

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6358331号
(P6358331)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

(51) Int.Cl.	F 1
C08G 69/02	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
B32B 27/34	(2006.01)
D01F 6/60	(2006.01)
C08G 69/02	C08G 69/02
C08J 5/18	C08J 5/18
B32B 27/34	B32B 27/34
D01F 6/60	D01F 6/60

請求項の数 12 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-525177 (P2016-525177)
(86) (22) 出願日	平成27年6月2日(2015.6.2)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/065861
(87) 国際公開番号	W02015/186689
(87) 国際公開日	平成27年12月10日(2015.12.10)
審査請求日	平成29年11月9日(2017.11.9)
(31) 優先権主張番号	特願2014-114214 (P2014-114214)
(32) 優先日	平成26年6月2日(2014.6.2)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(74) 代理人	110001508 特許業務法人 津国
(72) 発明者	佐野 英男 山口県宇部市大字小串1978-96 宇部興産株式会社内
(72) 発明者	小野 恵太郎 山口県宇部市大字小串1978-96 宇部興産株式会社内
(72) 発明者	山下 敦志 山口県宇部市大字小串1978-96 宇部興産株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアミド樹脂及びそれを含む成形品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- カプロラクタム及び / 又は - アミノカプロン酸に由来する単位(以下、これを「単位1」とも称する。)、アジピン酸に由来する単位(以下、これを「単位2」とも称する。)並びにヘキサメチレンジアミンに由来する単位(以下、これを「単位3」とも称する。)を含むポリアミド樹脂であって、前記ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が前記ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度よりも大きく、単位1、単位2及び単位3の合計に対し、単位1が60重量%超80重量%未満であるポリアミド樹脂であり、さらに、以下の(2)、(3)及び(4)の特性を有するポリアミド樹脂:

(2) 末端アミノ基濃度が、 $2.30 \sim 3.30 \times 10^{-5}$ eq/g である、

(3) 末端カルボキシル基濃度が、 $2.00 \sim 3.00 \times 10^{-5}$ eq/g である、及び

(4) 末端アミノ基濃度と末端カルボキシル基濃度の差が、 $0.05 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ eq/g である。

【請求項 2】

12 - アミノドデカン酸及び - ラウロラクタムから選ばれる成分に由来する単位を含まない、請求項1記載のポリアミド樹脂。

【請求項 3】

単位1、単位2並びに単位3からなる、請求項1又は2記載のポリアミド樹脂。

【請求項 4】

10

20

前記ポリアミド樹脂を、96重量%の硫酸中、ポリアミド濃度1重量%、温度25の条件下にて測定した相対粘度(r)が、3.4以上である、請求項1～3のいずれか一項記載のポリアミド樹脂。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項記載のポリアミド樹脂を含む、成形品。

【請求項6】

請求項1～4のいずれか1項記載のポリアミド樹脂を含む、未延伸ポリアミドフィルム。

【請求項7】

請求項6記載の未延伸ポリアミドフィルムを延伸して得られる、延伸ポリアミドフィルム。10

【請求項8】

食品包装用フィルムである、請求項6記載の未延伸ポリアミドフィルム。

【請求項9】

食品包装用フィルムである、請求項7記載の延伸ポリアミドフィルム。

【請求項10】

請求項6記載の未延伸ポリアミドフィルムを含む、積層フィルム。

【請求項11】

請求項7記載の延伸ポリアミドフィルムを含む、積層フィルム。

【請求項12】

請求項1～4のいずれか1項記載のポリアミド樹脂を含む、ポリアミドモノフィラメント。20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂を含む成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミド6や、ポリアミド66やポリアミド12に代表されるポリアミド樹脂は、耐熱性や成形性に優れているため、食品包装用フィルム等の成形品の原料として用いられている。30

【0003】

特許文献1には、少なくとも1層のポリアミド層を有する単層又は多層のポリアミドフィルムであり、ポリアミド層が、50～90重量%の(A)-カブロラクタム及び-アミノカブロン酸から選ばれる成分と、(B)12-アミノドデカン酸及び-ラウロラクタムから選ばれる成分及び(C)ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の当モル塩との合計量(B成分とC成分の合計量)10～50重量%とを共重合(A成分、B成分及びC成分の3成分を含み、3成分の合計量が100重量%である)して得られるポリアミドからなることを特徴とする深絞り包装用フィルムが記載されている。また、特許文献2には、少なくとも1層のポリアミド層を有する単層又は多層のポリアミドフィルムであり、ポリアミド層が前記ポリアミドであり、水冷インフレーション成形により製造されることを特徴とするポリアミドフィルムが記載されている。40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2006-111762号公報

【特許文献2】特開2006-111763号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 に記載されたポリアミドフィルムは、酸素ガスバリア性及び突刺し性に優れる以外に、深絞り成形性に優れ、特許文献 2 に記載されたポリアミドフィルムは、酸素ガスバリア性及び突刺し性に優れる以外に、熱水収縮性が大きく、シュリンク性に優れるものであるが、用途によって、包装する物によっては、十分でない場合がある。また、本発明者らの研究によれば、特許文献 1 及び 2 に記載されたポリアミドを用いたモノフィラメントは、結節強度、透明性及び成形性が十分でない場合があった。本発明の目的は、より優れたフィルムのシュリンク性、湿熱処理後の突刺し強度及び深絞り性、並びに、モノフィラメントの結節強度、透明性、湿熱処理後の引張強度及び成形性を有する成形品を与えるポリアミド樹脂を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0006】

本発明の発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、カプロラクタム及び/又はアミノカプロン酸に由来する単位と、アジピン酸に由来する単位と、ヘキサメチレンジアミンに由来する単位とを特定の量で含み、末端アミノ基濃度が、末端カルボキシル基濃度よりも大きいポリアミド樹脂を成形品の原料として用いた場合、より優れたフィルムのシュリンク性、湿熱処理後の突刺し強度及び深絞り性、並びに、モノフィラメントの結節強度、透明性及び成形性を有することを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

本発明の要旨は、以下のとおりである。

本発明 1 は、 - カプロラクタム及び/又は - アミノカプロン酸に由来する単位（以下、これを「単位 1」とも称する。）、アジピン酸に由来する単位（以下、これを「単位 2」とも称する。）並びにヘキサメチレンジアミンに由来する単位（以下、これを「単位 3」とも称する。）を含むポリアミド樹脂であって、前記ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が前記ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度よりも大きく、単位 1、単位 2 及び単位 3 の合計に対し、単位 1 が 60 重量% 超 80 重量% 未満であるポリアミド樹脂に関する。

本発明 2 は、12 - アミノドデカン酸及び - ラウロラクタムから選ばれる成分に由来する単位を含まない、本発明 1 のポリアミド樹脂に関する。

本発明 3 は、 - カプロラクタム及び/又は - アミノカプロン酸に由来する単位（以下、これを「単位 1」とも称する。）、アジピン酸に由来する単位（以下、これを「単位 2」とも称する。）並びにヘキサメチレンジアミンに由来する単位（以下、これを「単位 3」とも称する。）からなる、本発明 1 又は 2 のポリアミド樹脂に関する。

本発明 4 は、前記ポリアミド樹脂を、96 重量% の硫酸中、ポリアミド濃度 1 重量%、温度 25 の条件下にて測定した相対粘度（ r ）が、3.4 以上である、本発明 1 ~ 3 のいずれか 1 つのポリアミド樹脂に関する。

本発明 5 は、末端アミノ基濃度が、 $2.30 \sim 3.30 \times 10^{-5}$ eq/g である、本発明 1 ~ 4 のいずれか 1 つのポリアミド樹脂に関する。

本発明 6 は、末端カルボキシル基濃度が、 $2.00 \sim 3.00 \times 10^{-5}$ eq/g である、本発明 1 ~ 5 のいずれか 1 つのポリアミド樹脂に関する。本発明 7 は、末端アミノ基濃度と末端カルボキシル基濃度の差が、 $0.05 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ eq/g である、本発明 1 ~ 6 のいずれか 1 つのポリアミド樹脂に関する。

本発明 8 は、本発明 1 ~ 7 のいずれか 1 つのポリアミド樹脂を含む、成形品に関する。

本発明 9 は、本発明 1 ~ 7 のいずれか 1 つのポリアミド樹脂を含む、未延伸フィルムに関する。

本発明 10 は、本発明 9 の未延伸フィルムを延伸して得られる、延伸フィルムに関する。

本発明 11 は、食品包装用フィルムである、本発明 9 の未延伸フィルムに関する。

本発明 12 は、食品包装用フィルムである、本発明 10 の延伸フィルムに関する。

本発明 13 は、本発明 9 の未延伸フィルムを含む、未延伸積層フィルムに関する。

本発明 14 は、本発明 10 の延伸フィルムを含む、延伸積層フィルムに関する。

20

30

40

50

本発明15は、本発明1～7のいずれか1つのポリアミド樹脂を含む、ポリアミドモノフィラメントに関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、より優れたフィルムのシュリンク性、湿熱処理後の突刺し強度及び深絞り性、並びに、モノフィラメントの結節強度、透明性、湿熱処理後の引張強度及び成形性を有する成形品を与えるポリアミド樹脂が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書において「工程」との語には、独立した工程だけが含まれるのではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれることとする。また「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。更に組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。10

【0010】

[ポリアミド樹脂]

ポリアミド樹脂は、-カプロラクタム及び/又は-アミノカプロン酸に由来する単位（以下、これを「単位1」とも称する。）、アジピン酸に由来する単位（以下、これを「単位2」とも称する。）並びにヘキサメチレンジアミンに由来する単位（以下、これを「単位3」とも称する。）を含むポリアミド樹脂であって、前記ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が前記ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度よりも大きく、単位1、単位2及び単位3の合計に対し、単位1が60重量%超80重量%未満である。20

【0011】

単位1、単位2及び単位3の合計に対する単位1の含有率は、60重量%超80重量%未満であり、62～78重量%であるのが好ましく、65～75重量%であるのがより好ましい。単位1の含有率が80重量%以上であると、フィルムのシュリンク性及び深絞り性のいずれかが劣る。また、単位1の含有率が80重量%以上であると、モノフィラメントの十分な結節強度が得られず、また透明性が劣る。一方、単位1の含有率が60重量%以下であると、フィルムの突刺し強度、特に湿熱処理後の突刺し強度が劣る。また、モノフィラメントの引張強度が著しく低下し、実用的ではない。単位1の含有率が、62重量%以上であれば、突刺し強度がより向上する傾向があり、78重量%以下であれば、シュリンク性及び深絞り性がより向上する傾向がある。また、この範囲であれば結節強度が高いモノフィラメントが得られることが期待できる。30

【0012】

単位2及び単位3の含有率は、特に限定されない。単位2の含有率は、単位2及び単位3の合計モル数に対して、45～55モル%であるのが好ましく、47～53モル%であるのがより好ましく、49～51モル%であるのが更に好ましく、50モル%であるのが特に好ましい。すなわち、単位2及び単位3は、等モルで存在するのが特に好ましい。

【0013】

ポリアミド樹脂は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、単位1、単位2及び単位3以外の更なるポリアミド樹脂の原料に由来する単位（以下、これを「更なる単位」とも称する。）を更に含んでいてもよい。更なるポリアミド樹脂の原料として、特に限定されないが、ラクタム、アミノカルボン酸、ジアミンとジカルボン酸との塩（ナイロン塩）又はジアミンとシュウ酸ジエステルとの混合物が挙げられる。更なるポリアミド樹脂の原料として、-カプロラクタム、-アミノカプロン酸、アジピン酸及びヘキサメチレンジアミンは含まない。

【0014】

ラクタムとしては、-エナントラクタム、-ウンデカラクタム、-ラウロラクタム、-ピロリドン、-ピペリドン等が挙げられる。40

50

【0015】

アミノカルボン酸としては、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、10-アミノカプリン酸、11-アミノウンドデカン酸等の脂肪族 - アミノカルボン酸が挙げられる。

【0016】

ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカンジオン酸、トリデカンジオン酸、テトラデカンジオン酸、ペントデカンジオン酸、ヘキサデカンジオン酸、オクタデカンジオン酸、エイコサンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,3-/1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキサンメタン-4,4'-ジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-/1,8-/2,6-/2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。
10

【0017】

シュウ酸ジエステルとしては、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ*n*-（又は*i*-）プロピル、シュウ酸ジ*n*-（又は*i*-、又は*t*-）ブチル等の脂肪族アルコールのシュウ酸ジエステル、シュウ酸ジシクロヘキシリ等の脂環式アルコールのシュウ酸ジエステル及びシュウ酸ジフェニル等の芳香族アルコールのシュウ酸ジエステルが挙げられる。

【0018】

ジアミンとしては、ヘキサメチレンジアミンを除き、後述する重合調整剤において例示されるとおりである。
20

【0019】

ポリアミド樹脂は、12-アミノドデカン酸及び - ラウロラクタムに由来する単位を含まないのが好ましく、更なる単位を含まないのがより好ましい。ポリアミド樹脂が12-アミノドデカン酸及び - ラウロラクタムに由来する単位を含まない場合、ポリアミド樹脂の成形品の酸素透過係数がより低くなる傾向がある。また、ポリアミド樹脂が更なる単位を含まない場合、より容易にポリアミド樹脂を製造できる傾向がある。

【0020】

ポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂の製造において用いられる重合調整剤に由来する単位を有していてもよい。重合調整剤として、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペントメチレンジアミン、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、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、トリデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、オクタデカメチレンジアミン、ノナデカメチレンジアミン、エイコサメチレンジアミン、2-/3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2-メチル-1,8-オクタンジアミン、2,2,4-/2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミン等の脂肪族ジアミン；1,3-/1,4-シクロヘキサンジメチルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシリ)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシリ)プロパン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシリ)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシリ)プロパン、5-アミノ-2,2,4-トリメチル-1-シクロペンタンメチルアミン、5-アミノ-1,3,3-トリメチルシクロヘキサンメチルアミン(イソホロンジアミン)、ビス(アミノブロピル)ピペラジン、ビス(アミノエチル)ピペラジン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン；*m*-/*p*-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン；が挙げられる。これらは、単独でも、2種以上を併用してもよい。
30
40

【0021】

ポリアミド樹脂中の、重合調整剤に由来する単位が存在しない場合の単位1、単位2及び単位3の含有率、並びに重合調整剤に由来する単位が存在する場合の単位1、単位2、単位3及び重合調整剤に由来する単位の含有率は、特に限定されないが、95重量%以上
50

であるのが好ましく、99重量%以上であるのがより好ましく、100重量%であるのが更に好ましい。なお、ポリアミド樹脂中の、更なる単位の含有率は、100重量%から前記の単位1、単位2及び単位3の含有率又は単位1、単位2、単位3及び重合調整剤に由来する単位の含有率を引いた値である。

【0022】

ポリアミド樹脂における重合調整剤に由来する単位の含有量は、特に限定されないが、単位1、単位2及び単位3の合計に対して、重量で、120~970 ppmであるのが好ましく、120~690 ppmであるのがより好ましい。なお、重合調整剤がヘキサメチレンジアミンである場合、単位3の含有量には、重合調整剤として用いられたヘキサメチレンジアミンに由来する単位の含有量が加わる。

10

【0023】

ポリアミド樹脂における各単位の含有量は、該ポリアミド樹脂を塩酸で加水分解した後、エステル化、イミン化処理をしたものガスクロマトグラムを用いて測定することができる。なお、ポリアミド樹脂における各単位の原料成分における各単位の含有量比にはほぼ等しい。

【0024】

よって、ポリアミド樹脂として、単位1、単位2及び単位3を含み、かつ12-アミノデカン酸及び-ラウロラクタムに由来する単位を含まないポリアミド樹脂並びに/又は単位1、単位2、単位3及び重合調整剤に由来する単位を含み、かつ12-アミノデカン酸及び-ラウロラクタムに由来する単位を含まないポリアミド樹脂が好ましく、単位1、単位2及び単位3からなるポリアミド樹脂並びに/又は単位1、単位2、単位3及び重合調整剤に由来する単位からなるポリアミド樹脂（即ち、単位1、単位2及び単位3を含み、かつ更なる単位を含まないポリアミド樹脂並びに/又は単位1、単位2、単位3及び重合調整剤に由来する単位を含み、かつ更なる単位を含まないポリアミド樹脂）が特に好ましい。

20

【0025】

(末端基濃度)

ポリアミド樹脂は、末端アミノ基濃度が、末端カルボキシル基濃度よりも大きい。末端アミノ基濃度が、末端カルボキシル基濃度以下であると、湿熱処理後の突刺し強度が低下する。

30

【0026】

本発明のポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度は、本発明のポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度よりも大きいのであれば特に限定されない。湿熱処理後のフィルムの突刺し強度及びモノフィラメントの引張強度の観点から、末端アミノ基濃度は、 $2.30 \sim 3.30 \times 10^{-5}$ eq/g であるのが好ましく、 $2.50 \sim 3.00 \times 10^{-5}$ eq/g であるのがより好ましい。また、本発明のポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度も、本発明のポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度より小さいのであれば、特に限定されない。湿熱処理後の突刺し強度及び引張強度の観点から、末端カルボキシル基濃度は、 $2.00 \sim 3.00 \times 10^{-5}$ eq/g であるのが好ましく、 $2.20 \sim 2.80 \times 10^{-5}$ eq/g であるのがより好ましい。湿熱処理後の突刺し強度及び引張強度の観点から、本発明のポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度と末端カルボキシル基濃度の差は、 $0.05 \sim 1.0 \times 10^{-5}$ eq/g であるのが好ましく、 $0.10 \sim 0.70 \times 10^{-5}$ eq/g であるのがより好ましく、 $0.10 \sim 0.50 \times 10^{-5}$ eq/g であるのが更に好ましい。

40

【0027】

末端アミノ基濃度は、ポリアミド樹脂をフェノール及びメタノールの混合溶液に溶解し、0.05Nの塩酸で滴定して測定することができる。また、末端カルボキシル基濃度は、ポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解し、0.05Nの水酸化ナトリウム溶液で滴定して測定することができる。

【0028】

(相対粘度)

50

ポリアミド樹脂は、J I S K - 6 9 2 0 に準じて、9 6 重量%の硫酸中、ポリアミド濃度1重量%、温度25°の条件下にて測定した相対粘度が、3.4以上であるのが好ましく、3.4~5.0であるのがより好ましく、4.0~4.8であるのが更に好ましい。相対粘度が、3.4以上であれば、ポリアミド樹脂の溶融時の粘度が適切で、成形が容易で、ポリアミド樹脂を含む成形品に良好な機械的特性を付与することができる。

【0029】

(融点)

ポリアミド樹脂は、融点が、特に限定されず、173~超192°未満であるのが好ましく、174~191°であるのがより好ましい。融点が173°超であれば、突刺し強度が向上する傾向があり、192°未満であれば、シュリンク性と深絞り性が向上する傾向がある。融点は、DSC(示差走査熱量測定)により測定することができる。

10

【0030】

(ポリアミド樹脂の製造方法)

ポリアミド樹脂は、-カプロラクタム、-アミノカプロン酸、アジピン酸、ヘキサメチレンジアミン及び場合により異なるポリアミド樹脂の原料を用いて、溶融重合、溶液重合、固相重合等の公知の方法で重合することにより得ることができる。ここで、原料であるアジピン酸及びヘキサメチレンジアミンとして、ヘキサメチレンジアミン50モル%とアジピン酸50モル%との塩(AH塩)を用いることもできる。製造方法や製造装置により、原料の揮発、反応等が異なる場合もあり、ポリアミド樹脂において前記した単位1、単位2及び単位3の含有量を有するポリアミド樹脂となるように、各単位の原料の量を調整するのが好ましい。

20

【0031】

重合において、重合調整剤を用いてもよい。重合調整剤を用いれば、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度及び末端カルボキシル基濃度を調整することが可能である。重合調整剤の量は、ポリアミド樹脂の製造方法や製造装置により、重合調整剤の揮発、反応等が異なる場合もあり、ポリアミド樹脂において前記した重合調整剤に由来する単位の含有量となるように調整するのが好ましい。

【0032】

また、重合時に触媒(例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸又はそれらの塩などが挙げられる。)を用いもよい。重合時の圧力は、常圧、減圧、加圧下又はその組み合わせであってもよい。

30

【0033】

ポリアミド樹脂の製造装置は、特に限定されず、バッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置、一軸型混練押出機、二軸型混練押出機等の混練反応押出機等が挙げられる。

【0034】

[ポリアミド樹脂組成物]

ポリアミド樹脂を用いる時に、本発明の効果を損なわない限り、添加剤を併用してもよい。よって、本発明は、ポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂組成物(以下、単に「ポリアミド樹脂組成物」とも称する)にも関する。ポリアミド樹脂組成物は、成形品を製造するためのポリアミド樹脂組成物であるのが好ましく、フィルムを製造するためのポリアミド樹脂組成物(フィルム用ポリアミド樹脂組成物)であるのがより好ましい。

40

【0035】

本発明の効果を損なわない限りにおいて、本発明のポリアミド樹脂組成物は、添加剤や本発明のポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂を含んでもよい。添加剤は、ポリアミド樹脂の成形品を製造するための組成物に通常含有される成分であれば特に限定されず、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候剤、滑剤、フィラー、結晶核剤、可塑剤、発泡剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、難燃剤、着色剤(顔料、染料等)、安定剤、カップリング剤等が挙げられる。これらは、目的に応じて適宜選択することができる。

【0036】

50

ポリアミド樹脂組成物中の、本発明のポリアミド樹脂の含有率は50～100重量%が好ましく、70～100重量%であることがより好ましく、90～100重量%であるのが特に好ましい。本発明のポリアミド樹脂の含有率が50重量%以上であると、ポリアミド樹脂としての特性がより発現できる。なお、ポリアミド樹脂組成物の全量中の添加剤や本発明のポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂の含有率は、100重量%から前記ポリアミド樹脂の含有率を引いた値である。

【0037】

よって、本発明は、ポリアミド樹脂及び添加剤からなるポリアミド樹脂組成物であって、ポリアミド樹脂組成物中、ポリアミド樹脂の含有率が50～100重量%であるのが好ましい。

10

【0038】

ポリアミド樹脂組成物は、各成分を溶融混練して調製することができる。溶融混練の方法は、特に限定されず、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサー等の混練機を使用して行うことができる。また、ブレンダー等で各成分を機械的にブレンドしても良い。

【0039】

[ポリアミド樹脂を含む成形品]

ポリアミド樹脂を含む成形品は、ポリアミド樹脂からなる成形品又はポリアミド樹脂組成物からなる成形品である。ポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物は、射出、押出、プレス等の成形加工法を使用して、成形品とすることができます。ポリアミド樹脂を含む成形品は、従来のポリアミド樹脂又はポリアミド樹脂組成物の成形品の用途に使用することができる。成形品として、自動車部材、コンピューター及び関連機器、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品等広範な用途の成形品の他、モノフィラメント、繊維、フィルム等が挙げられ、フィルム及びモノフィラメントが好ましい。成形品がフィルムである場合、フィルムは良好なシュリンク性、熱処理後の突刺し強度及び深絞り性を併せ持つ。また、成形品がモノフィラメントである場合、モノフィラメントは結節強度、透明性及び成形性を併せ持つ。以下に、本発明の好ましい態様であるポリアミド樹脂を含むフィルム（以下、単に「ポリアミドフィルム」とも称する。）及びモノフィラメント（以下、「ポリアミドモノフィラメント」とも称する。）について説明する。

20

【0040】

(ポリアミドフィルム)

ポリアミド樹脂を含むフィルムは、ポリアミド樹脂からなるフィルム及びポリアミド樹脂組成物からなるフィルムが挙げられ、ポリアミド樹脂からなるフィルムが好ましい。ポリアミド樹脂を含むポリアミドフィルムは、未延伸ポリアミドフィルムであってもよく、前記未延伸ポリアミドフィルムを延伸して得られる延伸ポリアミドフィルムであってもよい。

30

【0041】

<未延伸ポリアミドフィルム>

未延伸ポリアミドフィルムは、ポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物を用いて、公知のフィルム製造方法により得られる。公知のフィルム製造方法として、例えば、T-ダイ成形法、空冷インフレーション成形法、水冷インフレーション成形法等が挙げられる。製造されたフィルムは実質的に無配向の未延伸フィルムである。

40

【0042】

<<未延伸ポリアミドフィルムの特性>>

未延伸ポリアミドフィルムの絞り深さは、特に限定されず、50.0mm超であるのが好ましく、50.0mm超75.0mm未満であるのがより好ましく、52.0～74.0mmであるのが更に好ましく、60.0～72.5mmであるのが特に好ましい。絞り深さが、50.0mm超であれば、成形性が向上し、これにより、大量及び大型の食品を深絞り包装することができ、また、多様な金型に対応できる。

50

【0043】

未延伸ポリアミドフィルムの酸素透過係数は、特に限定されず、 $31.0 \text{ ccc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満であるのが好ましく、 $26.0 \text{ ccc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 超～ $30.0 \text{ ccc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であるのがより好ましく、 $27.0 \sim 28.0 \text{ ccc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であるのが更に好ましい。未延伸ポリアミドフィルムの酸素透過係数が $31.0 \text{ ccc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 未満であれば、食品の油の劣化、変色、カビの発生、好気性菌の腐敗が進む大きな原因である酸素を効率よく遮断することができる。

【0044】

<延伸ポリアミドフィルム>

延伸ポリアミドフィルムは、未延伸ポリアミドフィルムを用いて、公知のフィルム延伸方法により得られる。なお、延伸ポリアミドフィルムの製造において、未延伸ポリアミドフィルムの製造に引き続き、連続して延伸方法を実施してもよく、未延伸ポリアミドフィルムを製造し、ロール状に巻き取り、更に別工程として延伸方法を実施してもよい。

10

【0045】

延伸方法は、特に限定されず、加熱ロールによる一軸延伸、チューブラー法による同時二軸延伸、加熱ロール及びテンターによる逐次二軸延伸法が挙げられる。加熱ロールの温度は、特に限定されず、 50 から 130 の範囲とすることができます、ポリアミドフィルムの材質及び目的の延伸倍率に応じて適宜選択できる。延伸倍率は、フィルムの押出方向(MD)及びフィルムの押出方向の直角方向(TD)の延伸倍率がある。フィルムの押出方向の延伸倍率は、特に限定されず、2倍以上が好ましく、2～6倍がより好ましく、 $2.5 \sim 5$ 倍が特に好ましい。フィルムの押出方向の直角方向の延伸倍率は、特に限定されず、2倍以上が好ましく、2～6倍がより好ましく、 $2.5 \sim 5$ 倍が特に好ましい。延伸倍率は、目的に応じて調整できる。

20

【0046】

<<延伸ポリアミドフィルムの特性>>

延伸ポリアミドフィルムのシュリンク性は、フィルムを 90 で1分間処理した熱水収縮試験による熱収縮率が40%以上であるのが好ましく、41～60%がより好ましく、42～55%が特に好ましい。熱収縮率が40%以上であると、食品類をシュリンク包装する場合、食品とフィルムとの密着力を上げ、食品とフィルムとの間の空隙の存在を極めて低減することができる傾向がある。食品とフィルムとの間の空隙が存在すると、空隙に存在する空気で食品の劣化が促進される可能性がある。特に、異形の食品等(例えば、カニ、ロブスター等)であっても、熱収縮率が40%以上であれば、食品とフィルムとの間に空隙が発生しにくい。

30

【0047】

延伸ポリアミドフィルムの延伸倍率が大きくなると、熱収縮率は大きくなる傾向がある。よって、前記した延伸ポリアミドフィルムの熱収縮率は、フィルムの押出方向及び押出の直角方向の延伸倍率のそれぞれが、 $2.5 \sim 4.0$ 倍($2.5 \times 2.5 \sim 4.0 \times 4.0$ 倍)である延伸ポリアミドフィルムの熱収縮率であるのが好ましく、 $3.0 \times 3.0 \sim 3.5 \times 3.5$ 倍である延伸ポリアミドフィルムの熱収縮率であるのがより好ましい。

40

【0048】

シュリンク性は、後述する実施例における「5」」の方法により測定することができる。

【0049】

延伸ポリアミドフィルムの、湿熱処理として、 80 、 90% RHの恒温、恒温槽で10日間処理後の突刺し強度は、 $12N$ 以上であるのが好ましく、 $12 \sim 14N$ であるのがより好ましい。延伸フィルムの突刺し強度が $12N$ 未満では、カニ、エビ、ロブスター等の食品をシュリンク包装した場合、食品の突起でフィルムが破れる可能性がある。なお、延伸ポリアミドフィルムの、製造直後の熱処理を行わない場合の突刺し強度は、特に限定されず、例えば、 $12N$ 以上とすることができます、 $13 \sim 15N$ であるのが好ましい。

【0050】

50

<厚み>

ポリアミドフィルムの厚みは、特に限定されず、用途に応じて選択することができる。ポリアミドフィルムからなる単層のフィルムである場合、ポリアミドフィルムの厚みは10～150μmであるのが好ましく、10～100μmであるのがより好ましく、10～80μmであるのがより好ましい。

【0051】

[ポリアミドフィルムを含む積層フィルム]

ポリアミドフィルムは、優れた深絞り性、シュリンク性及び湿熱処理後の突刺し強度を併せ持つが、本発明の効果を損なわない限り、更なる層を含むことができる。よって、本発明は、ポリアミドフィルムを含む積層フィルムにも関する。

10

【0052】

積層フィルムの延伸状態は、ポリアミドフィルムの延伸状態に応じて選択できる。すなわち、ポリアミドフィルムが未延伸ポリアミドフィルムである場合、ポリアミドフィルムを含む積層フィルム（以下、ポリアミドフィルムを含む積層フィルムを「積層フィルム」とも称する。）は未延伸積層フィルムである。また、ポリアミドフィルムが延伸ポリアミドフィルムである場合、積層フィルムは延伸積層フィルムである。積層フィルムの製造方法は、ポリアミドフィルムの片面又は両面に更なる層を積層する工程を含む方法が挙げられる。積層方法は、特に限定されず、特開2011-225870号公報に記載された、共押出法、押出ラミネート法、ドライラミネート法等が挙げられ、経済性の観点から共押出法が好ましい。

20

【0053】

（更なる層）

更なる層として、積層フィルムがポリアミドフィルムの効果を発現する限り特に限定されず、熱可塑性樹脂層及び接着性樹脂層が挙げられる。ここで、接着性樹脂層は、ポリアミド層と熱可塑性樹脂層との密着性及び成形性の向上の目的で、適宜選択される。

【0054】

熱可塑性樹脂層は、熱可塑性樹脂を含む層であり、具体的には、熱可塑性樹脂からなる層又は熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物（以下、熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂組成物を「熱可塑性樹脂組成物」とも称する。）からなる層である。熱可塑性樹脂組成物は、具体的には、熱可塑性樹脂及び添加剤からなる組成物である。

30

【0055】

熱可塑性樹脂は、非極性ポリオレフィン（例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-炭素原子数3～8の-オレフィン共重合体、プロピレン単独重合体、プロピレンと炭素数4～8の-オレフィンとの共重合体等）、アイオノマー、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、ポリエステル、ポリビニルアルコール等が挙げられる。熱可塑性は熱融着性を有していてもよい。このような熱融着性を有する熱可塑性樹脂は、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-炭素原子数3～8の-オレフィン共重合体、アイオノマー、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体が挙げられる。

40

【0056】

熱可塑性樹脂として、非極性ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、又は、熱融着性を有する熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂が、非極性ポリオレフィンであると、積層フィルムの水蒸気バリア性がより向上する傾向がある。熱可塑性樹脂が、エチレン-酢酸ビニル共重合体の層であると、ポリアミドフィルムの酸素ガス透過性がより低下する傾向がある。また、熱可塑性樹脂が、熱融着性を有する熱可塑性樹脂であると、ポリアミドフィルムを深絞り包装用フィルムとして用いた場合、深絞り包装用蓋材との熱融着温度を極力低く押さえることができ、これにより生産効率がより向上する傾向がある。

【0057】

50

接着性樹脂層は、接着性樹脂を含む層であり、具体的には、接着性樹脂からなる層又は接着性樹脂を含む接着性樹脂組成物（以下、接着性樹脂を含む接着性樹脂組成物を「接着性樹脂組成物」とも称する。）からなる層である。接着性樹脂組成物は、具体的には、接着性樹脂及び添加剤からなる組成物である。接着性樹脂は、特に限定されず、不飽和カルボン酸及びその誘導体から選ばれた少なくとも一種のモノマーをグラフトした酸変性ポリエチレンなどの酸変性ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

【0058】

熱可塑性樹脂組成物及び接着性樹脂脂組成物に含まれる添加剤は、ポリアミド樹脂組成物で前記した添加剤が挙げられる。

【0059】

<層構成>

積層フィルムの、具体的な層構成としては、ポリアミドフィルムと熱可塑性樹脂層との2層、ポリアミドフィルム／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層との3層、ポリアミドフィルム及び熱可塑性樹脂層と、ポリアミドフィルム、接着性樹脂層及び熱可塑性樹脂層からなる群より選択される1以上の更なる層との少なくとも3層以上、ポリアミド層、熱可塑性樹脂層及び接着性樹脂層と、ポリアミドフィルム、接着性樹脂層及び熱可塑性樹脂層からなる群より選択される1以上の更なる層との少なくとも4層以上などを挙げができる。具体的には、ポリアミドフィルム／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層、ポリアミドフィルム／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層、熱可塑性樹脂層／接着性樹脂層／ポリアミドフィルム／接着性樹脂層／熱可塑性樹脂層等が挙げられる。ここで、接着性樹脂層は必要に応じて設けることができる。また、積層フィルムが未延伸積層フィルムであって、かつ深絞り包装用フィルムである場合、熱可塑性樹脂層を内層に有しているのが好ましい。ここで、積層フィルムにおいて、外気と接する層が外層であり、被包装物である食品と接する層が内層である。

【0060】

<厚み>

積層フィルムの厚みは、特に限定されず、用途に応じて選択することができる。積層フィルムにおけるポリアミドフィルムの各層の厚みは2～100μmであるのが好ましく、5～80μmであるのがより好ましい。熱可塑性樹脂層の各層の厚みは、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、8～120μmの範囲であるのが好ましい。接着性樹脂層の各層の厚みは、目的に応じて選択することができ、例えば、1～100μmの範囲が好ましい。積層フィルムの総膜厚は、特に限定されず、5～500μmであるのが好ましく、20～300μmであるのがより好ましく、50～200μmであるのが特に好ましい。

【0061】

(ポリアミドモノフィラメント)

ポリアミド樹脂を含むポリアミドモノフィラメントは、ポリアミド樹脂からなるポリアミドモノフィラメント及びポリアミド樹脂組成物からなるポリアミドモノフィラメントが挙げられ、ポリアミド樹脂からなるポリアミドモノフィラメントが好ましい。

ポリアミドモノフィラメントの直径は、特に限定されないが、0.5～20mmが好ましく、1～5mmがより好ましい。

【0062】

ポリアミドモノフィラメントは、ポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物を用いて、公知のモノフィラメントの製造方法により得られる。公知のモノフィラメントの製造方法として、例えば、ポリアミド樹脂のペレットを押出機等によって溶融して紡糸ノズルから押し出し、水、トリクレンなどの冷媒浴中で冷却することにより未延伸糸を製造する方法が挙げられる。この場合紡糸ノズルのフィラメント出口と冷媒液面までの距離は10～300mm程度保つのが好ましい。

【0063】

未延伸糸は、さらに延伸と熱固定を行ってよい。ここで、延伸は、2段で行う2段延

10

20

30

40

50

伸が好ましい。

2段延伸の第1段目の延伸は、水蒸気中又は熱水中で未延伸糸を2～5倍、好ましくは3～4倍に延伸することが好ましい。延伸倍率がこの範囲であれば、結節強度がより向上する傾向がある。

【0064】

水蒸気中で延伸する場合は、95～120 の温度範囲、さらに100～110 の温度範囲が好ましい。水蒸気の温度がこの温度範囲である場合には、得られるモノフィラメントの結節強度及び透明性がより向上する傾向がある。

【0065】

熱水中で延伸する場合、熱水の温度は、50～95 の温度範囲が好ましく、60～90 の温度範囲がより好ましい。熱水の温度がこの温度範囲である場合には、得られるモノフィラメントの結節強度及び透明性がより向上する傾向がある。

【0066】

第2段目の延伸は、気体雰囲気中で、好ましくは1.1～2.5倍、より好ましくは1.2～2.5倍の延伸を行うことが好ましい。気体としては、特に限定されず、ヘリウム、窒素、アルゴンなどの不活性ガスや空気等が挙げられる。第2段目の延伸における基体雰囲気の温度は、180～300 の温度範囲が好ましく、120～250 の温度範囲がより好ましい。第2段目の延伸について、上記した温度範囲及び延伸倍率である場合、得られるモノフィラメントの結節強度及び透明性がより向上する傾向がある。

【0067】

2段延伸したモノフィラメントは、熱固定を行うことが好ましい。2段延伸したモノフィラメントは、0～10%のリラックスを行いながら、好ましくは160～320 、より好ましくは160～350 の気体雰囲気中で熱固定を行うことができる。この温度範囲である場合、結節強度がより向上する傾向がある。

【0068】

上記2段延伸及び熱処理において、総合した延伸倍率が4.0～7.0、好ましくは4.5～6.5、更に好ましくは5.5～6.0の範囲が好ましい。

【0069】

ポリアミドモノフィラメントは、ポリアミドより未延伸糸を製造し、2段延伸及び熱処理を行い、直径0.5～20mm程度の透明性、成形性及び結節強度に優れたモノフィラメントを製造することができる。

【0070】

[用途]

ポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物は、成形品の原料として用いることができる。ポリアミド樹脂を含む成形品、すなわちポリアミド樹脂からなる成形品及びポリアミド樹脂組成物からなる成形品は、従来のポリアミド樹脂及びポリアミド樹脂組成物の成形品の用途に使用することができ、食品包装用フィルム、自動車部材、コンピューター及び関連機器、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品等広範な用途に使用でき、とりわけ、食品包装用フィルムに有用である。

【0071】

未延伸ポリアミドフィルムは、延伸ポリアミドフィルムの原料として有用である。

【0072】

未延伸ポリアミドフィルム及び未延伸積層フィルムは、深絞り性に優れるために、食品包装用フィルム、特に、食品の深絞り包装用フィルムとして好適に用いることができる。未延伸ポリアミドフィルムを深絞り包装用フィルムとして用いる場合、フィルムを深絞り成形して得られる深絞り包装用底材に食品を収容し、蓋材を用いて包装する。深絞り包装用底材に収容される食品として、例えば、ハム、チーズ等のスライスされた食品が挙げられる。蓋材は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択できる。

【0073】

10

20

30

40

50

未延伸ポリアミドフィルム及び未延伸積層フィルムの深絞り成形方法は、特に限定されず、真空成形、圧空成形等が挙げられる。深絞り包装用フィルムを用いた食品の包装方法は、深絞り包装用フィルムを用いた深絞り成形により深絞り包装用底材を得る工程、食品を収容する工程、底材と蓋材とを貼り合わせるシール工程からなり、連続式やバッチ式の装置を使用することができる。深絞り成形条件は、特に限定されず、フィルム厚みや目的に応じて選択できる。成形温度は、特に限定されず、60～130が好ましい。

【0074】

延伸ポリアミドフィルム及び延伸積層フィルムは、熱水収縮性が大きく、酸素バリア性に優れるために、食品包装用フィルム、例えば、食品包装用シュリンクフィルム、ソーセージなどの流動体又は半流動体状の食品、加工肉やハムなどの固形状の食品等を充填し、10 包装するための食品包装用ケーシングフィルムの用途に有用である。

【0075】

ポリアミドモノフィラメントは、漁業、工業用、衣料、医療等の用途のフィラメント、マルチフィラメント及びネット等の構造体としての使用に有用である。

【実施例】

【0076】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。表1及び表2に示した測定値は以下の方法で測定した。

【0077】

1) 相対粘度：JIS K 6810に準じて、96重量%の濃硫酸を溶媒として、1重量%のポリアミド樹脂の濃度で、ウベローデ粘度計を用い、25の温度で測定した。20

2) 融点：セイコーインスツルメンツ(株)製DSC210型を用い、窒素ガス雰囲気下にポリアミド樹脂を昇温速度10/分で250まで加熱し、その温度で10分間保持した後、10/分の速度で30まで冷却した直後、再度10/分で250まで加熱し、再度加熱した過程に得られた吸熱ピークに達した時の加熱温度を融点とした。

3) 末端基濃度：ポリアミド樹脂における、アミノ基(-NH₂)の末端基濃度は、該ポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解し、0.05Nの水酸化ナトリウム溶液で滴定して測定し、カルボキシル基(-COOH)の末端基濃度は、該ポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解し、0.05Nの水酸化ナトリウム溶液で滴定して測定した。30

4) 単位含有率：ポリアミド樹脂における単位1、単位2及び単位3の含有率は、該ポリアミド樹脂を塩酸で加水分解した後、エステル化、イミン化処理をしたものガスクロマトグラムを用いて測定した。

【0078】

5) シュリンク性(熱水収縮率)：成形直後の同時二軸延伸フィルムのTダイ成形時の押出方向の長さA(mm)を測定し、90に設定したウォーターバスに同フィルムを1分間浸漬した後、23、50%RHの環境下に24時間放置し、浸漬放置後の同箇所の長さB(mm)を測定し、下記数式(1)に従い熱水収縮率(%)を算出した。

$$\text{熱水収縮率(%)} = (A - B) / A \times 100 \quad (1)$$

6) 突刺し強度：JAS P1019に準じて、TOYOBALDWIIN社製テンションUTM-III-200を使用して、突刺速度50mm/min、23、50%RHの条件下で測定した。測定は、成形直後の同軸二軸延伸フィルム、及び湿熱処理として、80、90%RHの恒温、恒湿槽で10日間処理後の同軸二軸延伸フィルムについて行った。40

【0079】

7) 酸素透過係数：ASTM D-3985-81に準じて、モダンコントロール社製MONCON-OX-TRAN2/20を使用して、23、0%RHの条件下で、50μmの未延伸フィルムの酸素透過係数を測定する。

8) 絞り深さ(mm)：真空成形装置PLAVAC TV-33型三和興業社製を使用し、深絞り温度80、予熱時間120秒、真空度20Torrの条件下で得られた50μmの未延伸フィルムの深絞り成形を行う。前記条件で成形時に破断しない最大の深さ(m)50

m)を絞り深さとした。

【0080】

(実施例1：ポリアミド樹脂(PA-1)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム15.0kg、AH塩(ヘキサメチレンジアミン水溶液にヘキサメチレンジアミンと等モル量のアジピン酸を加えて得られる塩)水溶液(50wt%水溶液)10.0kg及び蒸留水2.0kgを仕込み、重合調整剤としてヘキサメチレンジアミン水溶液(80wt%水溶液)(以下、「HMD水溶液」と記す)を9.39g添加し、重合槽内を窒素置換したのち、密閉して180まで昇温し、次いで攪拌しながら重合槽内を17.5kgf/cm²Gに調圧しながら、重合槽内温度を240まで昇温した。重合温度が240に達して2hr後に重合槽内の圧力を約2hrかけて常圧に放圧した。放圧後、窒素気流下で1hr重合した後、2hr減圧重合を行った。窒素を導入して常圧に復圧後、攪拌機を止めて、ストランドとして抜き出しペレット化した。このポリアミドペレットを沸騰水中に入れ、攪拌下に約12時間、洗浄して未反応モノマーを抽出除去した後、100で24時間減圧乾燥した。このようにして得たポリアミド樹脂の相対粘度は4.55であり、融点は183であった。このポリアミド樹脂をPA-1と称す。
10

【0081】

(実施例2：ポリアミド樹脂(PA-2)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム14.0kg、AH塩水溶液(50wt%水溶液)12.0kgを仕込み、重合調整剤としてHMD水溶液を8.56g添加し、実施例1と同様の方法で実施し相対粘度4.66、融点178のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂をPA-2と称す。
20

【0082】

(実施例3：ポリアミド樹脂(PA-3)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム13.0kg、AH塩水溶液(50wt%水溶液)14.0kgを仕込み、重合調整剤としてHMD水溶液を4.97g添加し、実施例1と同様の方法で実施し相対粘度4.06、融点176のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂をPA-3と称す。

【0083】

(比較例1：ポリアミド樹脂(PA-4)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム16.0kg、AH塩水溶液(50wt%水溶液)8.0kgを仕込み、重合調整剤としてHMD水溶液を11.04g添加し、実施例1と同様の方法で実施し相対粘度4.44、融点192のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂をPA-4と称す。
30

【0084】

(比較例2：ポリアミド樹脂(PA-5)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム12.0kg、AH塩水溶液(50wt%水溶液)16.0kgを仕込み、重合調整剤としてHMD水溶液を2.48g添加し、実施例1と同様の方法で実施し相対粘度4.02、融点192のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂をPA-5と称す。
40

【0085】

(比較例3：ポリアミド樹脂(PA-6)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム16.0kg、12-アミノドекан酸4.0kgを仕込み、重合調整剤としてHMD水溶液を10.5g添加し、実施例1と同様の方法で実施し相対粘度4.15、融点196のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂をPA-6と称す。

【0086】

(比較例4：ポリアミド樹脂(PA-7)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム15.6kg、AH塩(ヘキサメチレンジアミン水溶液にヘキサメチレンジアミンと等モル量のアジピン酸を加えて得られる塩)
50

水溶液(50wt%水溶液)4.4kg、12-アミノドデカン酸2.2kgを仕込み、重合調整剤としてHMD水溶液を9.39g添加し、実施例1と同様の方法で実施し相対粘度4.29、融点184のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂をPA-7と称す。

【0087】

(比較例5：ポリアミド樹脂(PA-8)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム15.6kg、AH塩(ヘキサメチレンジアミン水溶液にヘキサメチレンジアミンと等モル量のアジピン酸を加えて得られる塩)水溶液(50wt%水溶液)6.0kg、12-アミノドデカン酸1.4kgを仕込み、重合調整剤としてHMD水溶液を6.07g添加し、実施例1と同様の方法で実施し相対粘度4.47、融点185のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂をPA-8と称す。

10

【0088】

(比較例6：ポリアミド樹脂(PA-9)の製造)

70Lのオートクレーブに - カプロラクタム14.0kg、AH塩水溶液(50wt%水溶液)12.0kgを仕込み、HMD水溶液を用いなかったこと以外は、実施例1と同様の方法で実施し相対粘度4.06、融点178のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂をPA-9と称す。

20

【0089】

(実施例4：フィルムの製造)

成形温度250、第1冷却ロール30、第2冷却ロール27の条件でプラボー社製Tダイ成形装置(ダイ幅:300mm)を用いて、実施例1で得られるポリアミド樹脂(PA-1)からなる、厚み50μmと100μmの単層の未延伸フィルムを得た。得られた厚み100μmの単層の未延伸フィルムを、縦92mm、横92mmに切り出し、それを100に温度調節された二軸延伸機BIX-703型(岩本製作所製)の延伸槽に取付け、100で60秒間予熱した後、Tダイ成形時の押出方向及びその直角方向の2方向に、150mm/秒の変形速度で3.0倍又は3.4倍延伸した後、100の加熱空気で1分間熱処理を行い、同時二軸延伸フィルムを得た。厚み100μmの未延伸フィルムの同時二軸延伸フィルムを用いて、シュリンク性及び突き刺し強度を測定した。また、厚み50μmの未延伸フィルムを用いて酸素透過係数を測定した。

30

【0090】

(実施例5～6、比較例7～12)

ポリアミド樹脂(PA-1)に代えて、表2に示すポリアミド樹脂を用いた以外は、実施例4と同様の方法で、未延伸フィルム及び同時二軸延伸フィルムを得た。実施例4と同様に、同時二軸延伸フィルムを用いてシュリンク性及び突き刺し強度を測定し、未延伸フィルムを用いて酸素透過係数を測定した。

40

【0091】

結果を表1及び表2にまとめる。なお、実施例1～実施例3、比較例1、比較例2、比較例4～比較例6は、単位1、単位2及び単位3の合計に対する単位1の含有率を求めた。一方、比較例3は、単位1、単位2及び単位3を含まないため、対象外とした。

【0092】

		実施例1 PA-1	実施例2 PA-2	実施例3 PA-3	比較例1 PA-4	比較例2 PA-5	比較例3 PA-6	比較例4 PA-7	比較例5 PA-8	比較例6 PA-9
仕込み量 ^{*1}	ε-カプロラクタム kg	15.0	14.0	13.0	16.0	12.0	16.0	15.6	15.6	14.0
	AH塩(50重量%水溶液) kg	10.0	12.0	14.0	8.0	16.0		4.4	6.0	12.0
	12-アミノドекан酸 kg						4.0	2.2	1.4	
	HMD水溶液(80重量%水溶液)	9.39	8.56	4.97	11.04	2.48	10.5	9.39	6.07	
組成	PA6 重量%	75	70	65	80	60	80	78	78	
	PA66 重量%	25	30	35	20	40		11	15	30
	PA12 重量%					20	11	7		
単位1、単位2及び単位3の合計に対する 単位1の含有率(重量%)	75	70	65	80	60		- ^{*2}	88	84	70
ポリアミド樹脂	相対粘度 -	4.55	4.66	4.06	4.44	4.02	4.15	4.29	4.47	4.03
	融点 °C	183	178	176	192	173	196	184	185	178
	末端基濃度 ×10 ⁻⁵ eq/g	2.77	2.56	2.93	2.8	2.91	2.8	2.88	2.83	2.98
	-COOH ×10 ⁻⁵ eq/g	2.43	2.25	2.75	2.4	2.82	2.42	2.54	2.61	3.70

(16)

JP 6358331 B2 2018.7.18

10

20

30

40

* 1 : 重合の仕込み量は、70 L バッチ重合槽での仕込み量。

* 2 : 単位1、単位2及び単位3を含まないため、対象外とした。

【表2】

		実施例4	実施例5	実施例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
使用ポリアミド樹脂		PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	PA-7	PA-8	PA-9
ポリアミドフィルム	延伸倍率	3.0 × 3.0								
	シュリンク性 熱水吸縮 90°C、1分	%	42	47	50	36	52	33	41	47
	突刺し強度 N		15	15	13	14	10	15	15	14
	突刺し強度 湿熱処理80°C、10日間	N	14	14	12	13	9	14	14	11
	延伸倍率	3.4 × 3.4								
	シュリンク性 熱水吸縮 90°C、1分	%	42	50	53	36	52	36	40	50
酸素透過係数 深絞り性	突刺し強度 N		15	15	13	15	10	13	15	14
	延伸倍率	未延伸								
	酸素透過係数 cc/m ² ・day・atm	cc/m ² ・day・atm	27	26	28	26	31	80	44	38
	深絞り性 mm	mm	60.0	70.0	72.5	50.0	75.0	52.5	55.0	60.0

【0094】

実施例4～6のポリアミドフィルムは、良好なシュリンク性、熱処理後の突刺し強度及

び深絞り性を有していた。一方、比較例 7 ~ 12 のポリアミドフィルムは、シュリンク性、熱処理後の突刺し強度及び深絞り性の何れかの項目において芳しくない傾向を示した。具体的には、以下のとおりである。

比較例 7 は、比較例 1 のポリアミド樹脂を使用して得られるポリアミドフィルムである。比較例 1 のポリアミド樹脂は、単位 1 の量が 80 重量 % であるため、比較例 7 のポリアミドフィルムは、シュリンク性及び深絞り性が劣っていた。

比較例 8 は、比較例 2 のポリアミド樹脂を使用して得られるポリアミドフィルムである。比較例 2 のポリアミド樹脂は、単位 1 の量が 60 重量 % であるため、突刺し強度（特に、熱処理後の突刺し強度）が劣っていた。

比較例 9 は、比較例 3 のポリアミド樹脂を使用して得られるポリアミドフィルムである。比較例 3 のポリアミド樹脂は、単位 2 及び単位 3 を有さないため、特にシュリンク性が劣っていた。

比較例 10 及び 11 は、比較例 4 及び 5 のポリアミド樹脂を使用して得られるポリアミドフィルムである。比較例 4 のポリアミド樹脂は、単位 1 の量が 80 重量 % 以上であるため、比較例 10 のポリアミドフィルムは、シュリンク性及び深絞り性が劣っていた。同様に、比較例 11 のポリアミドフィルムは、シュリンク性が劣っていた。また、比較例 4 及び 5 のポリアミド樹脂は、1,2-アミノドデカン酸に由来する単位を含むため、1,2-アミノドデカン酸に由来する単位を含まないポリアミド樹脂を使用して得られる実施例 4 ~ 6 のポリアミドフィルムに比べて、比較例 10 及び 11 のポリアミドフィルムは酸素透過係数がより高かった。

比較例 12 は、比較例 6 のポリアミド樹脂を使用して得られるポリアミドフィルムである。ここで、比較例 6 のポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度が前記ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度以下である。そのため、単位 1 ~ 3 の含有量が同じである実施例 2 のポリアミド樹脂を用いた実施例 5 に対して、比較例 12 のポリアミドフィルムは、突刺し強度が劣っていた。

【0095】

表 4 及び表 5 に示した測定値は以下の方法で測定した。

【0096】

9) 結節強度：引張試験機はエー・アンド・ディ社製テンション万能材料試験機 R T A - 10 K N を用いた。1 本のモノフィラメントで結び目をつくり、その両端を引張試験機のチャック部に装着する。23%、50% RH に調湿した環境下で 200 mm / min の速度で引張強度を評価した。強度の単位は cN / dTex で表記する。断面積を算出する為に 5 mあたりの重量を測定し、1000 m当たりの重量 (Tex) に換算して強度の算出に用いた。

【0097】

10) 成形性：モノフィラメントを成形し、真円性やモノフィラメントの内部に気泡等が発生していないこと、並びに延伸時に破断が生じないことを指標とし、破断が生じた場合は ×、破断が生じなかった場合は ○ と判断し、モノフィラメントの成形性を評価した。

【0098】

11) 透明性：白い線を描いた黒色の紙にモノフィラメントを置き、目視にて確認し、以下の様に、透明性の優劣について評価した。

○：モノフィラメントを通して白い線がはっきりと見える

△：モノフィラメントを通して白い線の輪郭がぼんやりと見える

×：モノフィラメントを通して白い線の輪郭が見えない。

【0099】

(比較例 13 : ポリアミド樹脂 (PA-10) の製造)

70 L のオートクレーブに 1,2-カブロラクタム 20.0 kg を仕込み、実施例 1 と同様の方法で実施し相対粘度 4.05、融点 220 °C のポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂を PA-10 と称す。

【0100】

10

20

30

40

50

(実施例7：モノフィラメントの製造)

70Lのオートクレープにて得られたポリアミド樹脂PA-2を一軸押出機にてペレットを溶融させ、ダイスの設定温度が260℃、口径が6mmのものを用いて15℃に設定した水浴中に押し出し、冷却固化させる。第一延伸では100℃のスチームで加熱して4倍延伸を行った。続いて、第二延伸では200℃の熱風で加熱して2倍延伸を行った。トータル6倍に延伸された。その後、250℃の熱風で熱固定を行い、5%程リラックスしてモノフィラメントサンプルを得た。得られたモノフィラメントの直径は、2.0mmであった。得られたモノフィラメントを用いて、成形性、結節強度及び透明性を評価した。

【0101】

(実施例8、比較例14～16)

10

ポリアミド樹脂(PA - 2)に代えて、表4に示すポリアミド樹脂を用いた以外は、実施例7と同じ方法で、糸系2mmのモノフィラメントを得た。実施例7と同様に、結節強度、透明性及び成形性を測定した。

【0102】

(実施例9～10、比較例17～19)

ポリアミド樹脂(PA - 2)に代えて、表5に示すポリアミド樹脂を用い、ダイスの口径が10mmのものを用いた以外は実施例7と同じ方法で、糸系3mmのモノフィラメントを得た。実施例7と同様に、結節強度、透明性及び成形性を測定した。

【0103】

結果を表3、表4及び表5にまとめる。

20

【0104】

【表3】

表3

			比較例13
			PA-10
仕込み量 ^{*1}	ε -カプロラクタム		kg
	AH塩(50重量%水溶液)		kg
	12-アミノドデカン酸		kg
	HMD水溶液(80重量%水溶液)		g
ポリアミド樹脂	組成	PA6	重量%
		PA66	重量%
		PA12	重量%
	単位1、単位2及び単位3の合計に対する 単位1の含有率(重量%)		
	相対粘度		—
	融点		°C
	末端基濃度	-NH ₂	$\times 10^{-5}$ eq/g
		-COOH	$\times 10^{-5}$ eq/g

* 1 : 重合の仕込み量は、70Lバッチ重合槽での仕込み量。

40

* 2 : 単位1、単位2及び単位3を含まないため、対象外とした。

【0105】

【表4】

表4

モノフィラメント径: 2mm		実施例7	実施例8	比較例14	比較例15	比較例16
使用ポリアミド樹脂		PA-2	PA-1	PA-4	PA-6	PA-10
結節強度	cN/dTex	4.5	4.3	3.6	4.1	—
透明性	—	○	○	△	○	×
成形性	—	○	○	○	○	×

【0106】

50

【表5】

表5

モノフィラメント径: 3mm		実施例9	実施例10	比較例17	比較例18	比較例19
使用ポリアミド樹脂		PA-2	PA-1	PA-4	PA-6	PA-10
結節強度	cN/dTex	4.4	3.0	1.8	1.7	-
透明性	-	○	○	△	○	×
成形性	-	○	○	○	○	×

【0107】

実施例7～10のポリアミドモノフィラメントは、同じ糸直径を有する比較例15～20に対して、良好な結節強度、透明性及び成形性を有していた。一方、比較例7～12のポリアミドモノフィラメントは、結節強度、透明性及び成形性の何れかの項目において芳しくない傾向を示した。具体的には、以下のとおりである。

比較例14及び17は、比較例1のポリアミド樹脂を使用して得られるポリアミドモノフィラメントである。比較例1のポリアミド樹脂は、単位1の量が80重量%であるため、比較例14及び17のポリアミドモノフィラメントは、結節強度及び透明性が劣っていた。

比較例15及び18は、比較例3のポリアミド樹脂を使用して得られるポリアミドモノフィラメントである。比較例13のポリアミド樹脂は、単位2及び単位3を有さないため、比較例15及び18のポリアミドモノフィラメントは、特に結節強度が劣っていた。

比較例16及び19は、比較例13のポリアミド樹脂を使用して得られるポリアミドモノフィラメントである。比較例13のポリアミド樹脂は、単位1のみからなるため、比較例16及び19のポリアミドモノフィラメントは、透明性が劣り、更に成形性が劣っていた。特に、比較例16及び19のポリアミドモノフィラメントは、成形性に劣るため、結節強度の測定を行うことができなかった。

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明によれば、より優れたフィルムのシュリンク性、湿熱処理後の突刺し強度及び深絞り性、並びに、モノフィラメントの結節強度、透明性、湿熱処理後の引張強度及び成形性を有する成形品を与えるポリアミド樹脂及びそれを用いた成形品が提供される。本発明のポリアミド樹脂組成物からなる成形品は、従来ポリアミド樹脂組成物の成形品の用途に使用することができ、食品包装用フィルム、自動車部材、コンピューター及び関連機器、光学機器部材、電気・電子機器、情報・通信機器、精密機器、土木・建築用品、医療用品、家庭用品等広範な用途に使用でき、とりわけ、食品包装用フィルム及びフィラメントの用途に有用である。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開2006-104470(JP,A)

米国特許第03687904(US,A)

特開昭52-077187(JP,A)

特開2002-248721(JP,A)

特開平09-077865(JP,A)

特開昭57-170749(JP,A)

特公昭54-039035(JP,B1)

特開平11-071455(JP,A)

特開2000-095937(JP,A)

特開平11-343341(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G69、B32B27/34、B65D65/40

C08J5/18、D01F6/60

CAPLUS/REGISTRY(STN)