película del Ejemplo Comparativo 1       | P  | 3,3                        | 1,0                                       |
| Ej. Com. 14 | Película del Ejemplo Comparativo 2       | P  | 4,0                        | 2,0                                       |
| Ej. Com. 15 | Película del Ejemplo Comparativo 4       | No realizado   |                            |   |
| Ej. Com. 16 | Película del Ejemplo Comparativo 5       | P  | 3,5                        | 2,5                                       |

Ejemplos 32 a 34

5 Las películas laminadas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos 32 a 34 se obtuvieron aplicando el mismo tratamiento que en los Ejemplos 29 a 31 a las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos 6 a 8, respectivamente.

10 Para cada una de las películas laminadas de resina de poliamida estiradas biaxialmente obtenidas, se evaluaron el aspecto externo después del tratamiento de esterilización y la fuerza del laminado de las mismas, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 4.

15 En cada uno de los Ejemplos 29 a 34, la cantidad del monómero extraído de la película laminada de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida fue menor, no se encontró fallo en el aspecto externo en la película laminada con la capa de resina sellante después del tratamiento de esterilización y la fuerza del laminado fue suficiente.

Ejemplos Comparativos 13 a 16

20 Las películas laminadas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos Comparativos 13, 14, 15 y 16 se obtuvieron aplicando el mismo tratamiento que en los Ejemplos 29 a las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente de los Ejemplos Comparativos 1, 2, 4 y 5, respectivamente.

25 Para cada una de las películas laminadas de resina de poliamida estiradas biaxialmente obtenidas, se evaluaron el aspecto externo después del tratamiento de esterilización y la fuerza del laminado de las mismas, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 4.

30 En el Ejemplo Comparativo 13, la etapa de eliminación del monómero se omitió y, por lo tanto, la película laminada de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida siguió siendo mayor en la cantidad de monómero, y se descubrió que experimentó un fallo en el aspecto externo después del tratamiento de esterilización.

35 En el Ejemplo Comparativo 14, el tiempo de la etapa de eliminación del monómero (A) fue demasiado corto y, por lo tanto, la película laminada de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida fue mayor en la cantidad de monómero, y se descubrió que experimentó un fallo en el aspecto externo después del tratamiento de esterilización.

40 En el Ejemplo Comparativo 15, la temperatura del baño de eliminación del monómero fue demasiado baja y, por lo tanto, la cantidad del monómero en la película que forma la capa de resina de poliamida fue mayor, y adicionalmente, la desigualdad del espesor fue también grande. En consecuencia, se produjeron problemas en la etapa de laminado y no pudo obtenerse ninguna película laminada con una capa sellante.

45 En el Ejemplo Comparativo 16, el pH del baño de eliminación del monómero fue demasiado bajo y, por lo tanto, la película laminada de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida fue mayor en la cantidad de monómero y se descubrió que experimentó un fallo en el aspecto externo después del tratamiento de esterilización.

Ejemplos 35 a 40

50 Se preparó una mezcla mezclando juntas 100 partes en masa de una emulsión de uretano "KU-400SF" fabricada por Dainippon Ink and Chemicals, Inc. y 6 partes en masa de una resina de melamina "Beckamine APN" fabricada por Dainippon Ink and Chemicals, Inc., y la mezcla se diluyó con agua para preparar un líquido de revestimiento de fácil adhesión con la concentración ajustada al 10 % en masa. El líquido de revestimiento de fácil adhesión se aplicó a un lado de cada una de las películas no estiradas de absorción de agua sometidas a la etapa de eliminación del monómero (A) de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 6, y se secó. Posteriormente, cada una de las películas se guió a una máquina de estirado biaxial simultáneo y se sometió a un estirado biaxial simultáneo con un aumento de 3,3 en DM y un aumento de 3,0 en DT. Sucesivamente, la película estirada se trató por calor a una temperatura de 210 °C, y se sometió a un tratamiento de relajación del 5 % en DT para producir una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de 15 µm de espesor en la que la capa de resina de poliamida y una capa de fácil adhesión se laminaron entre sí. Para cada una de las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente obtenidas, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor y la operabilidad de las mismas, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 5.

[Tabla 5]

|              | Resina del material |                     | Película no estirada             |                                | Etapa de eliminación del monómero (A) |                  |              | Etapa de regulación del contenido de agua (B) |                                  | Capa de fácil adhesión | Método de estirado | Operabilidad | Desigualdad del espesor               | Película estirada              |               | Fuerza de adherencia (N/cm) |
|--------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------|--------------|---|----------------------------------|------------------------|--------------------|--------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------|-----------------------------|
|              | Material            | Viscosidad relativa | Cantidad de monómero (% en masa) | Cantidad de dímero (% en masa) | pH                                    | Temperatura (°C) | Tiempo (min) | Contenido de agua en la película (% en masa)  | Cantidad de monómero (% en masa) |                        |                    |              |                                       | Cantidad de dímero (% en masa) |               |                             |
| Ej. 35       | a                   | 3,03                | 0,191                            | 0,030                          | 7,9                                   | 53               | 1,0          | 6,3   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,003                                 | 0,028                          | 1,8           |                             |
| Ej. 36       | a                   | 3,03                | 0,171                            | 0,028                          | 7,0                                   | 53               | 1,0          | 6,1   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,003                                 | 0,022                          | 1,9           |                             |
| Ej. 37       | a                   | 3,03                | 0,186                            | 0,031                          | 7,9                                   | 40               | 2,0          | 7,2   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,006                                 | 0,027                          | 1,9           |                             |
| Ej. 38       | a                   | 3,03                | 0,187                            | 0,029                          | 7,9                                   | 40               | 8,0          | 8,9   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,003                                 | 0,024                          | 1,7           |                             |
| Ej. 39       | a                   | 3,03                | 0,212                            | 0,029                          | 7,9                                   | 65               | 0,5          | 7,6   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | A            | 0,005                                 | 0,029                          | 1,8           |                             |
| Ej. 40       | a                   | 3,03                | 0,193                            | 0,026                          | 8,5                                   | 25               | 4,0          | 6,7   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,038                                 | 0,026                          | 2,0           |                             |
| Ej. 41       | a                   | 3,03                | 0,192                            | 0,031                          | 7,9                                   | 53               | 1,0          | 6,4   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,004                                 | 0,036                          | 1,8           |                             |
| Ej. 42       | a                   | 3,03                | 0,192                            | 0,031                          | 7,9                                   | 53               | 1,0          | 6,2   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,004                                 | 0,032                          | 1,6           |                             |
| Ej. Com. 17  | a                   | 3,03                | 0,194                            | 0,029                          | Etapa no realizada                    |                  |              | 6,0   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,107                                 | 0,028                          | 1,7           |                             |
| Ej. Com. 18  | b                   | 3,01                | 0,384                            | 0,032                          | 7,9                                   | 53               | 0,1          | 6,0   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,269                                 | 0,036                          | 1,8           |                             |
| Ej. Comp. 19 | a                   | 3,03                | 0,205                            | 0,034                          | 7,9                                   | 80               | 1,0          | 6,2   | Presente                         | Estirado simultáneo    | P                  | G            | Abundantes arrugas                    |                                | Impracticable |                             |
| Ej. Com. 20  | a                   | 3,03                | 0,207                            | 0,036                          | 7,9                                   | 15               | 5,0          | 6,3   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | P            | 0,114                                 | 0,029                          | 1,9           |                             |
| Ej. Com. 21  | a                   | 3,03                | 0,184                            | 0,032                          | 6,0                                   | 53               | 11           | 6,2   | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | G            | 0,142                                 | 0,029                          | 1,9           |                             |
| Ej. Com. 22  | a                   | 3,03                | 0,189                            | 0,029                          | 7,9                                   | 53               | 1,0          | 11,3  | Presente                         | Estirado simultáneo    | G                  | P            | Fallos en el aspecto de enrollamiento |                                | Impracticable |                             |
| Ej.          | a                   | 3,03                | 0,190                            | 0,030                          | 7,9                                   | 53               | 1            | 6,4   | Ausente                          | Estirado               | G                  | G            | 0,003                                 | 0,029                          | 0,3           |                             |

| Resina del material | Película no estirada |                     | Etapa de eliminación del monómero (A) |                  |              | Etapa de regulación del contenido de agua (B) |                                  | Capa de fácil adhesión | Método de estirado | Operabilidad | Desigualdad del espesor | Película estirada              |  | Fuerza de adherencia (N/cm) |
|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------|--------------|---|----------------------------------|------------------------|--------------------|--------------|-------------------------|--------------------------------|--|-----------------------------|
|                     | Material             | Viscosidad relativa | pH                                    | Temperatura (°C) | Tiempo (min) | Contenido de agua en la película (% en masa)  | Cantidad de monómero (% en masa) |                        |                    |              |                         | Cantidad de dímero (% en masa) |  |                             |
|                     |                      |                     |                                       |                  |              |   |                                  |                        | simultáneo         |              |                         |                                |  |                             |
| Com.                |                      |                     |                                       |                  |              |   |                                  |                        |                    |              |                         |                                |  |                             |
| 23                  |                      |                     |                                       |                  |              |   |                                  |                        |                    |              |                         |                                |  |                             |

Como se muestra en la Tabla 5, únicamente el monómero se eliminó selectivamente, y la cantidad del monómero extraído se descubrió que había descendido extremadamente. La cantidad del dímero cíclico extraído se descubrió que era igual que en la película no estirada.

#### 5 Ejemplo 41

10 El líquido de revestimiento de fácil adhesión se modificó a un líquido de revestimiento de fácil adhesión preparado mezclando juntas una emulsión de uretano "Neo Rez R600" fabricada por DSM Co., Ltd. y una resina de melamina "Sumimal M-30W" fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 35, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y la adhesividad de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 5.

#### 15 Ejemplo 42

20 El líquido de revestimiento de fácil adhesión se modificó a un líquido de revestimiento de fácil adhesión preparado mezclando juntas una resina de uretano-urea "WPB60-1" fabricada por Takeda Pharmaceutical Co., Ltd. y una resina de melamina "Sumimal M-30W" fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 35, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y la adhesividad de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 5.

25 Cada una de las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente obtenidas en los Ejemplos 35 a 42 se revistió con una tinta, y se laminó en seco con la película sellante mostrada en el punto (14) que se ha descrito anteriormente usando el adhesivo de uretano mostrado en el punto (14) que se ha descrito anteriormente. Posteriormente, se intentó una descamación entrecapas en la interfaz de la película de resina de poliamida/película sellante, pero la película sellante se alargó y fue difícil exponer la interfaz.

#### 30 Ejemplos Comparativos 17 a 22

35 En cada uno de los Ejemplos Comparativos 17 a 22, las condiciones de la etapa de eliminación del monómero (A) se ajustaron como se describe en la Tabla 5 y, de otro modo, el procedimiento fue el mismo que en el Ejemplo 41. Para cada una de las películas de resina de poliamida estiradas biaxialmente obtenidas, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de las mismas y la desigualdad del espesor, la operabilidad y la adhesividad de las mismas, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 5.

40 En cualquiera de estos Ejemplos Comparativos 17 a 22, la cantidad detectada del monómero extraído de la película estirada obtenida fue mayor.

#### Ejemplo Comparativo 23

45 La etapa de aplicar el líquido de revestimiento de fácil adhesión se omitió. De otro modo, de la misma manera que en el Ejemplo 35, se obtuvo una película de resina de poliamida estirada biaxialmente. Para la película de resina de poliamida estirada biaxialmente obtenida, se evaluaron la cantidad del monómero extraído de la misma y la desigualdad del espesor, la operabilidad y la adhesividad de la misma, y los resultados obtenidos de este modo se muestran en la Tabla 5. Aunque la cantidad del monómero en la película obtenida fue mayor, la adhesividad fue débil y se produjo fácilmente descamación entre la película y la tinta.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una película de resina de poliamida estirada biaxialmente que es una película estirada biaxialmente que tiene una capa de resina de poliamida, en la que la resina de poliamida contiene unidades de caproamida, y en la que una cantidad de un monómero de caprolactama que se extrae de la película es del 0,1 % en masa o inferior.
2. La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa de resina de poliamida está laminada con una capa depositada por vapor.
- 10 3. La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa de resina de poliamida está laminada con una capa de revestimiento estanca al gas.
4. La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la capa de revestimiento estanca al gas está formada por un copolímero de cloruro de polivinilideno.
- 15 5. La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 3, en la que una fuerza de adherencia entre la capa de resina de poliamida y la capa de revestimiento estanca al gas es 0,8 N/cm o más.
- 20 6. La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 3, en la que un espesor de la capa de revestimiento estanca al gas es de 0,5 a 3,5  $\mu\text{m}$ .
7. La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa de resina de poliamida está laminada con una capa de resina sellante.
- 25 8. La película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa de resina de poliamida está laminada con una capa de fácil adhesión formada por una resina de uretano o una resina de uretano-urea.
- 30 9. Un método de producción de una película de resina de poliamida estirada biaxialmente, que comprende la implementación, en una fase opcional en un proceso de producción de la película estirada biaxialmente usando una resina de poliamida que contiene unidades de caproamida, de una etapa de eliminación del monómero de caprolactama en la que la película se pone en contacto con agua ajustada a un pH de 6,5 a 9,0 y una temperatura de 20 °C a 70 °C durante 0,5 a 10 minutos.
- 35 10. El método de producción de una película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con la reivindicación 9, en el que una película de poliamida no estirada se trata en la etapa de eliminación del monómero de caprolactama, posteriormente un contenido en agua de la película se regula para que sea del 2 al 10 % en masa en una etapa de regulación del contenido de agua, y después la película se estira biaxialmente de forma simultánea.
- 40 11. Un material de envasado que comprende la película de resina de poliamida estirada biaxialmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 7 y 8.