

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-502136

(P2017-502136A)

(43) 公表日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18	C E U 4 F 0 7 1
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30	D 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18	B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-541047 (P2016-541047)	(71) 出願人	505005522
(86) (22) 出願日	平成26年12月17日 (2014.12.17)		アルケマ フランス
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月12日 (2016.8.12)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2014/053399		・デスティエンヌ・ドルブ、420
(87) 国際公開番号	W02015/092282	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)		特許業務法人川口国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	1362876	(72) 発明者	アブグラル、フロラン
(32) 優先日	平成25年12月18日 (2013.12.18)		フランス国、27300・ベルネー、リュ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		・ルイ・ジレン・6
		(72) 発明者	ドゥビスム、サミュエル
			フランス国、76000・ルーアン、リュ
			・デュ・コントラ・ソシアル、12

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温において引裂に対して耐性である不燃性P V D Fフィルム

(57) 【要約】

本発明は、とりわけ、動物用の温室フィルムとして農業分野において野外での使用を可能にする特性を有するフッ素化フィルムに関する。本発明のフィルムは、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) マトリクス、少なくとも1つの耐衝撃性改良剤であって、重量に基づく含量が2 . 5 % から4 0 % 未満の間で変化する耐衝撃性改良剤、および難燃剤を含む単層ポリマーフィルムである。1つの異なる実施形態によれば、本発明は、少なくとも1層の前記フッ素化フィルムおよび少なくとも1層の未改質 P V D F 層を含む多層フィルムに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリフッ化ビニリデン（P V D F）マトリクス、少なくとも 1 つのコアシェル型耐衝撃性改良剤および難燃剤を含む単層ポリマーフィルムであって、重量に基づく耐衝撃性改良剤の含量が、2 . 5 % から 4 0 % 未満の間で変化する、単層ポリマーフィルム。

【請求項 2】

重量に基づく耐衝撃性改良剤の含量が、5 % より多く 3 0 % 以下である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 3】

難燃剤の量の耐衝撃性改良剤の量に対する比が、1 / 3 0 から 1 / 1、好ましくは、1 / 1 5 から 1 / 7 である、請求項 1 および 2 のいずれかに記載のフィルム。

10

【請求項 4】

P V D F マトリクスが、P V D F ホモポリマー、または、フッ化ビニリデンをフッ素化モノマーと共重合させて製造されたコポリマーからなる、請求項 1 から 3 の一項に記載のフィルムであって、前記フッ素化モノマーが、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、1 , 2 - ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、パーフルオロ（1 , 3 - ジオキソール）およびパーフルオロ（2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール）から選択され、前記パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）が、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（P E V E）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）から選択される、フィルム。

20

【請求項 5】

耐衝撃性改良剤が、エラストマーのコアおよび少なくとも 1 つの熱可塑性シェルを含む、請求項 1 から 4 の一項に記載のフィルム。

【請求項 6】

コアが、炭素原子数 1 から 1 8 のアルキルまたはビニル基、アリール基および置換された炭化水素から選択される 1 つ以上の基を有するポリ（オルガノシロキサン）から構成される、請求項 5 に記載のフィルム。

【請求項 7】

コアが、イソプレンまたはブタジエンのホモポリマー、イソプレンと 3 0 モル % 以下のビニルモノマーとのコポリマー、ブタジエンと 3 0 モル % 以下のビニルモノマーとのコポリマー、アルキル（メタ）アクリレートのホモポリマー、ならびにアルキル（メタ）アクリレートと別のアルキル（メタ）アクリレートおよびビニルモノマーから選択される 3 0 モル % 以下のモノマーとのコポリマーから選択されるポリマーを含み、

30

該ビニルモノマーが、スチレン、アルキルスチレン、アクリロニトリル、ブタジエンまたはイソプレンである、請求項 5 に記載のフィルム。

【請求項 8】

シェルが、モノマーに由来するポリマーまたはコポリマーから形成され、前記モノマーが、アルキルが 1 から 4 つの炭素原子を有するアルキルアクリレートもしくはメタクリレート、アクリロニトリル、スチレン、ビニルスチレン、ビニルプロピオネート、マレイミド、塩化ビニル、エチレン、ブタジエン、イソプレンおよびクロロプレンから選択される、請求項 6 に記載のフィルム。

40

【請求項 9】

前記コアが、ポリオール（メタ）アクリルエステル、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ビニルアクリレートおよびビニルメタクリレートから選択される少なくとも二官能のモノマーによって、または不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸および不飽和エポキシドから選択される不飽和官能性モノマーによって、完全にまたは部分的に架橋されている、請求項 5 および 7 のいずれかに記載のフィルム。

【請求項 1 0】

コアが、ポリシロキサンを含むゴムと組み合わせた軟質ゴム型の材料であり、前記軟質

50

ゴムが、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートから得られたゴム型のポリマーの存在下、１種以上のビニルモノマーの重合によって製造され、前記アルキル基が２から１０の炭素原子を有する、請求項５に記載のフィルム。

【請求項１１】

シェルが、スチレン、アルキルスチレンもしくはメチルメタクリレートのホモポリマー、または、少なくとも７０モル％のこれら上記モノマーのうちの１種、ならびに上記モノマーの残りのモノマー、別のアルキル（メタ）アクリレート、ビニルアセテートおよびアクリロニトリルから選択される少なくとも１種のコモノマーを含むコポリマーである、請求項５、７、９または１０の一項に記載のフィルム。

【請求項１２】

厚さが３０から２００ミクロン、好ましくは８０から１５０ミクロンである、請求項１から１１のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項１３】

マット化剤、不透明化剤、アクリル系ホモポリマーまたはコポリマー、可塑剤、および赤外線反射剤から選択される少なくとも１つの添加剤を含み、該赤外線反射剤が、酸化チタン、マイカおよび酸化チタンを主成分とする真珠光沢顔料、ならびに金属合金から選択される、請求項１から１２のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項１４】

難燃剤が、ハロゲン化難燃剤、リン系難燃剤、カルシウムタンゲステートおよびアルミニウムシリケートから選択される、請求項１から１３のいずれか一項に記載のフィルム。

【請求項１５】

請求項１から１４のいずれか一項に記載のフィルムを少なくとも１層およびＰＶＤＦ層を少なくとも１層含む、多層フィルム。

【請求項１６】

請求項１から１４の一項に記載の１つの内層および２つの外層ＰＶＤＦからなり、前記外層が同一または異なる構造を有する、請求項１５に記載のフィルム。

【請求項１７】

請求項１から１４の一項に記載のフィルムまたは請求項１５および１６のいずれかに記載のフィルムの使用であって、建物、とりわけ農業用の建物、例えば畜産用の建物の屋根および／またはファサード用のフィルム製造用材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、とりわけ畜産の分野において、家畜の居所または保護施設を覆うフィルム等の野外用途に適した特性を有するフッ素化フィルムに関する。本発明のフィルムは、ポリフッ化ビニリデンマトリクス、少なくとも１つの耐衝撃性改良剤、および難燃剤を含む。

【背景技術】

【０００２】

気候の厳しい地域では、特に寒冷および湿潤期の間は、少なくともいくつかの保護物を動物に施すべきである。特に風からの保護物がないことで、動物の健康に有害な結果をもたらすことがある。農業用の温室は、これらの要素から家畜を保護することによって、家畜の避難を可能にする。これら温室の覆いは、半透明で、通常はガラス製であるが、硬質または軟質プラスチック（例えば、ポリエチレンフィルムまたは半硬質ＰＶＣシート）製でもあり、通常は紫外線放射に対して耐性を示すように処理されている。このフィルムは、引裂強度を高めるために補強されうる。

【０００３】

一般的に、畜産用の建物の屋根に用いられるフィルムは、幾つかの特性を有する必要がある：

- 機械的特性、例えば：温度範囲 - ２０ から + ６０ での引裂強度、クリープ強度、延伸性；

10

20

30

40

50

- 光学特性、例えば、可視光の部分的な透過および透過光の拡散性；
- 耐薬品性、とりわけ、富アンモニア環境に対して；
- 耐久性：耐湿熱および耐低温性、耐紫外線放射性；
- 建物内の温度安定性を確保するために、日中の太陽からおよび夜間の建物内部からの赤外線放射に対する高い反射能力；
- 耐火性；
- 防曇性および防塵性。

【 0 0 0 4 】

特にフッ化ビニリデン系のフッ素化ポリマーを、農業用の建物（囲われた空間という意味の）の製造に用いられる単層フィルム製造に使用することは、よく知られたやり方である。フィルム吹き込みまたはキャストフィルム技術で得られたP V D F（ポリフッ化ビニリデン）系またはV D F / H F P（フッ化ビニリデン / ヘキサフルオロプロピレン）コポリマー系の単層フィルムは、農業用の温室用途の良い候補となる範囲内で、良好な機械的特性、光学特性、耐薬品性、および耐久性特性を有する。これらフィルムの引裂強度は、しかしながら、とりわけ押出方向（M D）において不十分である。

【 0 0 0 5 】

文書W O 2 0 1 1 / 1 2 1 2 2 8は、結晶化温度T c Aを有する第一のフッ化ビニリデンコポリマーからなる層Aおよび結晶化温度T c Bを有する第二のフッ化ビニリデンコポリマーからなる層Bを含み、T c AがT c Bよりも高く、層AとBは交互になっており、層Aが外側に配置され、層Bが2つの層Aの間に配置されている、少なくとも3層を含む多層フッ素化フィルムを記載している。これらフィルムの引裂強度は、既知のフッ素化フィルムに対して有意に改良されたが、しかしながら、低温では不十分なままである。

【 先行技術文献 】**【 特許文献 】****【 0 0 0 6 】**

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 1 1 / 1 2 1 2 2 8 号

【 発明の概要 】**【 発明が解決しようとする課題 】****【 0 0 0 7 】**

従って、良好な耐火性を有しながら、上に示した一般的特徴に加えて、- 2 0 から + 6 0 に及ぶ温度範囲で良好な引裂強度特性を有し、光を部分的に拡散し、これにより調和のとれた自然光の分配による動物の福祉に貢献する、畜産用の建物の覆いおよび / またはファサード用途のフッ素化フィルムを有することが望まれよう。

【 課題を解決するための手段 】**【 0 0 0 8 】**

コアシェル型の耐衝撃性改良剤の添加でポリフッ化ビニリデンポリマーを改質することによって、農業用の建物用のフィルムとしてのこのフィルムの用途に対応する可視領域での透過度を保持しつつ、特に低温でのフィルムの引裂強度の有意な改善が得られることが分かった。さらに、難燃剤の添加は、動物の温室フィルムとしての使用に不可欠の良好な耐火性を与える。

【 0 0 0 9 】

本発明の主題の1つは、少なくとも1つのコアシェル型の耐衝撃性改良剤の添加および難燃剤を含むことで改質されたP V D Fからなる単層フィルムからなる。

【 0 0 1 0 】

本発明の別の主題は、上述の改質されたP V D F層を少なくとも1層および未改質のP V D F層、即ち、耐衝撃性改良剤や難燃剤を含まないP V D F（以下、「P V D F層」と言う）を少なくとも1層含む多層フィルムに関する。一実施形態によれば、このP V D F層は、多層フィルムの外側に位置する。

【 0 0 1 1 】

本発明の別の主題は、本発明のフィルムの農業用の建物の覆い、とりわけ、動物用の温

10

20

30

40

50

室の屋根および／またはファサード用の材料としての使用に関する。

【 0 0 1 2 】

本発明の他の特徴および利点は、下記の説明を読むことで明らかになるう。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

第一の態様によれば、本発明は、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）マトリクス、少なくとも1つの耐衝撃性改良剤および難燃剤を含む単層ポリマーフィルムに関し、ここで、重量に基づく耐衝撃性改良剤の含量は、2 . 5 % から 4 0 % 未満の間で変化する。

【 0 0 1 4 】

達成すべき所望の機械的特性を可能にするものの、フィルムへの耐衝撃性改良剤の添加は、通常、フィルムに引火性をもたらすことにもなる。従って、本発明の主題は、耐衝撃性改良剤の存在によって改良された引裂強度を保ちながら、製品の耐火性を回復させることが可能な、第二の難燃性添加剤の添加に関する。幾つかの系統の難燃剤が、この役割を果たしうる。例として：

- ハロゲン化難燃剤、
 - リン系難燃剤、例えば、金属または有機金属ホスホネート塩、
 - カルシウムタンゲステートおよび
 - アルミニウムシリケート
- を挙げることができる。

【 0 0 1 5 】

これらの化合物の幾つかを、難燃剤として同時に用いてもよい。難燃剤の総量の耐衝撃性改良剤の総量に対する比は、1 / 3 0 から 1 / 1、好ましくは 1 / 1 5 から 1 / 7 である。

【 0 0 1 6 】

本発明のフィルムの厚さは、3 0 から 2 0 0 ミクロン、好ましくは 8 0 から 1 5 0 ミクロンである（境界を含む）。

【 0 0 1 7 】

一実施形態によれば、耐衝撃性改良剤の含量は、フィルムの総重量の 5 % より多く、3 0 % 以下である。好ましくは、耐衝撃性改良剤の含量は、1 0 % 以上および 3 0 % 以下である。

【 0 0 1 8 】

一実施形態によれば、本発明の単層フィルムは、P V D F マトリクス、少なくとも1つのコアシェル型の耐衝撃性改良剤および難燃剤からなる。

【 0 0 1 9 】

P V D F マトリクスは、P V D F ホモポリマーからなるかまたは、フッ化ビニリデン（V D F、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ）を、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン（V F 3）、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、1, 2 - ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン（T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（P M V E）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（P E V E）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）など）、パーフルオロ（1, 3 - ジオキソール）ならびにパーフルオロ（2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール）（P D D）から選択されるフッ素化コモノマーと共重合させて製造されたコポリマーからなる。

【 0 0 2 0 】

一実施形態によれば、前記マトリクスは、ホモポリマーの P V D F からなる。

【 0 0 2 1 】

別の実施形態によれば、前記マトリクスは、V D F のコポリマーからなる。好ましくは、フッ素化コモノマーは、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、トリフルオロエチレン（V F 3）およびテトラフルオロエチレン（T F E）ならびにこれらの混合物から選ばれる。

10

20

30

40

50

【0022】

このコモノマーは、HFPが好適である。好ましくは、このコポリマーは、VDFおよびHFPのみからなる。

【0023】

これらフッ素化コポリマーは、VDFのコポリマー、例えば、少なくとも50重量%のVDF、有利には、少なくとも75重量%のVDFおよび好ましくは、少なくとも80重量%のVDFを含むVDF-HFPが好ましい。例えば、より具体的には、アルケマより、Kynar Flex(R)の名前で販売される、75%を超えるVDFを含み残余がHFPであるVDFのコポリマーが挙げられる。

【0024】

一実施形態によれば、コアシェル型の耐衝撃性改良剤は、エラストマーのコア(25未満、好ましくは0未満、より好ましくはさらに-5未満、さらにより好ましくはさらに-25未満のガラス転移温度を有する)および少なくとも1つの熱可塑性シェル(25を超えるガラス転移温度を有する少なくとも1つのポリマーを含む)を有する微粒子の形態である。これら粒子のサイズは、一般にミクロン未満であり、50から300nmが好適である。コアの例として、イソプレンまたはブタジエンのホモポリマー、イソプレンと30モル%以下のビニルモノマーとのコポリマー、およびブタジエンと30モル%以下のビニルモノマーとのコポリマーを挙げることができる。このビニルモノマーは、スチレン、アルキルスチレン、アクリロニトリルまたはアルキル(メタ)アクリレートでよい。別のコアの系統は、アルキル(メタ)アクリレートのホモポリマーならびに、アルキル(メタ)アクリレートと、別のアルキル(メタ)アクリレートおよびビニルモノマーから選択される30モル%以下のモノマーとのコポリマーからなる。このアルキル(メタ)アクリレートは、ブチルアクリレートが好適である。一実施形態によれば、耐衝撃性改良剤のコアは、ブチルアクリレートに基づく製品と同等の向上した引裂強度特性を与える、2-エチルヘキシルアクリレートからなる。

10

20

【0025】

このコアシェルコポリマーのコアは、完全にまたは部分的に架橋されていてもよい。このコアの製造の過程では、少なくとも二官能のモノマーの添加で十分であり、これらのモノマーは、ポリオールのポリ(メタ)アクリルエステル、例えば、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよびトリメチロールプロパントリメタクリレートから選ばれうる。他の二官能モノマーは、例えば、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ビニルアクリレートおよびビニルメタクリレートである。不飽和機能性モノマー、例えば、不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸および不飽和エポキシドを、グラフト化によってまたはコモノマーとして、重合の過程で導入することによってコアを架橋することも可能である。例として、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸およびグリシジルメタクリレートを挙げることができる。

30

【0026】

シェルは、スチレン、アルキルスチレンもしくはメチルメタクリレートのホモポリマーまたは、少なくとも70モル%のこれら上記モノマーのうちの1種および、上記モノマーのその他、別のアルキル(メタ)アクリレート、ビニルアセテートおよびアクリロニトリルから選択される少なくとも1種のコモノマーを含むコポリマーである。シェルは、不飽和官能性モノマー、例えば、不飽和カルボン酸無水物、不飽和カルボン酸および不飽和エポキシドを、グラフト化によってまたはコモノマーとして、重合の過程で導入することによって官能化されうる。例として、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸およびグリシジルメタクリレートを挙げることができる。このシェルは、部分的に架橋されていてもよい。

40

【0027】

一実施形態によれば、シェルポリマーは、ポリスチレンまたはPMMAからなる。一方がポリスチレンからなり、外側の他方がPMMAからなる2つのシェルを有するコアシェルポリマーもある。

50

【 0 0 2 8 】

好適には、コアがコアシェルポリマーの 7 0 から 9 8 重量 % に相当し、シェルがコアシェルポリマーの 3 0 から 2 重量 % に相当する。

【 0 0 2 9 】

これらコアシェル型の耐衝撃性改良剤のすべては、このコアがエラストマー製であることから、ソフト / ハードと呼ばれることもある。他のコアシェル型の耐衝撃性改良剤、例えば、ハード / ソフト / ハードのもの、即ち、ハードのコア、ソフトのシェルおよびハードのシェルをこの順に有するものもある。ハードの部分は、前のソフト / ハードのもののシェルのポリマーからなっているように、ソフトの部分は、前のソフト / ハードのもののコアのポリマーからなっているようによい。例えば、この順に、

- ・メチルメタクリレートとエチルアクリレートのコポリマーからなるコア、
 - ・ブチルアクリレートとスチレンのコポリマーからなるシェルおよび
 - ・メチルメタクリレートとエチルアクリレートのコポリマーからなるシェル
- からなる耐衝撃性改良剤を挙げることができる。

【 0 0 3 0 】

他の種類のコアシェル型の耐衝撃性改良剤、例えば、ハード (コア) / ソフト / ミディアムハードのものもある。前のものと比べると、違いは外側の「ミディアムハード」シェルに由来し、これは、一方が中間で他方が外側である 2 つのシェルからなる。この中間のシェルは、メチルメタクリレート、スチレンならびにアルキルアクリレート、ブタジエンおよびイソプレンから選ばれる少なくとも 1 種のモノマーのコポリマーである。外側のシ

- ・メチルメタクリレートとエチルアクリレートのコポリマーからなるコア、
 - ・ブチルアクリレートとスチレンのコポリマーからなるシェル、
 - ・メチルメタクリレート、ブチルアクリレートおよびスチレンのコポリマーからなるシェルならびに
 - ・メチルメタクリレートとエチルアクリレートのコポリマーからなるシェル
- からなる耐衝撃性改良剤を挙げることができる。

【 0 0 3 1 】

好ましい実施形態によれば、耐衝撃性改良剤は、ブチレンアクリレートもしくはブチレンアクリレート - c o - ブタジエンまたは 2 - エチルヘキシルアクリレートからなるコアを含む。シェルは、ポリ (メチルメタクリレート) またはメチルメタクリレートと別のアクリル系モノマーのコポリマーからなる。これは、特に、アルケマの D u r a s t r e n g t h (R) レンジの製品に関連する。他のアクリル系耐衝撃性改良剤、例えば、D o w の P a r a l o i d (商標) E X L レンジまたはカネカの K a n e A c e (R) レンジ、カネカのアクリル系 K a n e A c e (R) レンジを用いてもよい。

【 0 0 3 2 】

別の実施形態によれば、耐衝撃性改良剤は、アクリレート - ポリシロキサンコポリマーからなるコアおよび硬質樹脂からなるシェルを含む。この場合、コアは、アルキル基が 2 から 1 0 の炭素原子を有するアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレート等のモノマーから得られたゴム型のポリマーの存在下、1 種以上のビニルモノマーの重合によって製造された軟質ゴム型の材料である。多官能モノマー、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレートまたはトリアリルイソシアヌレート、架橋剤として、重合の過程で加えることができる。このようにして得られたゴム型のポリマーを、ポリシロキサンを含むゴムと混合する。このようにして製造されたエラストマーは、ゴム型のポリマーを少なくとも 2 0 重量 % 、好ましくは少なくとも 4 0 重量 % 含む。この型の耐衝撃性改良剤の例は、複合ゴムを、少なくとも 1 種のビニルモノマーでグラフト共重合して製造されたゴム系グラフトコポリマーであり、ここで、この複合ゴムは、ポリシロキサン系ゴムを 5 から 9 5 重量 % と、ポリ (アクリル (メタ) アクリレート) ゴムを 5 から 9 5 重量 % 含む。これら耐衝撃性改良剤の粒子のサイズは、0 . 0 1 から 1 ミクロンの間で変化する。優先的には、この型の耐衝撃性改良剤は、ポリ (メチ

ルメタクリレート)のシェルに囲まれた、ポリシロキサンとブチルアクリレートのコポリマーのコアからなる。この型の製品は、Metablen(R)S-2001の参照下、三菱レイヨンから販売されている。

【0033】

別の実施形態によれば、耐衝撃性改良剤は、ポリ(オルガノシロキサン)のコアおよび熱可塑樹脂のシェルからなる。このポリ(オルガノシロキサン)のコアの有機基は、好ましくは、炭素原子数1から18、好適には、炭素原子数1から6のアルキルもしくはビニル基、またはアリール基もしくは置換された炭化水素である。このポリ(オルガノシロキサン)は、これらの基を1つ以上含む。これらシロキサンは、ポリ(オルガノシロキサン)の架橋度を定める様々な官能化度を有する。優先的には、平均官能化度は、部分架橋コアを形成する2から3である。このシェルは、アルキルアクリレートもしくはメタクリレート、アクリロニトリル、スチレン、ビニルスチレン、ビニルプロピオネート、マレイミド、塩化ビニル、エチレン、ブタジエン、イソプレンおよびクロロプレン等のモノマーに由来するポリマーまたはコポリマーから形成される。優先的には、このシェルは、スチレンまたは、アルキルが1から4の炭素原子を有するアルキルアクリレートもしくはメタクリレートからなる。コアの割合は、これら粒子の0.05から90重量%に相当し、優先的には60から80重量%である。これら粒子のサイズは10から400nmである。この耐衝撃性改良剤は、2つの連続するシェルに囲まれたコアの形でよい。このコアと外側シェルの説明は、上述した単一のシェルを有するシリコン系耐衝撃性改良剤のものと同一である。この中間のシェルは、コアのポリ(オルガノシロキサン)とは異なるものの、同じ組成の系統から選択されるポリ(オルガノシロキサン)からなる。優先的には、この型の耐衝撃性改良剤は、ポリジメチルシロキサンのコアおよびポリ(メチルメタクリレート)のシェルからなる。例として、ワッカーシリコン製Genioperl(R)レンジを挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0034】

一実施形態によれば、本発明の単層フィルムは、赤外線放射を反射する添加剤を含む。この添加剤は、酸化チタンまたは混合化合物、例えば、中心部がマイカからなり、酸化チタンの層で覆われた真珠層でよい。金属合金もまた、赤外線反射体として使用されうる。これらは、2種以上の以下の元素を含む：鉄、クロム、コバルト、アルミニウム、マンガン、アンチモン、亜鉛、チタンおよびマグネシウム。優先的には、この合金は、コバルトとアルミニウムの2種の元素からなるかまたは、コバルト、クロムおよびアルミニウムの3種からなる合金である。

【0035】

別の実施形態によれば、本発明の単層フィルムは、

- マット化剤、
- 不透明化剤、
- アクリル系ホモポリマーまたはコポリマー、
- ジブチルセバケート、ジオクチルフタレート、N-(n-ブチル)スルホンアミドおよび高分子ポリエステル、例えば、アジピン酸、アゼライン酸またはセバシン酸とジオールの組合せから得られるポリエステルから好ましくは選ばれる可塑剤

から選択される少なくとも1つの添加剤も含む。これら化合物の組合せもまた使用されうる。

【0036】

本発明のフィルムは、高い低温引裂強度とPVDFと同等の耐火性を結びつける特定の特徴を有する。

【0037】

一実施形態によれば、本発明のフィルムは、VDF/HFPコポリマーマトリクス(実施例の化合物A1)、ポリジメチルシロキサンのコア(70%)を囲むポリ(メチルメタクリレート)のシェル(30%)を有する耐衝撃性改良剤および難燃剤としてのカルシウムタングステート2重量%を含む。

【 0 0 3 8 】

別の実施形態によれば、本発明のフィルムは、P V D F ホモポリマーマトリクス、ポリジメチルシロキサンのコア（ 7 0 % ）を囲むポリ（メチルメタクリレート）のシェル（ 3 0 % ）を有する耐衝撃性改良剤および難燃剤としてのカルシウムタングステート 2 重量 % を含む。

【 0 0 3 9 】

別の実施形態によれば、本発明のフィルムは、V D F / H F P コポリマーマトリクス（実施例の化合物 A 1 ）、部分架橋ポリ（ブチルアクリレート）のコア（ 9 0 重量 % ）およびメチルメタクリレートとエチルアクリレートのコポリマーからなるシェル（ 1 0 % ）を含む耐衝撃性改良剤ならびに難燃剤としてのカルシウムタングステート 3 % を含む。

10

【 0 0 4 0 】

別の実施形態によれば、本発明のフィルムは、V D F / H F P コポリマーマトリクス（実施例の化合物 A 1 ）、部分架橋ポリ（ブチルアクリレート）のコア（ 9 0 重量 % ）およびメチルメタクリレートとエチルアクリレートのコポリマーからなるシェル（ 1 0 % ）を含む耐衝撃性改良剤ならびに難燃剤としてのポリ（ペンタプロモベンジルアクリレート） 2 重量 % を含む。

【 0 0 4 1 】

第二の態様によれば、本発明は、記載された単層フィルムを少なくとも 1 層および他の P V D F 層を少なくとも 1 層含む多層フィルムに関する。「P V D F 層」とは、P V D F ホモポリマーまたは、フッ化ビニリデン（V D F、 $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ）を、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン（V F 3）、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）、1, 2 - ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン（T F E）、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、例えば、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（P M V E）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（P E V E）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）、パーフルオロ（1, 3 - ジオキソール）ならびにパーフルオロ（2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール）（P D D）から選択されるフッ素化モノマーと共重合させて製造されたコポリマーからなる層であると理解される。

20

【 0 0 4 2 】

多層フィルムの場合、全体の厚さは、3 0 から 2 0 0 ミクロンである。一実施形態によれば、多層フィルムは、コアシェル型の耐衝撃性改良剤で改質され、難燃剤を含む中心 P V D F 層および 2 つの外側の P V D F 層からなる。後者の 2 層は、同じ構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

30

【 0 0 4 3 】

この構造の最終的な厚さの % としての厚さ配分は、次の通りである：改質 P V D F 層：2 0 % ~ 9 5 %、未改質 P V D F 層 5 % ~ 8 0 %、即ち、例えば、総厚さ 3 0 ミクロンで 7 0 / 3 0 の配分：改質 P V D F 層：2 1 ミクロンおよび未改質 P V D F 層：9 ミクロン。

【 0 0 4 4 】

別の態様によれば、本発明は、上述したフィルムの製造方法に関する。P V D F / 耐衝撃性改良剤 / 難燃剤混合物は、B U S S または 2 軸技術等の、当業者に周知の溶融配合技術によって得られる。これらフィルムは、その後フィルム吹き込みまたはキャストフィルム技術によって得られ、これらの技術は、効果的に、極幅広のフィルムを得ることを可能にする。これらフィルムは、2 0 0 から 2 8 0 の温度で押し出されうる。吹き込み比は、1 . 2 から 4 である必要があり、1 . 5 から 3 が好ましい。この部分の延伸倍率は、2 から 1 5 である必要があり、5 から 1 0 が好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

別の態様によれば、本発明は、建物、とりわけ農業用の建物、例えば畜産用の建物の屋根および / またはファサード用のフィルム製造用材料としての、単層フィルムまたは前記単層フィルムを少なくとも 1 層含む多層フィルムの使用に関する。これらフィルムは、従

50

って、良好な耐変形性および耐火性と組み合わせた改良された耐久性を有する利点を示す。

【0046】

以下、実施例により本発明を説明するが、これら実施例は本発明を限定しない。

【実施例】

【0047】

配合物

配合製品は、共回転二軸押出機で、当技術分野の標準に従って製造する。これらフィルムは、その後、ギャップが1mmのフラットダイを用い、220 でキャストフィルム押出しによって製造し、小カレンダーで延伸して製品の厚さを所望の対象(100 μm)に合わせる。

10

【0048】

検討材料

マトリクス：

A1：メルトフローレート(MFR)7g/10分(5kg、230)、融点(T_m)142 およびISO178規格に従って測定した23でのヤング率650MPaのVDF/HFPコポリマー。 T_m は、速度10/分の昇温過程で、DSC(示差走査熱量測定)により測定した。メルトフローレートは、ISO1133規格に従って測定する。

【0049】

20

A2：メルトフローレート0.14g/10分(5kg、230)および融点168のPVDホモポリマー。

【0050】

耐衝撃性改良剤：

B1：アルケマ製の直径250nmのコアシェル粒子型アクリル系耐衝撃性改良剤Durastrength(R)D380。90%の部分架橋ポリ(ブチルアクリレート)がこれら粒子のコアを形成する。シェル(10%)は、メチルメタクリレートとエチルアクリレートのコポリマーからなる。

【0051】

B2：メチルメタクリレートとエチルアクリレートのコポリマーからなるシェル(30%)に囲まれた部分架橋ポリ(ブチルアクリレート)コア(70%)からなるアルケマ製アクリル系耐衝撃性改良剤Durastrength(R)D200。

30

【0052】

B3：ワッカー製コアシェル粒子Genioperl(R)P52。このポリ(メチルメタクリレート)のシェル(30%)はポリジメチルシロキサンのコア(70%)を囲んでいる。

【0053】

可塑剤：

C：ジブチルセバケート

【0054】

40

難燃剤：

D1：ICL製ポリ(ペンタブロモベンジルアクリレート)FR-1025

【0055】

D2：Chem-Met製粉末状カルシウムタンゲステート。

【0056】

行った試験は以下の通りである：

- 耐火性特性：UL94規格に従って、フィルムを垂直に支持し、調整した火炎をあてる。火炎は、フィルムの下端から10mmの位置に配置し、5秒間保持する。火炎の持続時間、燃焼した表面積および着火滴下物の存在を記録する。各試料について5本の試験片を調べる。

50

- 低温引裂強度特性：厚さ100 μ mのフィルムを、これに1Nの応力を与えてこれを広げるように枠で支持する。980gの円錐状ストライカーを230mmの高さから落とし、試料を突き刺す。フィルムの破壊プロファイル（フィルムでの長い亀裂の伝播または局部的な伸長）によって、変形の脆性または延性特性が評価されうる。この試験は、異なる温度で行い、製品の延性 - 脆性転移温度を評価する。

【0057】

[実施例1]：難燃剤を含まない参考処方耐低温貫通性

下記表1の実施例1から7で示した通り、フィルムの耐貫通性に最も影響を与えるパラメータは、処方に組み込まれた耐衝撃性改良剤である。耐衝撃性改良剤の重量分率および特質は、低温衝撃後の変形の延性または脆性特性に直接の影響を与える。

10

【0058】

実施例5と8および7と9の比較は、マトリクスをPVDフホモポリマーの代わりにVDF/HFPコポリマーにすることが、フィルムの貫通挙動に限られた影響しか与えないことを示している。

【0059】

混合物における可塑剤の存在は、低温のフィルムの延性挙動をわずかに改良するが、実施例10と11および12と13の間で特性の向上がないことから明らかなように、この影響は限られている。後者2つの実施例における耐衝撃性改良剤の特性の変化もまた、延性 - 脆性転移に有意な変化をもたらす。

20

【0060】

【表1】

参照	マトリクス		耐衝撃性改良剤		可塑剤		延性－脆性転移 (°C)
	特性	含量 (%)	特性	含量 (%)	特性	含量 (%)	
1	A1	100	－	－	－	－	0
2	A1	100	－	－	－	－	0
3	A1	95	B1	5	－	－	-10
4	A1	85	B1	15	－	－	-20
5	A1	85	B3	15	－	－	-30
6	A1	90	B3	10	－	－	-20
7	A1	95	B3	5	－	－	-15
8	A2	85	B3	15	－	－	-25
9	A2	95	B3	5	－	－	-15
10	A2	90	B3	5	C	5	-20
11	A2	93.5	B3	4	C	2.5	-20
12	A2	90	B2	5	C	5	-10
13	A2	93.5	B2	4	C	2.5	-10

30

表1

40

【0061】

[実施例2]：耐火性および機械的特性の保持

【0062】

【表 2】

参照	マトリクス		耐衝撃性改良剤		難燃剤		延性－脆性転移 (°C)	燃焼表面積 (mm ²)	火炎持続時間 (秒)
	特性	含量 (%)	特性	含量 (%)	特性	含量 (%)			
1	A1	100	-	-	-	-	0	924	0
2	A1	100	-	-	-	-	0	515	0
3	A1	95	B1	5	-	-	-10	1068	0.9
4	A1	85	B1	15	-	-	-20	5890*	9.7
14	A1	82	B1	15	D1	3	-15	683	0
15	A1	83	B1	15	D2	2	-20	870	0.5
5	A1	85	B3	15	-	-	-30	4200	12
16	A1	83	B3	15	D2	2	-25	589	0.4
17	A2	83	B3	15	D2	2	-20	785	0.5

表2

* 5890 mm²の値は、調べた試料のすべての燃焼に相当する

【0063】

得られた結果を表2に示す。これらの結果は、フィルム処方への難燃剤2%または3%（即ち、耐衝撃性改良剤の量の2/15または1/5の割合）の添加で、フィルムの耐火性を純粋なマトリクスのもと同程度まで回復することが可能であることを示している。

【0064】

フィルムの本来の耐火性は、実施例1から5で説明されるように、この試料に分散された耐衝撃性改良剤粒子の存在によって劣化される。実施例14から17で示されるように、特定の難燃剤をこのフィルム処方に添加することで、フィルムの高い耐火性と低温における低い延性－脆性転移温度を同時に得ることができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/053399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J5/18 C08K3/00 C08K5/00 C08L27/16
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 884 358 A1 (ATOFINA) 16 December 1998 (1998-12-16) claims 1,6,7 page 4, line 3 - line 9 page 4, line 28 - line 36 tables 1,2,4,5 -----	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 February 2015

Date of mailing of the international search report

23/02/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Costantini, Nicola

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/053399

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0884358	A1	16-12-1998	AR 018496 A1 28-11-2001
			AT 245674 T 15-08-2003
			AU 734733 B2 21-06-2001
			AU 8624898 A 30-12-1998
			CA 2294751 A1 17-12-1998
			CN 1265694 A 06-09-2000
			DE 69816529 D1 28-08-2003
			DK 0884358 T3 10-11-2003
			EP 0884358 A1 16-12-1998
			NO 996576 A 30-12-1999
			RU 2199559 C2 27-02-2003
			US 6376586 B1 23-04-2002
			WO 9856855 A1 17-12-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/053399

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08J5/18 C08K3/00 C08K5/00 C08L27/16 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J C08K C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 884 358 A1 (ATOFINA) 16 décembre 1998 (1998-12-16) revendications 1,6,7 page 4, ligne 3 - ligne 9 page 4, ligne 28 - ligne 36 tableaux 1,2,4,5 -----	1-17
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
13 février 2015		23/02/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé
		Costantini, Nicola

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/053399

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0884358	A1	16-12-1998	AR 018496 A1	28-11-2001
			AT 245674 T	15-08-2003
			AU 734733 B2	21-06-2001
			AU 8624898 A	30-12-1998
			CA 2294751 A1	17-12-1998
			CN 1265694 A	06-09-2000
			DE 69816529 D1	28-08-2003
			DK 0884358 T3	10-11-2003
			EP 0884358 A1	16-12-1998
			NO 996576 A	30-12-1999
			RU 2199559 C2	27-02-2003
			US 6376586 B1	23-04-2002
			WO 9856855 A1	17-12-1998

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 フィヌ, トマ
中華人民共和国、200135・シャanghai、ジン・シウ・イースト・ロード、レイン・418、
ハウス・53

(72)発明者 フラ, ジャン - ジャック
フランス国、27170・グピリエール、プラス・サン - ジャン・2

(72)発明者 ベレ, エマニュエル
フランス国、27470・セルキニー、リュ・デュ・8・メ・1945・2

Fターム(参考) 4F071 AA26 AA77 AB09 AB11 AB13 AB18 AB25 AB26 AC03 AC10
AC15 AE04 AE07 AE09 AF23 AF47 AH03 BA01 BB08 BC01
4F100 AA21A AC05A AK19A AN00A BA02 BA03 BA06 BA10A CA08A DE01A
EH17 GB01 GB07 JD10A JJ04 JJ07 JK03 JK10A JN22A JN26A