

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4662013号
(P4662013)

(45) 発行日 平成23年3月30日(2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl.		F I	
C08J	3/20	(2006.01)	C O 8 J 3/20 C F G B
C08L	77/06	(2006.01)	C O 8 L 77/06
C08K	9/04	(2006.01)	C O 8 K 9/04
B65D	65/02	(2006.01)	B 6 5 D 65/02 E

請求項の数 8 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-337788 (P2003-337788)	(73) 特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(22) 出願日	平成15年9月29日(2003.9.29)	(74) 代理人	100117891 弁理士 永井 隆
(65) 公開番号	特開2004-143447 (P2004-143447A)	(72) 発明者	三田寺 淳 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
(43) 公開日	平成16年5月20日(2004.5.20)	(72) 発明者	丸尾 和生 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
審査請求日	平成18年8月25日(2006.8.25)	審査官	大熊 幸治
(31) 優先権主張番号	特願2002-291426 (P2002-291426)		
(32) 優先日	平成14年10月3日(2002.10.3)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と、炭素数4~20の、
-直鎖脂肪族ジカルボン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得られるポリアミド(A)と有機化クレイ(B)を、熔融混練してポリアミド樹脂組成物を製造する方法であって、熔融混練温度がポリアミド(A)の融点以上、かつ有機化クレイ(B)をJIS K-7120に記載の測定方法により熱重量測定したときに有機化クレイ(B)の10重量%が減少する温度以下であり、混練装置により該装置内の材料に与えられる比エネルギーが0.357~0.45kWh/kgであり、かつ、混練装置内の滞留時間が60~1200秒となる条件下で熔融混練することを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項2】

有機化クレイ(B)中の有機化剤の量が、有機化クレイ重量の20~40重量%の範囲である請求項1記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】

有機化クレイ(B)が該クレイを窒素気流下で熱重量測定した際の質量変化の開始温度(JIS K-7120準拠)が220以上のものである請求項1記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】

前記混練装置が二軸押出機である請求項1記載のポリアミド樹脂組成物の製造方法。

10

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の製造方法で得られたポリアミド樹脂組成物。

【請求項 6】

1000、4時間の条件下で熱処理することで測定した灰分量が1~10重量%である請求項5記載のポリアミド樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項5又は6記載のポリアミド樹脂組成物を利用してなる包装材料。

【請求項 8】

請求項5又は6記載のポリアミド樹脂組成物を利用してなる包装容器。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化クレイを含有するポリアミド樹脂組成物、及びその製造方法に関する。詳しくは、特定の有機化クレイとポリアミドからなるポリアミド樹脂組成物であって、ガスバリア性に優れるポリアミド樹脂組成物、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミドは機械性能や加工性に優れ、かつ比較的高いガスバリア性を有することから、自動車や電気電子部品などの射出成形材料としてはもちろんのこと、食品、飲料、薬品、電子部品等の包装資材として幅広く利用されている。ポリアミドの中でもメタキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分とアジピン酸を主成分とするジカルボン酸成分から重縮合により得られるポリメタキシリレンジアジパミド(以下「ナイロンMXD6」ということがある)は、酸素、炭酸ガス等のガス状物質に対し、他のポリアミドと比較して低い透過性を示すことから、ガスバリア性を要求されるフィルム、ボトル等の包装資材を構成する材料としての利用がすすめられている。しかし、近年、さらに長期間にわたって食品や飲料等の鮮度を保持することが可能な包装材料の要求が高まっており、ナイロンMXD6においても、より一層のガスバリア性能の向上が要求されている。

20

【0003】

ガスバリア性能向上の手段の一つとして、ポリアミドにクレイを均一に分散させポリアミド樹脂組成物を得る方法がある(例えば、特許文献1参照。)。また、ポリアミドにクレイを均一に分散させたポリアミド樹脂組成物を製造する方法として、ポリアミドとクレイを、二軸押出機を用いて熔融混練する方法がある(例えば、特許文献2参照。)。しかし、上記方法では、熔融混練時にスクリュウの回転によって強い剪断応力をナイロンMXD6と有機化クレイの混合物に加える必要があり、このときに発生する剪断発熱によって有機化クレイの有機化剤は分解し、クレイが凝集するため、クレイが完全に微分散せず、ガスバリア性が向上しないばかりか、有機化剤分解物が悪臭の原因ともなっていた。

30

【特許文献1】特開昭62-74957号公報

【特許文献2】特開平9-217012号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

本発明は、上記の課題を解消し、クレイの分散が良く、ガスバリア性に優れ、臭気の少ないポリアミド樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ナイロンMXD6と特定の有機化クレイを特定の条件で熔融混練することによって、ガスバリア性に優れ、かつ従来解決することのできなかつた悪臭の少ないポリアミド樹脂組成物を得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】

50

すなわち本発明は、メタキシリレンジアミンを70モル%以上含むジアミン成分と、炭素数4～20の、 α -直鎖脂肪族ジカルボン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得られるポリアミド(A)と有機化クレイ(B)を、熔融混練してポリアミド樹脂組成物を製造する方法であって、熔融混練温度がポリアミド(A)の融点以上、かつ有機化クレイ(B)をJIS K-7120に記載の測定方法により熱重量測定したときに有機化クレイ(B)の10重量%が減少する温度以下であり、混練装置により該装置内の材料に与えられる比エネルギーが0.2～0.45 kWh/kgであり、かつ、混練装置内の滞留時間が60～1200秒となる条件下で熔融混練することを特徴とするポリアミド樹脂組成物の製造方法に関するものである。

【0007】

10

また本発明は、上述した製造方法により得られるポリアミド樹脂組成物、更には該樹脂組成物を利用してなる包装材料及び包装容器に関するものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明のポリアミド樹脂組成物及びその製造方法は、有機化クレイの分散性が優れ、ガスバリア性、透明性に優れるのはもちろんのこと、臭気の少ないものであり、従来のもの以上にその商品価値は高く、工業的に優れたものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明を詳しく説明する。本発明で使用するポリアミド(A)は、メタキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分と炭素数4～20の、 α -直鎖脂肪族ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸成分とを重縮合することにより得られるポリアミドである。

20

【0010】

本発明で使用するジアミン成分は、メタキシリレンジアミンを70モル%以上、好ましくは75モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含むものである。ジアミン成分中のメタキシリレンジアミン量が70モル%より少ないと、ポリアミド(A)のガスバリア性が低下するため好ましくない。本発明においてメタキシリレンジアミン以外に使用できるジアミン成分としては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチル-ヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、等の脂肪族ジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノメチル)デカリン、ビス(アミノメチル)トリシクロデカン等の脂環族ジアミン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、パラフェニレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ビス(アミノメチル)ナフタレン等の芳香環を有するジアミン類等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

30

40

【0011】

本発明で使用するジカルボン酸成分は、炭素数4～20の、 α -直鎖脂肪族ジカルボン酸を50モル%以上、好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは70モル%以上含むものである。ジカルボン酸成分中の炭素数4～20の、 α -直鎖脂肪族ジカルボン酸が50モル%より少ないとポリアミド(A)の結晶性が低下してポリアミド(A)のガスバリア性が低下するため好ましくない。本発明で使用する炭素数4～20の、 α -直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸が例示できるが、これらの中でもアジピン酸が好ましい。また本発明では上記、 α -直鎖脂肪族ジカルボン酸以外のジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸

50

、2,6-ナフタレンジカルボン酸等に例示される芳香族ジカルボン酸類を添加することもできる。さらに、ポリアミド(A)の重縮合時に分子量調節剤として少量のモノアミン、モノカルボン酸を加えてもよい。

【0012】

ポリアミド(A)は、熔融重縮合法により製造できる。例えば、メタキシリレンジアミンとアジピン酸からなるナイロン塩を水の存在下に、加圧状態で昇温し、加えた水及び縮合水を除きながら熔融状態で重合させる方法により製造される。また、メタキシリレンジアミンを熔融状態のアジピン酸に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によっても製造される。この場合、反応系を均一な液状状態で保つために、メタキシリレンジアミンをアジピン酸に連続的に加え、その間、反応温度が生成するオリゴアミド及びポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合が進められる。

10

【0013】

また、ポリアミド(A)は、熔融重合法により製造された後に、固相重合を行うことによって重縮合を行っても良い。ポリアミド樹脂(A)の製造方法は特に限定されるものではなく、従来公知の方法、重合条件により製造される。

【0014】

ポリアミド(A)の数平均分子量は、2000~50000であることが好ましく、7000~45000であればさらに好ましい。なおここでいう数平均分子量とはポリアミド(A)の末端アミノ基濃度 $[NH_2]$ ($\mu eq/g$)と末端カルボキシル基濃度 $[COOH]$ ($\mu eq/g$)を塩酸又は水酸化ナトリウム水溶液を用いた中和滴定により求め、次式で算出したものである。

20

$$\text{数平均分子量} = 2000000 / ([COOH] + [NH_2])$$

数平均分子量が2000未満では熔融粘度が低すぎるため、ポリアミド(A)と有機化クレイ(B)を熔融混練した時にポリアミド(A)の熔融粘度が低すぎ、有機化クレイに剪断応力がかかりにくくなるため、有機化クレイが均一に分散しないため好ましくない。また数平均分子量が5000より大きいとポリアミド(A)は製造が困難である。なお、ポリアミド(A)の数平均分子量を表す指標としては相対粘度を用いることができる。ここでいう相対粘度とはポリアミド1gを96%硫酸100mlに溶解して、キャノンフェンスケ型粘度計等を用いて25で測定した値を表す。本発明で使用するポリアミド(A)の相対粘度はおおよそ1.1~4.7の範囲となる。

30

【0015】

また、ポリアミド(A)は、反応したジカルボン酸成分に対するジアミン成分のモル比(反応したジアミンのモル数/反応したジカルボン酸のモル数)が0.990~1.100であることが好ましく、より好ましくは0.991~1.000、さらに好ましくは0.992~0.999のものが用いられる。反応モル比が0.990~1.100の範囲から外れる場合、ポリアミド(A)の数平均分子量が増加しにくくなるため好ましくない。また反応モル比が1.100より大きい場合は、ポリアミド(A)の末端アミノ基が過剰になり、これから得られる製品のヘーズが上昇したり、ゲル化物が発生しやすくなる傾向があることから好ましくない。ここで、反応モル比(r)は次式で求められる。

$$r = (1 - cN - b(C - N)) / (1 - cC + a(C - N))$$

40

式中、a : $M_1 / 2$

b : $M_2 / 2$

c : 18.015

M_1 : ジアミンの分子量 (g/mol)

M_2 : ジカルボン酸の分子量 (g/mol)

N : 末端アミノ基濃度 (当量/g)

C : 末端カルボキシル基濃度 (当量/g)

【0016】

ポリアミド(A)には、熔融成形時の加工安定性を高めるため、あるいはポリアミド樹脂の着色を防止するためにリン化合物を添加することができる。リン化合物としてはアル

50

カリ金属又はアルカリ土類金属を含むリン化合物が好適に使用され、例えば、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のリン酸塩、次亜リン酸塩、亜リン酸塩が挙げられるが、特にアルカリ金属又はアルカリ土類金属の次亜リン酸塩を使用したものがポリアミドの着色防止効果に特に優れるため好ましく用いられる。リン化合物の濃度はリン原子として1～500ppm、好ましくは350ppm以下、更に好ましくは200ppm以下である。リン原子濃度が500ppmを超えても着色防止効果に変化はなく、むしろこれを利用して得られるフィルムのヘーズが上昇するため好ましくない。

【0017】

本発明で使用する有機化クレイ(B)はクレイを有機化剤で膨潤化処理したものである。有機化クレイ(B)中のクレイは、マイカ、パーミキュライト、スメクタイト等であり、好ましくは0.25～0.6の電荷密度を有する2-八面体型や3-八面体型の層状珪酸塩であり、2-八面体型としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト等、3-八面体型としてはヘクトライト、サポナイト等が挙げられる。これらの中でも、モンモリロナイトは高膨潤性を有し、有機化剤の浸透による膨潤が起こり層間が広がりやすいため、ポリアミド樹脂組成物中で分散しやすく、特に好ましい。

【0018】

前記有機化剤としては、第4級アンモニウム塩が好ましく使用できるが、より好ましくは、炭素数12以上のアルキル基を少なくとも一つ以上有する第4級アンモニウム塩が用いられる。有機化剤の具体例としては、例えばトリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルテトラデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩、トリメチルエイコシルアンモニウム塩等のトリメチルアルキルアンモニウム塩；トリメチルオクタデセニルアンモニウム塩、トリメチルオクタデカジエニルアンモニウム塩等のトリメチルアルケニルアンモニウム塩；トリエチルドデシルアンモニウム塩、トリエチルテトラデシルアンモニウム塩、トリエチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリエチルオクタデシルアンモニウム塩等のトリエチルアルキルアンモニウム塩；トリブチルドデシルアンモニウム塩、トリブチルテトラデシルアンモニウム塩、トリブチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリブチルオクタデシルアンモニウム塩等のトリブチルアルキルアンモニウム塩；ジメチルジドデシルアンモニウム塩、ジメチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジタロウアンモニウム塩等のジメチルジアルキルアンモニウム塩；ジメチルジオクタデセニルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデカジエニルアンモニウム塩等のジメチルジアルケニルアンモニウム塩；ジエチルジドデシルアンモニウム塩、ジエチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジエチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジエチルジオクタデシルアンモニウム等のジエチルジアルキルアンモニウム塩；ジブチルジドデシルアンモニウム塩、ジブチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジブチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジブチルジオクタデシルアンモニウム塩等のジブチルジアルキルアンモニウム塩；メチルベンジルジヘキサデシルアンモニウム塩等のメチルベンジルジアルキルアンモニウム塩；ジベンジルジヘキサデシルアンモニウム塩等のジベンジルジアルキルアンモニウム塩；トリドデシルメチルアンモニウム塩、トリテトラデシルメチルアンモニウム塩、トリオクタデシルメチルアンモニウム塩等のトリアルキルメチルアンモニウム塩；トリドデシルエチルアンモニウム塩等のトリアルキルエチルアンモニウム塩；トリドデシルブチルアンモニウム塩等のトリアルキルブチルアンモニウム塩；メチルジヒドロキシエチル水素化タロウアンモニウム塩；4-アミノ-n-酪酸、6-アミノ-n-カプロン酸、8-アミノカプリル酸、10-アミノデカン酸、12-アミノドデカン酸、14-アミノテトラデカン酸、16-アミノヘキサデカン酸、18-アミノオクタデカン酸等のアミノ酸などが挙げられる。中でもトリメチルドデシルアンモニウム塩、トリメチルテトラデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩、トリメチルオクタデシルアンモニウム塩、ジメチルジドデシルアンモニウム塩、ジメチルジテトラデシルアンモニウム塩、ジメチルジヘキサデシルアンモニウム塩、ジメチルジオクタデシルア

10

20

30

40

50

ンモニウム塩、ジメチルジタロウアンモニウム塩が挙げられ、これらの有機化剤は、単独で、あるいは複数種類の混合物として使用することができる。また、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール基を有する4級アンモニウム塩を用いても良い。

【0019】

前記有機化剤の量は、有機化クレイ(B)の重量の20~40重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは20~35重量%の範囲である。有機化剤の量が20重量%より小さいと、クレイが分散しにくいいため好ましくない。有機化剤の量が40重量%より大きいと、熔融混練時の熱により劣化、又は分解する有機化剤が多く、クレイが凝集するため、クレイが完全に微分散しないばかりか、アミンやアンモニアなどの有機化剤分解物が悪臭の原因となるため好ましくない。

10

【0020】

有機化クレイ(B)を窒素気流下で熱重量測定した際、JIS K-7120で定められる質量変化の開始温度は220以上が好ましく、より好ましくは240以上、さらに好ましくは250以上である。開始温度が220より低いと、有機化剤が熔融混練の際に熱により劣化、又は分解し易く、クレイが凝集するため、クレイが完全に微分散しないばかりか、アミンやアンモニアなどの有機化剤分解物が悪臭の原因となるため好ましくない。

【0021】

本発明において、ポリアミド樹脂組成物中の有機化クレイ(B)の含有量は、ポリアミド樹脂組成物中の灰分として1~10重量%であり、好ましくは1.2~9重量%、さらに好ましくは1.5~8重量%である。灰分が1重量%未満では、ガスバリア性の向上効果が十分に現れない。また10重量%より大きいと、ポリアミド中にクレイを均一に分散させることが困難である。ここで、灰分量はポリアミド樹脂組成物3gを1000の電気炉中で4時間熱処理(灰化)し、残存する灰分の重量から求めた値である。

20

【0022】

本発明において、ポリアミド樹脂組成物中に含有される有機化クレイ(B)は局部的に凝集することなく均一分散していることがガスバリア性の向上効果が高く好ましい。ここでいう均一分散とは、クレイがポリアミド樹脂組成物中において平板状に分離し、それらの50%以上が5nm以上の層間距離を有し、好ましくは10nm以上の層間距離を有し、より好ましくは20nm以上の層間距離を有することをいう。ここで言う層間距離とは平板状物の重心間距離を意味し、この距離が大きい程、クレイの分散状態が良好と言える。層間距離が5nm以上のものが50%未満であると、ポリアミド樹脂組成物からなる包装材料のヘーズが高く、かつガスバリア性の向上効果が得られないため、好ましくない。なお、有機化クレイ(B)の均一な分散を確認する方法としては、透過型電子顕微鏡でサンプル内部のクレイを観察する方法、走査型電子顕微鏡でサンプル表面を観察する方法、X線回折法(XRD)によりクレイの層間距離を測定する方法などがある。電子顕微鏡を用いれば直接的にクレイの層間距離を測定でき、X線回折法を用いれば、回折プロファイルにクレイ由来のピークが現れないとき、クレイの分散は良好であるといえる。

30

【0023】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド(A)と有機化クレイ(B)を熔融混練して得られる。熔融混練するための装置としては、バッチ式混練機、ニーダ、単軸もしくは二軸押出機等、公知の種々の押出機が挙げられるが、これらのなかでも混練能力や、生産性に優れる点から二軸押出機が好ましい。熔融混練温度はポリアミド(A)の融点以上、かつ有機化クレイ(B)を熱重量測定したときに有機化クレイ(B)の10重量%が減少する温度以下であり、好ましくは8%重量減少温度以下、より好ましくは5%重量減少温度以下である。この範囲の温度であれば有機化クレイ(B)が均一分散しやすい。ここで、熱重量測定は、JIS K-7120に記載の測定方法に準じて実施できる。例えば島津示差熱重量同時測定装置DTG-50にて窒素気流下、昇温速度10/分の条件にて行うことができる。また、熔融混練時における実際の樹脂温度はスクリュウ回転によ

40

50

る剪断発熱によって押出機設定温度よりも高くなることが多いので、押出機出口で樹脂温度を計測する等、できるだけ正確な樹脂温度を測定することが重要である。上記10重量%減少温度を超える温度では、大部分の有機化クレイの有機化剤が熱により劣化、又は分解し、クレイが凝集するため、クレイが完全に微分散しないばかりか、アミンやアンモニアなどの有機化剤分解物が悪臭の原因となるため好ましくない。一方、ポリアミド(A)の融点より低い温度では、ポリアミド(A)が可塑化しないため有機化クレイを分散させることができず好ましくない。

【0024】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ポリアミド(A)と有機化クレイ(B)を溶融混練して得られるが、この際、混練装置により該装置内の材料(ポリアミド(A)及び有機化クレイ(B))に与えられる比エネルギーが0.2~0.45kWh/kgであることが好ましい。なお、比エネルギーとは、材料の単位重量あたり、単位時間あたり材料に付加されるエネルギーである。比エネルギーが0.2kWh/kgより小さいと混練に十分なエネルギーが得られず、有機化クレイは分散しない。比エネルギーが0.45kWh/kgより大きいと、ポリアミド(A)に過剰なエネルギーが加わり、ポリアミド(A)の粘度が下がるため有機化クレイ(B)は分散が不十分となり易く好ましくない。さらにポリアミド(A)が劣化、損傷するため、YI(黄色度)が増加し、さらにはゲル又はフィッシュアイの増加を招いたり、分子量、溶融粘度が低下するためフィルム、シート等の作製時にドロダウン等が起こりやすくなり、ポリアミド樹脂組成物を利用してなる成形品の商品価値が低下する。

【0025】

本発明において、ポリアミド(A)と有機化クレイ(B)を溶融混練する際は混練装置内の滞留時間が60~1200秒であることが好ましく、より好ましくは80~1000秒、さらに好ましくは100~800秒である。ここで、滞留時間とは、混練に要する時間を意味し、例えば、押出機ではポリアミド(A)と有機化クレイ(B)が押出機供給口にフィードされてからダイより吐出されるまでの時間であり、例えば、ポリアミド樹脂組成物の製造条件において、供給口よりカラーペレット等をフィードし、ダイから吐出されるストランドの色の变化するまでの時間を測定することにより求めることができる。滞留時間が60秒より小さいと、有機化クレイの分散が不十分となりやすく、滞留時間が1200秒より大きいと、ポリアミド(A)の熱履歴が増加してポリアミド劣化して、色調が悪化したり、さらにはゲル又はフィッシュアイの増加を招いたりするため好ましくない。また、有機化クレイ(B)の有機化剤が熱により劣化、又は分解し、クレイが凝集するため、クレイが完全に微分散しないばかりか、アミンやアンモニアなどの有機化剤分解物が悪臭の原因となるため好ましくない。

【0026】

本発明のポリアミド樹脂組成物に用いるポリアミド(A)の数平均分子量が2000乃至5000の範囲内である。なお、数平均分子量については、ポリアミド樹脂組成物の用途や成形方法により適宜選択される。例えば、フィルム等、製造時にある程度の流動性が求められる場合には数平均分子量が2000~3000程度のものが、シート等、製造時に溶融強度が必要とされる場合には3000~4500程度のものが選択されるが、これに限定されるものではない。

【0027】

なお、本発明のポリアミド樹脂組成物は、溶融混練後に固相重合を行い分子量を増加させることもできる。固相重合するにあたっては、減圧条件、固相重合時間及び固相重合温度等は目的とするポリアミド複合材料の分子量によって任意に設定できる。固相重合するにあたっては、公知の方法により行うことができる。例えば、ポリアミド樹脂組成物をタンブラー(回転式真空槽)あるいはノウタミキサー(内部に回転翼を備えた円錐型の加熱装置)等中に仕込み、回分式操作によって行う方法、ポリアミド樹脂組成物と加熱室素ガスを連続的に接触させる塔式の連続固相重合法等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0028】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、水分率が0.2重量%未満であることが成形加工上有利である。水分率が0.2重量%以上であると、フィルム製造時に分子量の低下やゲル状ブツ、気泡等が生じやすく、さらにドロダウン等が起こりやすくなるので好ましくなく、その際は乾燥してから使用することが望ましい。ポリアミド樹脂組成物の乾燥は、公知の方法により行うことができる。例えば、ベント付きの押出機でポリアミドを溶融押出する際にシリンダー内部を真空ポンプにより減圧にすることでポリマー中の水分を除去する方法、ポリアミド樹脂をタンブラー（回転式真空槽）中に仕込み、減圧下でポリマーの融点以下の温度で加熱して乾燥する方法等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

10

【0029】

また、本発明のポリアミド樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6,66、ポリエステル、オレフィン等の他樹脂とブレンドでき、ガラス繊維、炭素繊維などの無機充填剤、ガラスフレーク、タルク、カオリン、マイカなどの板状無機充填剤、各種エラストマー類などの耐衝撃性改質材、結晶核剤、脂肪酸アミド系、脂肪酸金属塩系、脂肪酸アミド系化合物等の滑剤、銅化合物、有機もしくは無機ハロゲン系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ヒドラジン系、硫黄系化合物、リン系化合物等の酸化防止剤、熱安定剤、着色防止剤、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、離型剤、可塑剤、着色剤、難燃剤などの添加剤、酸素補足能を付与する化合物であるコバルト金属を含む化合物やポリアミド樹脂のゲル化防止を目的としたアルカリ化合物等の添加剤を添加することができる。

20

【0030】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、ガスバリア性や透明性に優れ、かつ安定した溶融特性を有する。本発明のポリアミド樹脂組成物は、該樹脂組成物を少なくとも一部に利用することで、種々の包装材料あるいは包装容器とすることができる。例えばTダイを備えた押出装置や、インフレーションフィルム製造装置を用いて、単層のフィルムやシートに加工でき、さらに他の樹脂、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン6、PETや金属箔、紙等を、押出ラミネートや、共押出などの方法を用いて多層構造のフィルム、シートに加工することができる。さらにラップ、あるいは各種形状のパウチ、容器の蓋材、ボトル、カップ、トレイ、チューブ等の包装容器に利用できる。本発明のポリアミド樹脂組成物を利用して得られた包装容器は、ガスバリア性に優れ、かつ透明性に優れたものであり、例えば、炭酸飲料、ジュース、水、牛乳、日本酒、ウイスキー、焼酎、コーヒー、茶、ゼリー飲料、健康飲料等の液体飲料、調味液、ソース、醤油、ドレッシング、液体だし、マヨネーズ、味噌、すり下ろし香辛料等の調味料、ジャム、クリーム、チョコレートペースト等のペースト状食品、液体スープ、煮物、漬物、シチュー等の液体加工食品に代表される液体系食品やそば、うどん、ラーメン等の生麺及びゆで麺、精米、調湿米、無洗米等の調理前の米類や調理された炊飯米、五目飯、赤飯、米粥等の加工米製品類、粉末スープ、だしの素等の粉末調味料等に代表される高水分食品、乾燥野菜、コーヒー豆、コーヒー粉、お茶、穀物を原料としたお菓子等に代表される低水分食品、その他農薬や殺虫剤等の固体状や溶液状の化学薬品、液体及びペースト状の医薬品、化粧水、化粧クリーム、化粧乳液、整髪料、染毛剤、シャンプー、石鹸、洗剤等、種々の物品を収納することができる。

30

40

【実施例】

【0031】

以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。尚、実施例等において、ポリアミド樹脂組成物の評価方法は、下記の方法による。

(1) 末端アミノ基濃度、末端カルボキシル基濃度

末端アミノ基濃度測定は、ポリアミド0.3~0.5gを精秤し、フェノール/エタノール=4/1容量溶液30ccに20~30で攪拌溶解した。完全に溶解した後、三菱化学(株)製自動滴定装置を用いて、N/100塩酸水溶液で中和滴定して求めた。

50

末端カルボキシル基濃度測定は、ポリアミド樹脂 0.3 ~ 0.5 g を精秤し、ベンジルアルコール溶液 30 cc に約 150 で攪拌溶解したのち、メタノール 10 ml を加え、三菱化学(株)製自動滴定装置を用いて、N / 100 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して求めた。

(2) 相対粘度 r

ポリアミド 1 g を精秤し、96%硫酸 100 ml に 20 ~ 30 で攪拌溶解した。完全に溶解した後、速やかにキャノンフェンスケ型粘度計に溶液 5 ml を取り、25 の恒温槽中で 10 分間放置後、落下時間 (t) を測定した。また、96%硫酸そのものの落下時間 (t_0) も同様に測定した。 t 及び t_0 から次式により相対粘度 r を算出した。

$$r = (t) / (t_0)$$

10

(3) 水分率

三菱化学(株)製微量水分測定装置 CA - 05 を用いて、窒素雰囲気下、235、50 分の条件で測定を行った。

(4) ヘーズ

フィルムについて日本電色工業(株)製、色差・濁度測定器 COH - 300A を使用し、ASTM D1003 に準じてフィルムのヘーズを測定した。

(5) 酸素透過係数

フィルムについて ASTM D3985 に準じて測定した。測定はモダンコントロール社製、型式: OX - TRAN 10 / 50A を使用し、23、相対湿度 60% の雰囲気下にて行った。

20

(6) X線回折 (XRD)

測定は理学社製ミニフレックスを使用した。X線源には CuK を用い、散乱スリットは 4.2 度、受光スリットは 0.3 mm、管電圧 30 kV 管電流 15 mA、走査範囲は 2 ~ 50 度、サンプリング幅は 0.02 度、走査速度 5 度 / 分の条件で測定した。

(7) YI

ペレットについて日本電色工業(株)製、Z - 80 Color Measuring System を使用し、ASTM D1003 に準じて透過法で測定した。

(8) 熱重量 (TG)

島津示差熱重量同時測定装置 DTG - 50 にて昇温速度 10 / 分で測定を行った。解析は島津熱分析システム TA - 50WS にて行った。

30

(9) 灰分

灰分量はポリアミド樹脂組成物 3 g を 1000 の電気炉中で 4 時間灰化させて求めた。

【0032】

尚、本実施例、比較例で使用した有機化クレイ(1)は、白石工業製 New D オルベンであり、モンモリロナイトをジメチルジオクタデシルアンモニウム塩(有機化クレイ中で 40 重量%)で有機化処理した物で、熱重量測定における質量変化の開始温度は 243、中間温度は 345、終了温度は 437、重量減少率は 39% である。尚、10 重量% 減少温度は 305 である。有機化クレイ(2)は、モンモリロナイトを有機処理した物で、熱重量測定における質量変化の開始温度は 213、中間温度は 282、終了温度は 350、重量減少率は 21% である。尚、10 重量% 減少温度は 281 である。

40

【0033】

<実施例 1>

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を溶融状態で所定時間重縮合後、重合槽下部のノズルからストランドとして取り出し、空冷した後ペレット形状に切断し、ポリメタキシリンアジパミド(PA1)を得た。合成した PA1 ($r = 2.56$ 、モル比 0.994、融点 237) 96.6 重量% と有機化クレイ(1) 3.4 重量% をそれぞれ別のフィーダーを用いてベント付の同方向回転二軸押出機に供給し、前記押出機にて、289、比エネルギー 0.362 kWh / kg、滞留時間 300 秒の条件で溶融混練してポリアミド樹脂組成物 PA11 のペレットを 100 kg 製造した。PA11 の r は 2.42、YI

50

は44.6であった。また、有機化剤の分解に由来する、アミン、アンモニア様の臭気は感じられなかった。上記で得られたペレットを供給速度1.2kg/時間でシリンダー径20mmの単軸押出機に供給し、Tダイを通じてフィルム状物を押し出しロール上で固化し、厚さ80 μ mのフィルムを得た。フィルムの外観は良好で、ヘーズは1.3%、酸素透過係数は0.1ml \cdot mm/m² \cdot day \cdot MPaであり、非常に良好なガスバリア性能及び透明性を持つフィルムを得ることができた。またXRDによる観察ではクレイの顕著なピークは観察されなかった。

【0034】

<実施例2>

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を溶融状態で所定時間重縮合後、重合槽下部のノズルからストランドとして取り出し、空冷した後ペレット形状に切断し、ポリメタキシレンアジパミド(PA2)を得た。PA2($r = 2.63$ 、モル比0.994、融点237)96.6重量%と有機化クレイ(1)3.4重量%をそれぞれ別のフィーダーを用いてベント付の同方向回転二軸押出機に供給し、前記押出機にて、288、比エネルギー0.357kWh/kg、滞留時間200秒の条件で溶融混練してポリアミド樹脂組成物PA21のペレットを100kg製造した。PA21の r は2.45、YIは44.0であった。また、有機化剤の分解に由来する、アミン、アンモニア様の臭気は感じられなかった。上記で得られたペレットを供給速度1.2kg/時間でシリンダー径20mmのTダイ付き単軸押出機に供給し、Tダイを通じてフィルム状物を押し出しロール上で固化し、厚さ44 μ mのフィルムを得た。フィルムの外観は良好で、ヘーズは3.0%、酸素透過係数は0.4ml \cdot mm/m² \cdot day \cdot MPaであり、非常に良好なガスバリア性能及び透明性を持つフィルムを得ることができた。またXRDによる観察ではクレイの顕著なピークは観察されなかった。

【0035】

<実施例3>

実施例1で合成したPA1($r = 2.56$ 、モル比0.994、融点237)96.6重量%と有機化クレイ(1)3.4重量%をそれぞれ別のフィーダーを用いてベント付の同方向回転二軸押出機に供給し、前記押出機にて、308、比エネルギー0.442kWh/kg、滞留時間240秒の条件で溶融混練してポリアミド樹脂組成物PA12のペレットを100kg製造した。PA12の r は2.26、YIは57.7であった。また、有機化剤の分解に由来する、アミン、アンモニア様の臭気が感じられなかった。上記で得られたペレットを供給速度1.2kg/時間でシリンダー径20mmのTダイ付き単軸押出機に供給し、Tダイを通じてフィルム状物を押し出しロール上で固化し、厚さ36 μ mのフィルムを得た。フィルムの外観は良好で、ヘーズは6%、酸素透過係数は0.3ml \cdot mm/m² \cdot day \cdot MPaであり、非常に良好なガスバリア性能及び透明性を持つフィルムを得ることができた。またXRDによる観察ではクレイの顕著なピークは観察されなかった。

【0036】

<比較例1>

実施例2で合成したPA2($r = 2.63$ 、モル比0.994、融点237)96.6重量%と有機化クレイ(1)3.4重量%をベント付の同方向回転二軸押出機で、323、比エネルギー0.59kWh/kg、滞留時間160秒の条件で溶融混練してポリアミド樹脂組成物PA22のペレットを100kg製造した。PA22の r は1.96、YIは78.5であった。また、有機化剤の分解に由来する、アミン、アンモニア様の臭気が感じられた。上記で得られたペレットを供給速度1.2kg/時間でシリンダー径20mmのTダイ付き単軸押出機に供給し、Tダイを通じてフィルム状物を押し出しロール上で固化し、厚さ58 μ mのフィルムを得たが、粘度が低いと厚みむらが起こった。フィルムの外観は不良で、多数の凝集物、フィッシュアイが観察され、良好な性能を持つフィルムを得ることができなかった。またXRDによる観察ではクレイの顕著なピークが観察され、有機化クレイはポリアミド中に良好に分散していなかった。

10

20

30

40

50

【0037】

<比較例2>

実施例1で合成したPA1 ($r = 2.56$ 、モル比0.994、融点237) 96.6重量%と有機化クレイ(2) 3.4重量%をそれぞれ別のフィーダーを用いてベント付の同方向回転二軸押出機に供給し、前記押出機にて、275、比エネルギー0.362 kWh/kg、滞留時間280秒の条件で溶融混練してポリアミド樹脂組成物PA13のペレットを100kg製造した。PA13の r は2.30、YIは55.5であった。該ペレットからは、有機化剤の分解に由来する、アミン、アンモニア様の臭気を感じられた。上記で得られたペレットを供給速度1.2kg/時間でシリンダー径20mmのTダイ付き単軸押出機に供給し、Tダイを通じてフィルム状物を押し出しロール上で固化し、厚さ36 μ mのフィルムを得たが、フィルムの外観は不良で多数の凝集物が観察され、良好な性能を持つフィルムを得ることができなかった。またXRDによる観察ではクレイの顕著なピークは観察され、有機化クレイはポリアミド中に良好に分散していなかった。

10

【0038】

<比較例3>

実施例2で合成したPA2 ($r = 2.63$ 、モル比0.994、融点237) 96.6重量%と有機化クレイ(1) 3.4重量%をベント付の同方向回転二軸押出機で、329、比エネルギー0.42 kWh/kg、滞留時間250秒の条件で溶融混練してポリアミド樹脂組成物PA23のペレットを20kg製造した。PA23の r は2.06、YIは71.5であった。また、有機化剤の分解に由来する、アミン、アンモニア様の臭気を感じられた。上記で得られたペレットを供給速度1.2kg/時間でシリンダー径20mmのTダイ付き単軸押出機に供給し、Tダイを通じてフィルム状物を押し出しロール上で固化し、厚さ58 μ mのフィルムを得たが、フィルムの外観は不良で、多数の凝集物、フィッシュアイが観察され、良好な性能を持つフィルムを得ることができなかった。またXRDによる観察ではクレイの顕著なピークが観察され、有機化クレイはポリアミド中に良好に分散していなかった。

20

【0039】

以上の実施例で説明したように、本発明の方法でポリアミド樹脂組成物を製造した実施例1乃至3は、有機化クレイの分散が良好で、YIも低く、有機処理剤及び樹脂の劣化は少ない。これを用いてフィルムを製造した場合、ガスバリア性、透明性は非常に優れ、品質が優れた製品を得ることができた。

30

【0040】

一方、比較例1乃至3に示したように本発明と異なる方法で製造されたポリアミド樹脂組成物は、有機処理剤が分解し有機化クレイの分散が悪く、臭気も感じられた。また、YIは高く樹脂が劣化している場合がある。これを用いてフィルムを製造した場合、フィルムの外観は不良で、多数の凝集物、フィッシュアイが観察され、品質が劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明のポリアミド樹脂組成物は、種々の包装材料や包装容器に利用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-38006(JP,A)
特開平8-59987(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/20 - 3/22
C08L 77/00 - 77/12
C08K 3/00 - 13/08