

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4709983号
(P4709983)

(45) 発行日 平成23年6月29日(2011.6.29)

(24) 登録日 平成23年4月1日(2011.4.1)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8J 3/22 (2006.01)	CO8J 3/22 C F G
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36
CO8K 5/20 (2006.01)	CO8K 5/20
CO8L 77/00 (2006.01)	CO8L 77/00

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-276792	(73) 特許権者	505343930 エムス-パテント アクチエンゲゼルシャ フト スイス7013ドーマット／エムス、ヴィ ア・イノヴァティヴア1番
(22) 出願日	平成9年10月9日(1997.10.9)	(74) 代理人	100075258 弁理士 吉田 研二
(65) 公開番号	特開平10-182846	(74) 代理人	100096976 弁理士 石田 純
(43) 公開日	平成10年7月7日(1998.7.7)	(72) 発明者	ローランド トレートレイン スイス トミルス サー ビグルス 66
審査請求日	平成15年11月21日(2003.11.21)		
審判番号	不服2007-32486(P2007-32486/J1)		
審判請求日	平成19年11月30日(2007.11.30)		
(31) 優先権主張番号	19641659.0		
(32) 優先日	平成8年10月9日(1996.10.9)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】潤滑性及び抗粘着性が改善されたポリアミドマスターバッチ及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スリップ添加物のほか核生成補助剤、抗粘着補助剤を含むポリアミドを基礎とするマスター バッチにおいて、

80乃至85重量%のポリアミドキャリヤー材料と、前記スリップ添加物として5乃至10重量%のC18脂肪酸の割合が少なくとも60%であるN,N'-エチレン-ビス-脂肪酸アミドと、前記核生成補助剤として1.5乃至10重量%のマイクロトーケと、前記抗粘着補助剤として1.5乃至10重量%の炭酸カルシウムと、を含むことを特徴とするマスター バッチ。

【請求項 2】

ポリアミドキャリヤー材料は、少なくとも共重合ポリアミドPA6/12、ポリアミド6、ポリアミド12又はポリアミド6I/6Tのような無定形ポリアミドであることを特徴とする請求項1に記載のマスター バッチ。

【請求項 3】

共重合ポリアミドPA6/12の融点は130乃至150であることを特徴とする請求項2に記載のマスター バッチ。

【請求項 4】

スリップ添加物は、C18脂肪酸の割合が少なくとも90%であるN,N'-エチレン-ビス-脂肪酸アミドであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のマスター バッチ。

【請求項 5】

80乃至85重量%のPA6/12と、5乃至10重量%のN,N'-エチレン-ビス-脂肪酸アミドと、5重量%のマイクロトーグと、5重量%の炭酸カルシウムと、を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のマスターバッチ。

【請求項 6】

フラットフィルム、プローンフィルム、チューブ、プレー成形物及び射出成形物を製造するために使用されることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のマスターバッチの使用方法。

【請求項 7】

単フィルム及び多層フィルムを製造するために使用される請求項1乃至5のいずれかに記載のマスターバッチの使用方法。 10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はポリアミドをベースとするマスターバッチ、及びその使用方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

プラスチック加工工業において、着色、帯電防止処置、抗ブロッキング機能、流動性促進等の望ましい特性を得るために、マスターバッチの使用が広く知られている。

【0003】

純添加物に比べて、マスターバッチを使用することにより、清浄な取扱い、精確な計量、脱混合リスクの明らかな減少、各種添加物の簡単な組み合わせ、及び重合体化合物における添加物の迅速な均一分布など一連の利点が得られる。 20

【0004】

通常、マスターバッチにおける添加物のキャリヤー材料、ポリアミドをベースとして考慮される基礎材料、又はこの基礎材料に対して適合性を有する材料として使用されている。

【0005】

マスターバッチはポリアミドの加工においても広く使用され、部分的な問題に対して十分な解決が得られているが、これまでのところ、以下の問題解決及び單一マスターバッチ材料における市場要件を満たすポリアミドに基づくマスターバッチを調製することはできなかった。 30

【0006】

- a) キャリヤー材料と基礎材料が同一および適合性がある、
- b) 抗粘着(ブロッキング)機能、
- c) 製品のスリップ特性の増大(表面スリップの改善)、
- d) 殺菌に対して耐性の添加物。

【0007】

現在までのところ、ポリアミドマスターバッチは、抗粘着機能は得られるが、スリップ特性に関しては利点が得られない米国特許第5,109,049号(American National Can Company)が知られている。 40

【0008】

欧州特許第0 662 534 A1号において、Hoechst社により、芳香族ポリアミド繊維及び成形構造物を着色するために好適な特殊なポリアミドマスターバッチが開示されている。

【0009】

現在までのところ、フィルムの製造に特に適し、单一製品において以下の特性を单一化する單一マスターバッチは市場で見出すことはできなかった。

【0010】

- 機械的強度、バイヤー効果、光学的性質などフィルムの最も重要な特性を害することのない基礎材料及び添加物とのきわめてすぐれた適合性、 50

- フィルムの均一の結晶性、
- フィルムの顯著なスリップ特性、
- 確実な抗粘着特性、
- 殺菌に対する耐性、
- 食料品に対する許容性。

【0011】

フィルムの改善されたスリップ特性に関して、特に肉やチーズを包装するための新しい自動包装機械には機械のサイクル数を増大するため、高度のスリップ特性を必要とする。こうした特性は市場においての要求が増大している。新しい自動包装機械（深絞りシステム）において、最大可能サイクル数はフィルムのランニング能力又はスライディング能力により予め決定される。10

【0012】

さらに、包装される肉及びチーズの部分はますます大きく重くなっている、包装用フィルムに対する要求が増大している。

【0013】

市場では包装用フィルムのポリアミド層の測定値として、DIN 53375に従って0.2の動的摩擦係数（COF）が要求されている。

【0014】

この低い摩擦係数のほか、市場では上述した特性のすべてが同様に単一マスターバッチにも含まれることが要求される。20

【0015】

要求される特性スペクトル全体が各種マスターバッチにより結合され、又は添加物とも組み合わせなければならない場合は、これはきわめて複雑となり、しばしば不可能となるが、対応して設計される生産システムの下部構造（infrastructure）が必要であるため、コストの増大は明らかである。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

包装工業及び特に包装用フィルムの製造にとって、ポリアミドフィルムの生産には以下の利点を有するフィルムが得られる単一マスターバッチがきわめて望ましい。

【0017】

- すぐれたスリップ特性及び包装機械での短い包装サイクルによるフィルムの加工における明らかな利点、
- 特に付着傾向のある共重合ポリアミドの場合において、フィルムをロックする傾向がない、
- 制御不能のブルーミングなしに殺菌における完全な信頼性、
- 追加されるマスターバッチの品質に依存する所要フィルム性能の調節、
- 食料品と信頼性のあるマスターバッチ調製液。

【0018】

この点から、本発明の目的は、特に基礎材料とすぐれた適合性を有し、製品におけるスリップ特性の増大が得られる新しいマスターバッチを提供することである。さらに製品は抗粘着機能を有する。また、製品は殺菌に対して耐性があることも望ましい。40

【0019】

【課題を解決するための手段】

この目的は、請求項1に記載の特徴によるマスターバッチ、及び請求項6及び7の特徴によるポリアミドに基づき達成される。従属クレームは有利なその他の展開を示す。

【0020】

従って、本発明によるマスターバッチは、スリップ添加物として80乃至85重量%のポリアミドキャリヤー材料と、5乃至10重量%のN,N'-エチレン-ビス-脂肪酸アミドと、100重量%まで補充した割合の添加物材料と、を含む。

【0021】

10

20

30

40

50

驚くべきことに、上述した調製物による最終生成物により、よくすべるフィルム、殺菌可能なフィルム及び抗粘着特性など望ましい特性が得られることが明らかとなっている。また、当業者により予測できなかった要素は、これらの特性のすべてが同時に実現されるということである。このため、本発明によるマスターバッチにより、各種特性に関して制御可能な方法で最終生成物に有利に影響を及ぼすことが初めて可能となる。

【0022】

現在入手可能な種類のポリアミドはすべてそれ自体でポリアミドキャリヤー材料として使用することができる。ポリアミドキャリヤー材料として、共重合ポリアミドPA6/12、ポリアミド6、ポリアミド12又はポリアミド6I/6Tなど無定形ポリアミドであることが好ましい。融点が130乃至150である共重合ポリアミドPA6/12をポリアミドキャリヤー材料として用いることが特に好ましいことがわかっている。この共重合ポリアミドPA6/12の決定的な利点は、これらの重合体において、融点は広範囲内のカプロラクタムとラウリンラクタムの関係により調節することができるため、全般的な適用が可能となる。

10

【0023】

本願の主題における本質的要素は、上述した80乃至85重量%のポリアミドキャリヤー材料を、特別に選択した変性合成脂肪酸ろう(ワックス)、すなわち5乃至10重量%のN,N'-エチレン-ビス-脂肪酸アミドと例外なしに組み合わせて用いることである。N,N'-エチレン-ビス-脂肪酸アミドは、C18脂肪酸の割合が少なくとも60%、好ましくはC18脂肪酸の割合が少なくとも90%であることが好ましい。このようにしてのみ、本発明によるマスターバッチにより得られるフィルムは顕著なスリップ特性を有することが可能である。

20

【0024】

さらに、上述した本発明によるマスターバッチ調製物は、例えば核形成補助剤、抗粘着補助剤、酸化防止補助剤及び素練り補助剤など、100重量%までの割合で補充される添加剤材料を含む。この場合、核形成補助剤として1.5乃至10%のマイクロトーキ、及び抗粘着剤として1.5乃至10%の炭酸カルシウムを使用することが好ましい。

【0025】

特に好ましいマスターバッチ調製物は、80乃至85重量%のPA6/12、5乃至10重量%のN,N'-エチレン-ビス-脂肪酸アミド、5重量%のマイクロトーキと、5重量%の炭酸カルシウムで構成される。上述した調製物により、特に所要特性をすべて有する生成物が得られる。

30

【0026】

これらのマスターバッチは、例えばヴェルナー アンド プライデラー (Werner & Pfleiderer)社(ドイツ)の市販の従来型ダブルシャフト押出機で生成された。融点が高いポリアミドよりも明らかに低い押出温度を必要とする低融点PA6/12キャリヤー材料は、特に好ましいことがわかる。これにより混合添加物に対する熱応力が低くなるため、最大限に有効性が維持される。

【0027】

【発明の実施の形態】

40

マスターバッチの製造：

マスターバッチは市販のヴェルナー アンド プライデラー社製ダブルシャフト押出機(ZSK30)で製造した。ポリアミドキャリヤー材料を直接取入れ口に挿入し、一方予め混合した添加物は「サイドフィーダ」を介して第3のゾーンにおいてのみ計量した。この段取りは添加物をできるだけ熱応力に曝さないために選択した。キャリヤー材料としての低融点共重合ポリアミド6/12の使用は、160乃至180の相当に低い押出温度で処理することができるため、特に有利であることがわかった。

【0028】

各種フィルムを製造するために使用したマスターバッチの正確な組成、及びその後の試験を表1に示す。フィルムの後のタイトルは使用したマスターバッチのタイトル対応する。

50

【0029】

【表1】

試験フィルムの製造のためのマスターバッチ調製物

組成	調製物(重量%)			
	B	C	D	E
ポリアミド6／12	80	85	94.5	-
ポリアミド6	-	-	-	80
N, N' -エチレンーピス-				
ステアリン酸アミド	10	5	2.5	10
マイクロトーカ	5	5	1.5	5
炭酸カルシウム	5	5	1.5	5

P A - 6 をキャリヤー材料として用いる場合、250乃至270 の従来の処理温度を用いた。

【0030】

単フラットフィルムの製造；

本発明により製造されるマスターバッチを、濃度1乃至8 %のP A 6 (グリロンF 34、E M S - C H E M I E A G)が添加され、P A 6とマスターバッチでつねに100 %に補充される。

【0031】

好みの組成は98 %のP A 基礎材料及び2 %のマスターバッチとなった。

【0032】

これらの混合物をフラットフィルム押出機(コリン(C o l l i n)社製30-フラット押出機、D = 30 mm : L / D = 25)で処理し、以下の処理パラメータが確認された。

【0033】

- シリンダー温度： 260乃至270
- 回転速度 : 40乃至60 rpm
- 質量圧力 : 50 bar
- 曲線引き速度 : 5乃至10 m / 分
- チルロール温度 : 95

以下のP A 6 フィルムを製造して測定値を比較した。

【0034】

A : 2 % リードスペクトルホルデン社(M A - 0 1 5 2 0 - 1 8 4 9、米国)の市販のマスターバッチ「リードスペクトル」、

B : 2 % 本発明による、マスターバッチ処方Bによるマスターバッチ、

C : 2 % 本発明による、マスターバッチ処方Cによるマスターバッチ、

D : 2 % マスターバッチ処方Dによるマスターバッチ、

E : 2 % 本発明による、マスターバッチ処方Eによるマスターバッチ、

F : 追加のマスターバッチなし。

【0035】

全フィルムを同一の条件下に製造した。

【0036】

結果：

スリップ特性：

スリップ特性はD I N 53375に従って測定した。この規則に従い、100 mm × 50

100 mmのフィルム部分を固定速度100 mm / 分での比粗滑度により鋼板上に引き伸ばした。50 μmのフラットフィルムを測定した。チルロール温度95°、温度設定260乃至270°。次に所要引張り力を無次元関連摩擦係数に変換した。

【0037】

測定結果を図1に示す。

【0038】

測定結果によれば、自動包装機械工業により要求される約0.2というフィルムの低い摩擦係数が、本発明による2%のマスターバッチにより製造されるフィルムBによってのみ製造できることが明らかに示されている。また、測定結果によりマスターバッチにおけるN,N'-エチレン-ビス-ステアリン酸アミドが摩擦係数に影響を及ぼすこともわかる。
10 マスターバッチにおけるN,N'-エチレン-ビス-ステアリン酸アミドの量を減少させることにより、摩擦係数も相応じて影響を受ける。

【0039】

殺菌に対する耐性：

本発明により使用したスリップ剤、N,N'-エチレン-ビス-ステアリン酸アミドの融点は約140°である。従来の殺菌条件である30分間121°の蒸気中で殺菌を行った。
。

【0040】

本発明により製造される殺菌フィルムのうちブルーミングを示すものはなかった。

【0041】

抗粘着機能：

抗粘着機能を試験するため、コリンフラットフィルムシステム及びアルパイン(Alpine)社の三層プローフィルムシステムを用いて本発明によるマスターバッチB型で各種ポリアミド及び共ポリアミドを製造した。

【0042】

表2は、製造が困難なく実施できるような、各種ポリアミドフィルムに必要なマスターバッチの濃度を示す。

【0043】

【表2】

各種PAフィルムを製造するための所要抗粘着マスターバッチ濃度

<u>ポリアミドフィルムの種類</u>	<u>所要マスターバッチ濃度</u>
PA6	1乃至2%
PA6/12	3乃至4%

表2における結果は、所要マスターバッチ添加物の量が製造されるポリアミドフィルムの種類に左右されることを示す。マスターバッチの高い添加は、ホモポリアミド6よりも共重合ポリアミドフィルムを用いて製造した場合であった。
40

【0044】

適合性：

適合性を試験するため、フィルムB、E及びFを用いて機械的特性及び酸素ガス浸透値について比較測定を行った。表3の結果からわかるように、本発明によるマスターバッチ添加物の結果として、それぞれの特性に対してもマイナスの影響は確認されなかった。

【0045】

フィルムの透明性及び酸素バリヤーの値に関して、実際に改善が確認された。透明性の改善は、さらに一様の結晶性により説明することができる。
50

【0046】

【表3】

本発明によるマスターバッチ添加物のPA-6フィルムの酸素浸透の機械的特性に対する影響

フィルム 特性	単位	フィルムB (2%MB)	フィルムE (2%MB)	フィルムF (MBなし)	
引裂き強度	N/mm ²	101	102	100	10
引裂き時の 伸び	%	458	460	460	
酸素バリヤー (23°C/85% r. F.)	cm ³ /m ² 24 h bar	42	45	70	20

試験基準：

引裂き時の強度及び伸びは、ISO 11184に従って測定した。酸素浸透性は、ASTM D 3985で測定した。

【0047】

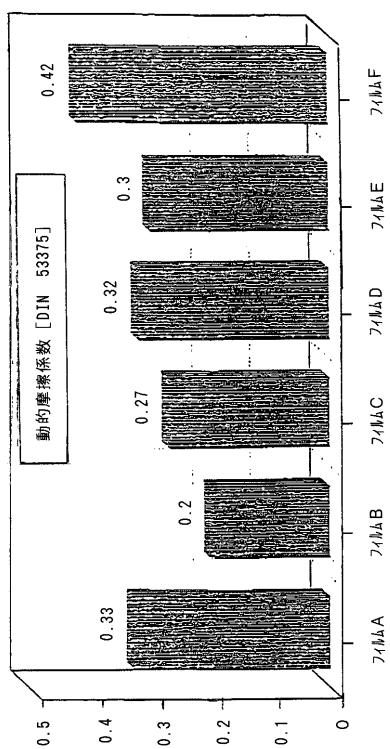
【発明の効果】

本発明によるマスターバッチにより製造されるポリアミドフィルムは、食料品包装の分野においてサイクル数を増大させるための自動包装機械での使用に特に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】DIN 53375に従って測定した摩擦係数の結果を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

合議体

審判長 小林 均

審判官 吉澤 英一

審判官 大島 祥吾

(56)参考文献 特開平06-341016(JP,A)

特開平06-240134(JP,A)

特開平06-057021(JP,A)

特開平05-059275(JP,A)

特開平09-183899(JP,A)

特開昭61-055146(JP,A)

特開昭60-032845(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00-3/28

C08L77/00-77/12

C08K 3/36

C08K 5/20