



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 33 559 T2** 2004.08.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 665 262 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 33 559.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP94/00823**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 915 283.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 94/28056**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.05.1994**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.12.1994**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.08.1995**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **18.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.08.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08J 5/18**

**C08J 7/12, C08J 3/12, D06M 15/15,
C08L 101/00, B32B 5/16, C09D 7/12,
C09D 201/00, B42D 15/00**

(30) Unionspriorität:

12174393	24.05.1993	JP
13192693	02.06.1993	JP
13759893	08.06.1993	JP
13844093	10.06.1993	JP
33213293	27.12.1993	JP
6852594	06.04.1994	JP
6852694	06.04.1994	JP
7061894	08.04.1994	JP
8441294	22.04.1994	JP
9632794	17.05.1994	JP

(73) Patentinhaber:

Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Schroeter Lehmann Fischer & Neugebauer, 81479
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**SANO, Masahiro, Shirahama-cho, Hyogo-ken 672,
JP; MIKAMI, Satoshi, Shirahama-cho, Hyogo-ken
672, JP; SASAKI, Nobutaka, Chuou-ku, Tokyo 104,
JP; KUSAMOTO, Nobuo, Shirahama-cho,
Hyogo-ken 672, JP; FUKATSU, Fumioki,
Shirahama-cho, Hyogo-ken 672, JP; UBARA,
Atsuhiko, Shirahama-cho, Hyogo-ken 672, JP;
YASUE, Takaharu, Shirahama-cho, Hyogo-ken
672, JP; OHYAMA, Shigeru, Kita-ku, Osaka-fu 530,
JP**

(54) Bezeichnung: **THERMOPLASTISCHER FILM ENTHALTEND EIN FEINES PULVER AUS NATÜRLICHER ORGANISCHER SUBSTANZ**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen einer Substanz, die ein feines Pulver aus natürlicher organischer Substanz enthält, wie zum Beispiel feines Seidenpulver, und welche verwendet werden kann in Plastikfilmen oder -folien, Beschichtungsmedien, Faserbehandlungsmitteln und ähnlichem.

[0002] Thermoplastische Filme nach dem Stand der Technik, wie zum Beispiel vom Olefin-Typ wie Polyethylen und Polypropylen, sind minderwertig hinsichtlich ihrer Feuchtigkeitsabsorptions-/Freisetzungseigenschaft und auch hinsichtlich ihrer kondensationsvermeidenden Eigenschaften. Weiterhin sind sie manchmal klebrig. Deshalb sind sie minderwertig hinsichtlich ihrer Gesamteigenschaften.

[0003] Thermoplastische Filme, welche zusätzlich eine Wachsverbindung umfassen, neigen dazu, schlechte Eigenschaften beim Faltenwurf zu zeigen, und keine gute Ergebnisse zu zeigen bei der Eigenschaft der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, der Eigenschaft der Feuchtigkeitsabsorption und Freisetzung, und der Eigenschaft der Unterdrückung von Kondensation.

[0004] Gemäß den Erfindungen, die in der japanischen Patentveröffentlichungsschrift Nr. 3-195800, sowie der japanischen Patentveröffentlichungsschrift Nr. 1-293142 offenbart sind, gibt es Versuche, die oben genannten Nachteile zu überwinden durch Einschluss von Teilchen aus Haut oder Seidenteilchen. Die Teilchen dieser natürlichen organischen Materialien weisen jedoch einen großen Wassergehalt auf, und deshalb ist ihre Dispersion minderwertig. Zusätzlich unterliegen das Pulver aus natürlichem organischen Material und die Kunststoffe aufgrund ihres Wassergehalts einer Hydrolyse, was somit zu Problemen führt bei der Stabilität während der Filmherstellung (wie zum Beispiel die Erzeugung von Gummi oder Blasen), was zur Unterbindung einer kontinuierlichen Fertigung führt. Weiterhin sind der Gesamtcharakter, die Feuchtigkeitsabsorptions-/Freisetzungseigenschaften, die Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, sowie die Eigenschaften hinsichtlich der Verhinderung von Kondensation nicht befriedigend, und beim Einschließen der oben genannten Pulverzusatzstoffe sind keine befriedigende Effekte erzielt worden.

[0005] Ein erstes Ziel der Erfindung ist es deshalb, einen thermoplastischen Film bereitzustellen, sowie ein Laminat, die ausgezeichnet sind hinsichtlich ihres Gesamtcharakters, ihrer Feuchtigkeitsabsorptions-/Freisetzungseigenschaft, ihrer Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, ihrer Eigenschaft zur Verhinderung von Kondensation, ihrer Eigenschaft zum Verhindern von Blockieren, usw.

[0006] Ein zweites Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Herstellen des oben erläuterten thermoplastischen Films bereitzustellen.

[0007] Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein thermoplastischer Film bereitgestellt, welcher ein thermoplastisches Harz enthält, welches ein feines Pulver aus einer natürlichen organischen Substanz enthält, welches eine durchschnittliche Teilchengröße von höchstens 30 µm aufweist sowie einen Wassergehalt von 10 Gew.-% oder darunter, und welches ausgesucht ist aus der Gruppe, die pulverförmige Seide, pulverförmige Zellulose, pulverförmige Wolle und pulverförmiges Chitin umfasst, und ein thermoplastisches Harz, welches kein feines Pulver aus natürlicher organischer Substanz enthält, wobei das thermoplastische Harz ausgewählt ist aus der Gruppe, die Vinylchloridharze, Polystyrol, Acrylharze, Polyethylen, Polypropylen, Fluorharze, Polyamidharze, Polycarbonat und thermoplastische Elastomere vom Urethantyp, Estertyp, oder Olefintyp umfaßt. Das feine Pulver aus natürlicher organischer Substanz liegt in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-% des Films vor; wobei der Film hergestellt wird durch ein Hohlblasverfahren, ein Extrusionsverfahren mit Flachdüse und ein Kalanderverfahren; und wobei der Film auch 5 Gew.-% oder weniger eines Wärmestabilisators enthält.

[0008] Falls die durchschnittliche Teilchengröße des feinen Pulvers aus natürlicher organischer Substanz 30 µm überschreitet, so zeigt der so erhaltene Film einen schlechte Faltenwurf (ein unangenehmes Gefühl beim Berühren) und zeigt manchmal bei seinem Herstellungsverfahren unerwarteterweiser haarnadelgroße Löcher.

[0009] Ist der Gehalt des feinen Pulvers an natürlichen organischen Material weniger als 1 Gew.-%, so ist es schwierig solche Effekte beim Einschluss von Pulver wie eine Feuchtigkeitsabsorptions-/Freisetzungseigenschaft, Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, Kondensationsunterdrückungseigenschaft usw. zu erhalten. Zusätzlich gilt, da Polyurethan oder ähnliches Kunststoffmaterial zum Blockieren neigt, dass während der Filmherstellung ein Blockieren stattfindet, was die Verarbeitbarkeit verschlechtert.

[0010] Beträgt ihr Gewichtsanteil mehr als 40%, so kondensieren die enthaltenen feinen Pulver aneinander, was das Erscheinungsbild und den Faltenwurf des hergestellten Films verschlechtert, und auch die Formgebungsstabilität verschlechtert. Dementsprechend wird der empfohlene Prozentsatz für das feine Pulver aus natürlicher organischer Substanz eingestellt auf einen Bereich von 5 bis 15 Gew.-%.

[0011] Typische Beispiele des thermoplastischen Materials sind Vinylchloridharze, Polystyrol, Acrylharze (AS, ABS, usw.), Polyethylen, Polypropylen, Fluorharze, Polyamidharze, Polycarbonat und thermoplastische Elastomere vom Urethantyp, Estertyp, Olefintyp, usw.

[0012] Das feine Pulver aus natürlicher organischer Substanz ist zumindest eines, welches ausgewählt ist aus der Gruppe mit pulverförmiger Seide, pulverförmiger Zellulose, pulverförmiger Wolle, pulverförmigen Chitin, welche mit dem Thermoplasten gemischt werden sollten.

- [0013] Das feine Pulver aus natürlichem organischen Material muss getrocknet werden, bevor es eingeschlossen wird.
- [0014] Insbesondere muss das feine Pulver aus natürlichem organischen Material vor seiner Verwendung getrocknet werden bei 50 bis 200°C während 0,5 bis 30 Stunden, bevorzugterweise bei 100 bis 150°C während 2 bis 16 Stunden, um den Wassergehalt auf 10 Gew.-% oder darunter zu reduzieren. Überschreitet der Wassergehalt 10 Gew.-%, so können Blasen gebildet werden während der Filmherstellung oder während der Herstellung der Verbindung oder Gummi kann in einer kurzen Zeitspanne erzeugt werden. Auf jeden Fall wird die Stabilität verschlechtert. Da ein großer Wasseranteil vorliegt, wird weiterhin die Dispersion des Pulvers im Harz verschlechtert, was zu einem verschlechtertem Gesamtcharakter des erhaltenen Films führt.
- [0015] Weiterhin gilt, falls der Wassergehalt 10 Gew.-% überschreitet, dass es zu einer Hydrolyse in dem feinen Pulver aus natürlichem organischen Material und Harz (wie zum Beispiel Polyurethan) kommt, wodurch es schwierig wird, die Effekte des Einschließens des feinen Pulvers aus natürlichem organischen Material zu erhalten.
- [0016] Passenderweise liegt der Wassergehalt bei 3 Gew.-% oder darunter, bevorzugterweise bei 1 Gew.-% oder darunter.
- [0017] Zusätzlich enthält der thermoplastische Film auch ein Wärmestabilisierungsadditiv. Zusätzliche Additive können ebenfalls hinzugegeben werden.
- [0018] Als geeigneter Wärmestabilisator in der vorliegenden Erfindung werden Phenolantioxidationsmittel, Aminantioxidationsmittel, Schwefelantioxidationsmittel und Phosphorantioxidationsmittel bereitgestellt, wobei das Phenolantioxidationsmittel das wirkungsvollste ist, um die erwünschte Wirkung zu erzielen. Es sei angemerkt, dass der Wärmestabilisator im Film mit 5 Gew.-% oder weniger enthalten ist, bevorzugterweise mit einem Gewichtsanteil von 0,5 Gew.-% oder weniger.
- [0019] Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Films einen Schritt zum Formen eines thermoplastischen Materials in einen Film mittels eines Hohlblasverfahrens, Extrusionsformen mit Flachdüse oder Kalandern, wobei das thermoplastische Material 1 bis 40 Gew.-% eines feinen Pulvers einer natürlichen organischen Substanz enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die Seidenpulver, Wollpulver, Zellulosepulver und Chitinpulver umfasst und einen Wassergehalt von weniger als 10 Gew.-% und eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 30 µm aufweist, und ein thermoplastisches Harz ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylchloridharzen, Polystyrol, Acrylharzen, Polyethylen, Polypropylen, Fluorharzen, Polyamidharzen, Polycarbonat und thermoplastischen Elastomeren vom Urethantyp, Estertyp oder Olefintyp besteht; wobei der Film auch 5 Gew.-% oder weniger eines Wärmestabilisators enthält.
- [0020] Der Thermoplast mit einer großen Feuchtigkeitsabsorptionseigenschaft, sollte den Wasseranteil bei höchstens 3 Gew.-% halten, bevor er als Material verwendet wird, bevorzugterweise aufgrund eines Trocknungsverfahrens bei weniger als 1 Gew.-%. Jedoch sollte die Trocknungstemperatur nicht bei hohen Gradzahlen liegen, um ein Blockieren zu verhindern oder ein Nachgilben, um nicht die Eigenschaften der Kügelchen zu beeinträchtigen.
- [0021] Es ist möglich, einen Film herzustellen, ohne das Material zu kneten. Es ist jedoch angebracht, das thermoplastische Material, welches das feine Pulver aus natürlichem organischen Material enthält, vor der Filmherstellung zu kneten. Ein Verfahren, welches dazu dient, den oben genannten Film in Übereinstimmung mit der zweiten vorliegenden Erfindung zu erhalten, verwendet im Wesentlichen eine Mischung, die aus einem Thermoplasten besteht, der ein feines Pulver aus natürlicher organischer Substanz enthält (im Folgenden als "Verbindung" bezeichnet) und einen einfachen Thermoplasten, der kein feines Pulver aus natürlicher organischer Substanz enthält, sodass der Gewichtsanteil des feinen Pulvers aus natürlicher organischer Substanz zwischen 1 bis 40 Gew.-% liegt.
- [0022] Die Mischung der Thermoplasten als Verbindung und der einfache Thermoplast können die Dispersioneigenschaft des feinen Pulvers aus natürlicher organischer Substanz, wie es darin enthalten ist, verbessern.
- [0023] Die Verbindung kann hergestellt werden mittels eines einachsigen Extruders, eines zweiachsigen Extruders, eines Bumbury-Mischers und einer Knetmaschine.
- [0024] Es sei jedoch allgemein angemerkt, dass selbst falls die mit dem Thermoplasten und dem feinen Pulver aus natürlicher organischer Substanz vermischten Materialien sorgfältig hergestellt werden, um eine gutgetrocknete Verbindung zu erhalten, die tatsächlich erhaltene und verwendete Verbindung dazu neigt, viel Feuchtigkeit zu umfassen, da das feine Pulver aus natürlicher organischer Substanz natürlicherweise reich eine starke Feuchtigkeitsabsorption zeigt. Dementsprechend sollte die Verbindung getrocknet werden, bevor sie bei der Temperatur von 50 bis 200°C für 10 Minuten bis 24 Stunden getrocknet wird, bevorzugterweise bei der Temperatur von 80 bis 135°C wären 2 bis 16 Stunden. Wird die Trocknungstemperatur und -zeit niedriger eingestellt als der oben genannte Bereich, so sollte ein Schäumungsphänomen auftreten, sowie Fremdpartikel. Wird es hingegen bei höherer Temperatur und Zeit ausgeführt, so werden die Eigenschaften beeinträchtigt, und ein Blockieren und Nachgilben der Kügelchen findet statt. Durch Trocknen des thermoplastischen Materi-

als, welches das feine Pulver aus natürlichem organischen Material enthält, ist es möglich, den Wassergehalt auf 5 Gew.-%, bevorzugterweise 2 Gew.-% oder darunter zu reduzieren, und insbesondere bevorzugterweise auf 0,5 Gew.-% oder darunter.

[0025] Die wohlgetrocknete Verbindung wird in die Formgebungsmaschine eingeführt, wobei darauf geachtet wird, dass dabei nicht abermals Feuchtigkeit absorbiert wird, und sollte deshalb schnell einem Trichter der Formgebungsmaschine zugeführt werden. Anderenfalls sollte der Trichter bei einer beliebigen Trocknungsmaschine vorgesehen sein. Besteht die Möglichkeit, dass eine störende Feuchtigkeitsabsorption nach der Trocknungsbehandlung stattfinden wird, so sollte zum Beispiel die mit dem Trichter der Formgebungsmaschine verbundene Trocknungsmaschine bei einem Betriebszustand der Temperatur von 50 bis 200°C, bevorzugterweise 80 bis 135°C, betrieben werden.

[0026] Es sollte natürlicherweise verstanden werden, dass die Trocknungsmaschine eine Heißlufttrocknungsmaschine sein kann, eine Vakuumtrocknungsmaschine oder eine Entfeuchtungstrocknungsmaschine.

[0027] Der gemäß der zweiten Erfindung hergestellte thermoplastische Film kann natürlicherweise unabhängig verwendet werden, und er wird auch zur Verfügung stehen, um in der Öffentlichkeit verwendet zu werden in einem laminierten Produktzustand, welcher aus anderen Filmen, Folien usw. besteht. Es kann ein laminiertes Produkt mit Kunststoff, nicht gewobenen Textilien, Tuch, Strickmaterial, Schaum, natürlichem Leder oder künstlichem Leder bereitgestellt werden. Das Verfahren des Laminierens kann durchgeführt werden mittels eines beliebigen Haftmittels, oder mittels eines Satzes von Stempeln, die mit Wärme arbeiten.

[0028] Nachfolgend sind Beispiele angegeben für thermoplastische Filme, Lamine und ein Verfahren für die Herstellung eines thermoplastischen Films, bei dem die Erfindung verwendet wird.

Beispiel 1

[0029] Thermoplastisches Urethan wird bei der Temperatur von 105°C während 4 Stunden getrocknet, und feines Kollagenpulver (mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 µm) wurde bei einer Temperatur von 120°C während 8 Stunden getrocknet, wobei die Heißlufttrocknungsmaschine für beide verwendet wurde.

[0030] Dann wurden Materialien, welche aus 69,4 Gew.-% getrocknetem thermoplastischen Polyurethan bestanden, 30 Gew.-% aus feinem getrocknetem Kollagenpulver und 0,6 Gew.-% aus Phenolantioxidationsmittel als Wärmestabilisator, in einer zweiachsigen Extrudiermaschine geknetet und eine Verbindung hergestellt.

[0031] Die so erhaltene Verbindung wurde bei einer Temperatur von 135°C während 6 Stunden getrocknet und weiter gemischt mit dem thermoplastischen Polyurethan und dem getrockneten Kollagenpulver. In der Mischung war der Anteil der getrockneten Verbindung 30 Gew.-% und der Anteil der thermoplastischen Polyurethans 70 Gew.-%. Weiterhin wurde die Mischung mittels einer Heißlufttrocknungsmaschine in Zusammenarbeit mit einem Trichter bei der Temperatur von 135°C getrocknet, und in eine Aufblasvorrichtung gegeben, um einen thermoplastischen Polyurethanfilm (Dicke 30 µm) basierend auf dieser Ausführungsform herzustellen. Es sei angemerkt, dass der erhaltene thermoplastische Polyurethanfilm das feine Kollagenpulver mit 9 Gew.-% enthält.

[0032] Bei dem Herstellverfahren wurde der Wassergehalt bei dem feinen Pulver aus natürlichem organischen Material ermittelt vor der Zubereitung der Verbindung durch Trocknen des Pulvers bei 120°C während 4 Stunden und Messen der sich ergebenden Gewichtsveränderung. Tabelle 1 zeigt ein Ergebnis beim Auftreten von Schäumen, die Zeit, bis Fremdpartikel auftraten, und die Antiblockiereigenschaften während dieser Herstellschritte.

[0033] Weiterhin wurde der Wassergehalt bei der Verbindung gemessen. Die Ergebnisse sind der Tabelle 3 gezeigt.

[0034] Das Antiblockierverhalten wurde anhand der Leichtigkeit des Ablösens bewertet, wenn durch die Aufblasvorrichtung geformte zylinderische Filme geöffnet wurden. Die Kennzeichnungen "o", "Δ" und "x" entsprechen den unterschiedlichen Graden der Antiblockiereigenschaft; "o" bedeutet einen zufriedenstellenden Zustand, "Δ" bedeutet einen ausreichenden Zustand und "x" bedeutet einen minderwertigen Zustand.

[0035] Dann wurde der thermoplastische Polyurethanfilm, der das feine Kollagenpulver enthielt, anhand des Grads an Faltenwurf bewertet und wurde hinsichtlich seiner Feuchtigkeitsdurchlässigkeit gemessen, seinem Gehalt an Kondensat und der Feuchtigkeitsabsorption, sowie der freigesetzten Menge. Tabelle 2 entspricht den Ergebnissen hinsichtlich der oben erwähnten Messungen, wobei der Faltenwurf, das heißt das Gefühl beim Berühren, die Weichheit usw. durch zehn zufällig ausgewählte Personen bewertet wurden. Die gezeigten Markierungen in der Tabelle entsprechen den verschiedenen Stufen des Faltenwurfs; "◎" bedeutet einen ausgezeichneten Zustand, "o" bedeutet einen zufriedenstellenden Zustand, "Δ" bedeutet einen ausreichenden Zustand und "x" bedeutet einen minderwertigen Zustand.

[0036] Die Feuchtigkeitsdurchlässigkeit wird gemäß der japanischen Industrienorm (JIS) L-1099 A-1 gemessen.

[0037] Das Messverfahren zur Feuchtigkeitsabsorption und zur Freisetzungsmenge wird im Folgenden ausführlich erläutert.

1. Auswählen eines zu testenden Film, der in seiner Gesamtheit eine gleichmäßige Dicke aufweist, durch direktes Messen der Dicke des Films.
2. Schneiden des Film auf eine Fläche von 12 cm².
3. Auflegen des geschnittenen Films auf eine Aluminiumplatte, die ähnlich ist in der Größe, mittels an der Rückseite mit Haftmitteln beschichteten Bändern, um einen Teilbereich hiervon in einer Fläche von 10 cm² freizulegen.
4. Das so erhaltene Muster wird wie es ist während 12 Stunden in einer ersten Kammer mit konstanter Temperatur und konstanter Luftfeuchte gehalten, wobei die Temperatur immer eingestellt wird bei der Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchte (RH = relative humidity), welche ebenfalls konstant bei Grad von 30°C gehalten wird.
5. Herausnehmen des Musters aus der ersten Kammer mit konstanter Temperatur und Luftfeuchtigkeit, um das momentane Gewicht zu messen und aufzuzeichnen.
6. Sofortiges Einführen des Musters in eine zweite Kammer mit konstanter Temperatur und Luftfeuchtigkeit (Temperatur = 30°C, relative Feuchte = 80%).
7. Messen und Aufzeichnen des Gewichts des Musters zu jeder vollen Stunde während 4 Stunden. Der Unterschied zwischen dem gemessenen Gewicht, verglichen mit dem in 5. ermittelten, ist die Menge an absorbierter Feuchtigkeit.
8. Zurückbringen des Musters in die erste Kammer mit konstanter Temperatur und Luftfeuchte, und Messen und Aufzeichnen des Gewichts des Musters zu jeder vollen Stunde während 4 Stunden. Der Unterschied zwischen dem gemessenen Gewicht, verglichen mit dem vierten gemessenen Gewicht in 7., ist die Menge an freigesetzter Feuchtigkeit.

[0038] Die Menge an Kondensat wird durch die folgende Anordnung gemessen.

[0039] Die Messung wird durchgeführt in einem Labor mit einer Atmosphäre bei einer Temperatur von 23°C an einer relativen Luftfeuchte von 50%, und ein Löschpapier, welches Wasser aufsaugt, wird auf einer heißen Platte angebracht, um Dampf abzugeben. Eine Probe mit einer Fläche von 10 cm² wird auf das Löschpapier aufgelegt, um den Dampf in Wassertropfen hierauf zu kondensieren. Bei diesem Verfahren sollte darauf geachtet werden, dass Dampf nicht durch eine Öffnung zwischen dem Filterpapier und dem Muster entweicht, welches durch Unachtsamkeit entstanden ist. Dieser Zustand sollte während 10 Minuten eingehalten werden und dann sollte das Muster von der Innenseite des Labors entfernt werden, um die Wassertropfen mittels eines absorbierenden Papiers zu sammeln, um dadurch die Änderung des Gewichts des absorbierenden Papiers zu messen.

[0040] Die Gesamtbewertung in Tabelle 1 ist eine Gesamtbewertung hinsichtlich der Stabilität bei der Formgebung, dem Gesamtcharakter, der Eigenschaft der Feuchtigkeitsabsorption-/Freigabe usw. Das Doppelkreiszeichen entspricht "sehr gut", das Kreiszeichen entspricht "gut", das Dreieck "gewöhnlich" und das Kreuz entspricht "schlecht".

Beispiele 2 bis 4

[0041] In diesen Beispielen wird die in den Film gegebene Menge an pulverförmigen Kollagen in beschränkter Weise geändert, aber andere Komponenten sind immer noch im selben Zustand, um die entsprechenden thermoplastischen Polyurethanfilme zu enthalten, die das pulverförmige Kollagen, enthalten, insbesondere 3 Gew.-% in Beispiel 2, 6 Gew.-% in Beispiel 3 und 35 Gew.-% in Beispiel 4.

Beispiel 5

[0042] In Beispiel 5 wurde ein Film auf dieselbe Weise hergestellt wie in Beispiel 1, außer dass das feine Kollagenpulver während 3 Stunden getrocknet wurde.

Beispiel 6

[0043] In Beispiel 6 wurde ein Film auf dieselbe Weise hergestellt wie in Beispiel 1, außer dass das Seidenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 µm verwendet wurde anstelle des feinen Kollagenpulvers.

Beispiel 7

[0044] In Beispiel 7 wurde ein Film auf dieselbe Weise hergestellt wie in Beispiel 1, außer dass Holzpulver (d. h. Zellulosepulver) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 8,2 µm anstelle des feinen Kollagenpulvers verwendet wurde.

Beispiel 8

[0045] In Beispiel 8 wurde ein Film auf dieselbe Weise hergestellt wie in Beispiel 1, außer dass Wollpulver verwendet wurde anstelle des feinen Kollagenpulvers.

Beispiel 9

[0046] In Beispiel 9 wurde ein Film auf dieselbe Weise hergestellt wie in Beispiel 1, außer dass Chitinpulver verwendet wurde anstelle des feinen Kollagenpulvers.

Beispiel 10

[0047] Feines Kollagenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 µm wurde während 8 Stunden bei 120°C unter Verwendung eines Heißlufttrockners getrocknet.

[0048] Dann wurden 60 Gew.-% eines kettenförmigen Polyethylens niedriger Dichte und 40 Gew.-% des feinen Kollagenpulvers gemischt und in eine Verbindung geformt unter Verwendung eines Bumbury Mischers. Dann wurden nach dem Trocknen der Verbindung bei 110°C während 8 Stunden 30 Gew.-% der Verbindung und 70 Gew.-% des kettenförmigen Polyethylens niedriger Dichte gemischt, um einen Polyethylenfilm (30 µm dick) in diesem Beispiel durch ein Extrusionsverfahren mit Flachdüse zu erhalten. Dieser Polyethylenfilm enthielt 12 Gew.-% feines Kollagenpulver.

Beispiel 11

[0049] In Beispiel 11 wurde ein Film auf dieselbe Weise hergestellt wie in Beispiel 10, außer dass Polypropylen verwendet wurde anstelle des kettenähnlichen Polyethylens niedriger Dichte.

[0050] Für die Filme in den Beispielen 2 bis 11 wurde ebenso wie in Beispiel 1 der Wassergehalt des feinen Pulvers aus natürlichem organischen Material vor der Zubereitung der Verbindung festgestellt, und dann wurde eine Überprüfung durchgeführt um festzustellen, ob Blasen während der Herstellung des Films erzeugt wurden. Weiterhin wurden die erhaltenen Filme hinsichtlich ihres Gesamtcharakters bewertet und es wurde auch die Feuchtigkeitsabsorptions-/Freisetzungseigenschaft usw. gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 1

[0051] In diesem Vergleichsbeispiel wurde ein Film auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass das feine Kollagenpulver nicht getrocknet wurde.

Vergleichsbeispiele 2 bis 5

[0052] Im Vergleichsbeispiel 2 wurde das thermoplastische Polyurethan im Beispiel 1 bei einer Temperatur von 105°C während 4 Stunden getrocknet, und enthielt zusätzlich 3 Gew.-% der Wachsverbindung als Antiblockiermittel, um so den thermoplastischen Polyurethanfilm herzustellen.

[0053] Im Vergleichsbeispiel 3 wurde der thermoplastische Polyurethanfilm aus dem thermoplastischen Polyurethan ohne die im Vergleichsbeispiel 2 verwendete Wachsverbindung erhalten.

[0054] Im Vergleichsbeispiel 4 wurde der thermoplastische Polyurethanfilm durch das Trocknungsverfahren für die Verbindung und das Trocknungsverfahren für die Trocknungsmaschine in Zusammenarbeit mit dem Trichter erhalten. Der Wassergehalt in der Verbindung in diesem Verfahren wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

[0055] Im Vergleichsbeispiel 5 wurde das im Beispiel 1 als Wärmestabilisator verwendete Phenolantioxidationsmittel nicht verwendet.

[0056] In den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 wurde wie im Beispiel 1 der Wassergehalt des feinen Pulvers aus natürlichem organischen Material vor der Zubereitung der Verbindung gemessen, und es wurde überprüft, ob Blasen während der Filmherstellung erzeugt wurden. Weiterhin wurde der Gesamtcharakter der erhaltenen Filme bewertet, und die Feuchtigkeitsdurchlässigkeit oder ähnliches hiervon wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt. Im Vergleichsbeispiel 3 konnte aufgrund des Blockierens kein Film erhalten werden, und deshalb konnte keine Bewertung des Gesamtcharakters und keine Messung der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit oder ähnliches durchgeführt werden.

[0057] Wie zu sehen ist, zeigt der herzustellende Film, welcher 45 Gew.-% von pulverförmigen Kollagen enthält, keine geeignete Formgebungsstabilität.

[0058] Der hergestellte Film, welcher pulverförmiges Kollagen enthielt, dessen durchschnittliche Teilchengröße

ße über 30 µm betrug, weist haarnadelgroße Löcher auf oder ist schlecht hinsichtlich seiner Eigenschaften beim stabilen Formen eines Films.

Tabelle 1

		Feuchtigkeitsgehalt im feinen Pulver vor der Verbindungs- bildung	Herstellbarkeit		
			Schäumphäno- men während der Film- herstellung	Zeitspanne bis Fremdpartikel auftreten	Anti- blockier- verhalten
B E I S P I E L	1	0,3 Gew.-%	keines	120 Min.	○
	2	0,3 Gew.-%	keines	200 Min.	○
	3	0,3 Gew.-%	keines	150 Min.	○
	4	0,3 Gew.-%	keines	90 Min.	○
	5	4,1 Gew.-%	keines	40 Min.	○
	6	0,2 Gew.-%	keines	140 Min.	○
	7	0,3 Gew.-%	keines	140 Min.	○
	8	0,4 Gew.-%	keines	120 Min.	○
	9	0,3 Gew.-%	keines	130 Min.	○
	10	0,3 Gew.-%	keines	180 Min.	○
	11	0,3 Gew.-%	keines	180 Min.	○
V. B E I S P.	1	11,3 Gew.-%	groß	5 Min.	○
	2	-	keines	nicht aufgetreten	○
	3	-	keines	nicht aufgetreten	x
	4	0,3 Gew.-%	groß	10 Min.	○
	5	0,3 Gew.-%	mittel	20 Min.	○

Anmerkung:

[0059]

V. BEISP. Vergleichsbeispiel

Tabelle 2

		Faltenwurf	Feuchtigkeits- durchlässig- keit (g/m ² /24 Std.)	Feuchtigkeitsab- sorptions- und Frei- setzungsmenge (g/m ²)		Konden- sations- menge (g/m ²)	Be- wer- tung
				Absorp- tion	Ent- ladung		
B E I S P I E L	1	⊙	1700	1,5	1,4	6,6	⊙
	2	○	1580	1,1	1,1	7,1	○
	3	Δ	1400	1,3	1,2	6,9	Δ
	4	○	1900	1,8	1,6	6,5	○
	5	○	1690	1,2	1,2	7,0	○
	6	⊙	1600	1,3	1,3	7,0	⊙
	7	⊙	1620	1,3	1,2	7,0	⊙
	8	⊙	1650	1,4	1,2	6,4	⊙
	9	⊙	1600	1,4	1,3	6,8	⊙
	10	⊙	-	1,2	1,1	7,1	⊙
	11	⊙	-	1,0	0,9	7,2	⊙
V. B E I S P.	1	x (*1)	1400	0,9	0,8	8,0	x
	2	x (*2)	1200	0,7	0,6	9,3	x
	3	-	-	-	-	-	x
	4	⊙	1660	1,1	1,0	7,1	Δ
	5	⊙	1670	1,4	1,3	6,8	Δ

Anmerkung:

Schlechte Dispersionseigenschaft
Fettigkeit
[0060]

V. BEISP Vergleichsbeispiel

Tabelle 3

	Feuchtigkeitsgehalt in der Verbindung
Beispiel 1	0,1 Gew.-%
Vergleichsbeispiel 4	5,3 Gew.-%

[0061] In Übereinstimmung mit den Tabellen 1 und 2 bestand der hergestellte thermoplastische Film aus 1 bis 40 Gew.-% des feinen Pulvers aus natürlicher organischer Substanz, mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von höchstens 30 µm und einem Feuchtigkeitsgehalt von maximal 10 Gew.-%, sodass er ausgezeichnet ist hinsichtlich seines Faltenwurfs und gute Ergebnisse zeigte bei der Feuchtigkeitsdurchlässigkeitseigenschaft, Feuchtigkeitsabsorptions- und Freisetzungseigenschaft und der Kondensationsunterdrückungseigenschaft.

[0062] Weiterhin ist ersichtlich, dass keine Blasen während der Filmherstellung gebildet wurde, eine Erzeugung von Gummi nach dem Verstreichen einer längeren Zeitspanne stattfand, und eine ausreichende Antiblockiereigenschaft erhältlich ist.

[0063] In der Zwischenzeit ergibt sich aus dem Vergleichsbeispiel 1, da der Wassergehalt im feinen Pulver aus natürlicher organischer Substanz 10 Gew.-% übersteigt, dass die Dispersion verschlechtert wird, was zur Blasenbildung während der Filmbildung führt oder zur Reduktion der Wirksamkeit beim Einschließen des feinen Pulvers aus natürlicher organischer Substanz.

[0064] Wie man bei dem thermoplastischen Film im Vergleichsbeispiel 2 sehen kann, kann dieser keine guten Ergebnisse zeigen hinsichtlich der Feuchtigkeitsdurchlässigkeitseigenschaft der Feuchtigkeitsabsorption und der Freisetzungseigenschaft und der Kondensationsunterdrückungseigenschaft wie bei der Ausführungsform, da die Wachsverbindung zusätzlich dem Film als Antiblockiermittel zugegeben worden war.

[0065] Betrachtet man den thermoplastischen Film im Vergleichsbeispiel 3, so kann man feststellen, dass kein zusätzliches Antiblockiermittel verwendet wird, sodass der Nachteil der Blockierphänomene stattfindet.

[0066] Aus dem Vergleichsbeispiel 4 ist ersichtlich, dass weil die Verbindung nicht getrocknet ist, der Wassergehalt darin hoch ist im Vergleich zum Fall des Beispiels 1, und eine Erzeugung von Blasen stattfindet während der Herstellung des Films, und dass die Zeit bis der Gummi erzeugt wird, verringert wird.

[0067] Im Vergleichsbeispiel 5 wird das Phenolantioxidationsmittel des Wärmestabilisierungsmittels nicht zusätzlich verwendet, und deshalb wird die Zeit bis zum Auftreten von Fremdpartikeln geringer.

Beispiel 12

[0068] Feines Kollagenpulver (mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 5 µm) wurde bei 120°C während 8 Stunden unter Verwendung des Heißlufttrockners getrocknet.

[0069] Dann wurden 80 Gew.-% des kettenähnlichen Polyethylens niedriger Dichte und 20 Gew.-% des feinen Kollagenpulvers gemischt, um eine Verbindung zu erzeugen, unter Verwendung des Bumbury-Mischers. Dann wurde in diesem Beispiel ein Polyethylenfilm (30 µm Dicke) hergestellt aus der Verbindung unter Verwendung eines Kalanderverfahrens. Der Polyethylenfilm enthielt 20 Gew.-% an feinem Kollagenpulver.

[0070] Wie im Beispiel 1 wurde der Wassergehalt in dem feinen Pulver aus natürlichem organischem Material vor der Bildung der Verbindung gemessen und weiterhin wurde der Zustand der Dispersion des feinen Pulvers im Film sowie der Gesamtcharakter hiervon bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt. In der Tabelle 4 bedeutet in der Spalte für den Zustand der feinen Pulverdispersion der Doppelkreis einen "sehr guten Dispersionszustand" und das Kreuzzeichen entspricht einem "nicht befriedigenden Dispersionszustand".

Vergleichsbeispiel 6

[0071] In diesem Vergleichsbeispiel wurde ein Film auf dieselbe Weise wie im Beispiel 12 hergestellt, außer dass das feine Kollagenpulver nicht getrocknet wurde.

[0072] Wie im Beispiel 12 wurden die Messung der charakteristischen Eigenschaften und die Bewertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	Wassergehalt des feinen Pulvers vor Herstellung der Verbindung	Zustand der Dispersion der feinen Teilchen	Gesamtcharakter	Gesamtbewertung
Beispiel 12	0,3 Gew.-%	⊙	⊙	⊙
Vergl. Beisp. 6	14,1 Gew.-%	x	x	x

[0073] Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass der Polyethylenfilm in Beispiel 12 zufriedenstellende Eigenschaften hat, da der Film getrocknetes feines Kollagenpulver verwendet mit einem geringeren Wassergehalt, obwohl er hergestellt wird durch ein Kalanderverfahren.

[0074] Andererseits hat der Polyethylenfilm im Vergleichsbeispiel 6 unbefriedigende Eigenschaften, da er feines Kollagenpulver verwendet, welches nicht getrocknet wird, und viel Wasser enthält.

Beispiel 13

[0075] Ein Laminat mit einer thermoplastischen Schicht wurde hergestellt durch Bonden des in Beispiel 1 erhaltenen Films mit einem trockenen Laminatkleber vom Urethantyp auf ein Basismaterial, bei dem es sich um ein gewobenes Tuch aus gemischten gesponnenen Fasern von 50% Nylon und 50% Ester handelte.

Vergleichsbeispiel 7

[0076] Ein Laminat wurde hergestellt mittels des Verfahrens nach Beispiel 13, wobei der in Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Polyurethanfilm verwendet wurde.

[0077] Mit den Laminaten in Beispiel 13 und Vergleichsbeispiel 7 wurden wie in Beispiel 1 die Eigenschaften bewertet und die Messungen für die absorbierte und freigesetzte Feuchtigkeit wurden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

	Gesamt- charakter	Feuchtigkeitsabsorption- und freisetzung (g/m ²)		Gesamt- bewertung
		Absorption	Freisetzung	
Beispiel 13	⊙	22,0	21,9	⊙
Vergl. Beisp. 7	x	12,0	11,5	x

[0078] Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass das Laminat in Beispiel 13 einen zufriedensten Gesamtcharakter und Feuchtigkeitsabsorptions-/Freisetzungseigenschaften aufweist, da es als eine Schicht den in Beispiel 1 erhaltenen Film aufweist.

[0079] Andererseits hat das Laminat in Vergleichsbeispiel 7 einen nichtzufriedenstellenden Gesamtcharakter und Feuchtigkeitsabsorptions-/Freisetzungseigenschaften, da es als seine eine Schicht den in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Film hat.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0080] Die Erfindung zeigt aufgrund des Einflusses von feinem Seidenpulver oder feinem Pulver aus ähnlichen natürlichen organischen Materialien ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der Feuchtigkeitsabsorption-/Freisetzung, der Feuchtigkeitsdurchlässigkeit und des Gefühls beim Anfassen, und ist insbesondere geeignet zur Verwendung in Kunststofffilmen und Folien, verschiedenen Formteilen, Farben, Faserbehandlungsmitteln usw., welche häufig mit der Hand in Berührung kommen.

Patentansprüche

1. Thermoplastischer Film, welcher enthält (i) ein thermoplastisches Harz, welches ein feines Pulver aus einer natürlichen organischen Substanz enthält, welches eine durchschnittliche Teilchengröße von höchstens 30 µm aufweist sowie einen Wassergehalt von 10 Gew.-% oder darunter, und welches ausgesucht ist aus der Gruppe, die pulverförmige Seide, pulverförmige Zellulose, pulverförmige Wolle und pulverförmiges Chitin umfaßt, und (ii) ein thermoplastisches Harz, welches kein feines Pulver aus natürlicher organischer Substanz enthält, wobei das thermoplastische Harz ausgewählt ist aus der Gruppe, die Vinylchloridharze, Polystyrol, Acrylharze, Polyethylen, Polypropylen, Fluorharze, Polyamidharze, Polycarbonat und thermoplastische Elastomere vom Urethantyp, Estertyp, oder Olefintyp umfaßt; wobei das feine Pulver aus natürlicher organischer Substanz vorliegt in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-% des Films; wobei der Film hergestellt wird durch ein Hohlblasverfahren, ein Extrusionsverfahren mit Flachdüse- und ein Kalanderverfahren; und wobei der Film auch 5 Gew.-% oder weniger eines Wärmestabilisators enthält.

2. Laminat mit dem Film gemäß Anspruch 1 als eine einer Vielzahl von Schichten.
3. Laminat nach Anspruch 1, wobei der Wassergehalt des thermoplastischen Materials, welches das feine Pulver aus einer natürlichen organischen Substanz enthält, 5 Gew.-% oder weniger beträgt.
4. Laminat nach Anspruch 1, wobei der Wassergehalt des thermoplastischen Materials, welches das feine Pulver der natürlichen organischen Substanz enthält, 3 Gew.-% oder weniger beträgt.
5. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Films, welches einen Schritt umfaßt zum Formen eines thermoplastischen Materials in einen Film mittels Hohlblasverfahren, Extrusionsformen mit Flachdüse oder Kalandern, wobei das thermoplastische Material umfaßt (i) ein thermoplastisches Harz, welches ein feines Pulver einer natürlichen organischen Substanz enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, die Seidenpulver, Wollpulver, Zellulosepulver und Chitinpulver umfaßt und einen Wassergehalt von weniger als 10 Gew.-% und eine durchschnittliche Teilchengröße von weniger als 30 µm aufweist, und (ü) ein thermoplastisches Harz, welches kein feines Pulver aus natürlicher organischer Substanz enthält, wobei das thermoplastische Harz ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Vinylchloridharzen, Polystyrol, Acrylharzen, Polyethylen, Polypropylen, Fluorharzen, Polyamidharzen, Polycarbonat und thermoplastischen Elastomeren vom Urethantyp, Estertyp oder Olefintyp besteht; wobei das feine Pulver aus natürlicher organischer Substanz vorhanden ist in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-% des Films; und wobei der Film auch 5 Gew.-% oder weniger eines Wärmestabilisators enthält.
6. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Films nach Anspruch 5, wobei der Film hergestellt wird durch Einstellen des Wassergehalts des thermoplastischen Materials, welches das feine Pulver aus natürlicher organischer Substanz enthält, auf 5 Gew.-% oder weniger.
7. Verfahren zum Herstellen eines thermoplastischen Films nach Anspruch 5, wobei der Wassergehalt des feinen Pulvers aus natürlicher organischer Substanz 3 Gew.-% oder weniger beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen