

(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2013-536776

(P2013-536776A)

(43) 公表日 平成25年9月26日(2013.9.26)

(51) Int.Cl.

B32B 7/04

(2006.01)

F 1

B 32 B 7/04

テーマコード(参考)

4 F 1 O O

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2013-527330 (P2013-527330)
(86) (22) 出願日	平成23年9月2日(2011.9.2)
(85) 翻訳文提出日	平成25年3月1日(2013.3.1)
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/050278
(87) 國際公開番号	W02012/031168
(87) 國際公開日	平成24年3月8日(2012.3.8)
(31) 優先権主張番号	61/379,543
(32) 優先日	平成22年9月2日(2010.9.2)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133-3427, セントポール, ポストオフィス ボックス 33427, スリーエム センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100146466 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層耐食保護フィルム

(57) 【要約】

航空機の前端を雨食及び砂食から保護するために有用であり得る、多層ポリマーフィルムを提示する。典型的には、1層以上の第2の材料と交互に積層された2層以上の第1の材料を含み、第1及び第2の材料が異なる材料であり、第1及び第2の材料が第1及び第2のポリマーを含み、第1及び第2の材料が第1及び第2のショア硬度を有し、第1のショア硬度が第2のショア硬度よりも高くてその差が5 A、又はより典型的には10 Aを上回る、表面保護フィルムである。

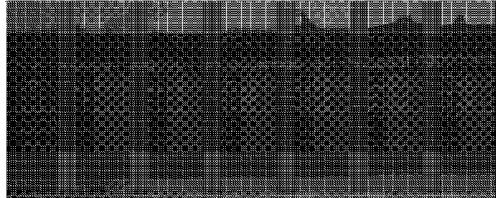


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1層以上の第2の材料と交互に積層された2層以上の第1の材料を含み、これら第1及び第2の材料が異なる材料であり、これら第1及び第2の材料が第1及び第2のポリマーを含み、これら第1及び第2の材料が第1及び第2のショア硬度を有し、前記第1のショア硬度が前記第2のショア硬度よりも高くてその差が5Aを上回る、表面保護フィルム。

【請求項 2】

隣接する第1及び第2の材料層が密着状態にある、請求項1に記載の表面保護フィルム。

【請求項 3】

隣接する第1及び第2の材料層が共有結合により結合される、請求項1又は2に記載の表面保護フィルム。

【請求項 4】

隣接する第1及び第2の材料層が、前記第1及び第2のポリマーの重合共有結合により結合される、請求項1又は2に記載の表面保護フィルム。

【請求項 5】

第1及び第2のポリマーが、単一のポリマー類に属する異なるポリマーである、請求項1～4のいずれか一項に記載の表面保護フィルム。

【請求項 6】

前記ポリマー類が、ポリウレタン類、ポリ尿素類、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリアクリル酸塩類、シリコーン類、及びポリオレフィン類からなる群から選択される、請求項5に記載の表面保護フィルム。

【請求項 7】

前記第1及び第2の材料が第1及び第2の充填剤を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の表面保護フィルム。

【請求項 8】

前記第1及び第2の充填剤が異なる充填剤である、請求項7に記載の表面保護フィルム。

【請求項 9】

前記第1及び第2の充填剤が同一の充填剤である、請求項7に記載の表面保護フィルム。

【請求項 10】

前記第1及び第2のポリマーが同一のポリマーである、請求項7に記載の表面保護フィルム。

【請求項 11】

前記第1及び第2のポリマーが同一のポリマーである、請求項8に記載の表面保護フィルム。

【請求項 12】

前記第1及び第2のポリマーが同一のポリマーであって、前記第1及び第2の材料が、含まれる充填剤の量において異なる、請求項9に記載の表面保護フィルム。

【請求項 13】

前記第1のショア硬度が前記第2のショア硬度より高くてその差が10Aを上回る、請求項1～12のいずれか一項に記載の表面保護フィルム。

【請求項 14】

前記第1及び第2の材料が、色相又は明度において異なる、請求項1～13のいずれか一項に記載の表面保護フィルム。

【請求項 15】

2層以上の前記第2の材料層と交互に積層された3層以上の前記第1の材料層を含む、請求項1～14のいずれか一項に記載の表面保護フィルム。

【請求項 16】

10

20

30

40

50

9層以上の前記第2の材料層と交互に積層された10層以上の前記第1の材料層を含む、請求項1～15のいずれか一項に記載の表面保護フィルム。

【請求項17】

接着剤層を更に含む、請求項1～16のいずれか一項に記載の表面保護フィルム。

【請求項18】

航空機の外表面に固着された、請求項1～17のいずれか一項に記載の表面保護フィルム。

【請求項19】

前記接着剤層によって航空機の外表面に固着された、請求項17に記載の表面保護フィルム。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、参照することによってその開示内容が全体として本明細書に組み込まれる、2010年9月2日に出願された米国特許仮出願第61/379543号の利益を主張するものである。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、航空機の前端を雨による侵食(雨食)及び砂による侵食(砂食)から保護するため有用であり得る、多層ポリマーフィルムに関する。

20

【背景技術】

【0003】

航空機の前端、例えば翼、ヘリコプターのローター、レドーム等は、飛行中に塵などの空中浮遊物の影響に起因する侵食にさらされる。航空機業界は、このような侵食に対する保護手段を追い求めてきた。

【0004】

次の参考文献は、このような技術に関連し得るものである。すなわち、国際特許出願第2008/157013号、フランス特許第2693477号、米国特許第5656364号、英国特許第2047188号、及びNaval Air Systems Command Report # AD-783 552「INVESTIGATION OF COMPOSITE COATING SYSTEMS FOR RAIN-EROSION PROTECTION」Olive G. Engel, et al., Florida Atlantic University, 1974である。

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

簡単には、本開示は、1層以上の第2の材料と交互に積層された2層以上の第1の材料を含み、第1及び第2の材料が異なる材料であり、第1及び第2の材料が第1及び第2のポリマーを含み、第1及び第2の材料が第1及び第2のショア硬度を有し、第1のショア硬度が第2のショア硬度よりも高くてその差が5A、又はより典型的には10Aを上回る、表面保護フィルムを提供する。典型的には、隣接する第1及び第2の材料層は密着状態にある。実施形態によつては、隣接する第1及び第2の材料層は共有結合によつて結合される。実施形態によつては、隣接する第1及び第2の材料層は、第1及び第2のポリマーの重合共有結合によつて結合される。実施形態によつては、表面保護フィルムは接着剤層を更に含む。

40

【0006】

2層以上の第2の材料層と交互に積層された2層以上の第1の材料層を含む実施形態もある。2層以上の第2の材料層と交互に積層された3層以上の第1の材料層を含む実施形態もある。3層以上の第2の材料層と交互に積層された3層以上の第1の材料層を含む実

50

施形態もある。3層以上の第2の材料層と交互に積層された4層以上の第1の材料層を含む実施形態もある。4層以上の第2の材料層と交互に積層された5層以上の第1の材料層を含む実施形態もある。9層以上の第2の材料層と交互に積層された10層以上の第1の材料層を含む実施形態もある。

【0007】

実施形態によっては、第1及び第2のポリマーは単一のポリマー類に属する異なるポリマーである。実施形態によっては、このようなポリマー類は、ポリウレタン類、ポリ尿素類、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリアクリル酸塩類、シリコーン類、及びポリオレフィン類からなる群から選択される。

【0008】

実施形態によっては、第1及び第2の材料は添加される充填剤の量又は性質において異なり、このような実施形態の中には、第1及び第2のポリマーが同一のポリマーであるものもある。

【0009】

実施形態によっては、第1及び第2の材料ポリマーが視覚的に異なることによって、第1の材料からなる上層の摩損が目視検査により検知され得る。このような実施形態の中には、第1及び第2の材料が色相において異なるものもある。このような実施形態の中には、第1及び第2の材料が明度において異なるものもある。

【0010】

本出願では、
隣接する材料層について使用される「密着」とは、隣接ポリマー材料層の共押出によって形成されるような接触を意味する。また、

「置換された」とは、化学種について、所望の生成物又はプロセスを阻害しない従来の置換基によって基、又は部分が置換されていることを意味し、置換基は、例えばアルキル、アルコキシ、アリール、フェニル、ハロ(F、Cl、Br、I)、シアノ、ニトロなどであり得る。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】以下の実施例1で説明するような、本開示によるフィルムの断面の写真(マイクログラフ)。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示は、1層以上の第2の材料と交互に積層された2層以上の第1の材料を含み、第1及び第2の材料が異なる材料であり、第1及び第2の材料が第1及び第2のポリマーを含み、第1及び第2の材料が第1及び第2のショア硬度を有し、第1のショア硬度が第2のショア硬度よりも高くてその差が5Aを上回る、表面保護フィルムを提供する。実施形態によっては、隣接する第1及び第2の材料層は密着状態にある。実施形態によっては、隣接する第1及び第2の材料層は、共有結合によって結合される。実施形態によっては、隣接する第1及び第2の材料層は、第1及び第2のポリマーの重合共有結合によって結合される。実施形態によっては、第1及び第2のポリマーは単一のポリマー類に属する異なるポリマーである。実施形態によっては、表面保護フィルムは航空機の外表面及び/又は翼の外表面上に付けられる。

【0013】

本開示は更に、本明細書に開示された表面保護フィルムを製作及び使用する方法を提供する。

【0014】

本開示による表面保護フィルムは、任意の好適な方法によって製作され得る。実施形態によっては、表面保護フィルムは第1及び第2の材料層のラミネート加工によって製作される。実施形態によっては、表面保護フィルムは第1及び第2の材料層の共押出によって製作される。実施形態によっては、表面保護フィルムは第1及び第2の材料層の反応性共

押出によって製作される。このような実施形態では、特に、押出成形中に第1及び第2の材料の一方又は両方の重合又は架橋が生じる場合、隣接する第1及び第2の材料層間に共有結合により結合される結果となることがある。このような実施形態では、特に、押出成形中に第1及び第2の材料の一方又は両方の重合又は架橋が生じる場合、隣接する第1及び第2の材料層間に重合共有結合により結合される結果となることもある。実施形態によつては、上述した方法の組み合わせ、例えば、第1及び第2の材料層の共押出によって製作されたフィルムのラミネート加工を含むこともある。実施形態によつては、表面保護フィルムの形成中に、第1及び第2の材料の一方又は両方の硬化を伴うこともある。実施形態によつては、表面保護フィルムの形成後に、第1及び第2の材料の一方又は両方の硬化を伴うこともある。

10

【0015】

本開示は、以下に番号を付して列記する実施形態を含むが、これらに限定されない。本開示の様々な修正及び変更は、本開示の範囲及び原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また、本開示は、上記で説明した例示的な実施形態に過度に限定して理解すべきではない。

【0016】

代表的実施形態には以下のものが含まれる。

【0017】

1. 1層以上の第2の材料と交互に積層された2層以上の第1の材料を含み、第1及び第2の材料が異なる材料であり、第1及び第2の材料が第1及び第2のポリマーを含み、第1及び第2の材料が第1及び第2のショア硬度を有し、第1のショア硬度が第2のショア硬度よりも高くてその差が5Aを上回る、表面保護フィルム。

20

【0018】

2. 隣接する第1及び第2の材料層が密着状態にある、実施形態1の表面保護フィルム。

【0019】

3. 隣接する第1及び第2の材料層が共有結合により結合される、実施形態1又は2の表面保護フィルム。

【0020】

4. 隣接する第1及び第2の材料層が、第1及び第2のポリマーの重合共有結合により結合される、実施形態1又は2の表面保護フィルム。

30

【0021】

5. 第1及び第2のポリマーが、単一のポリマー類に属する異なるポリマーである、実施形態1~4のいずれかの表面保護フィルム。

【0022】

6. ポリマー類が、ポリウレタン類、ポリ尿素類、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリアクリル酸塩類、シリコーン類、及びポリオレフィン類からなる群から選択される、実施形態5の表面保護フィルム。

【0023】

7. ポリマー類がポリウレタン類である、実施形態5の表面保護フィルム。

40

【0024】

8. ポリマー類がポリ尿素類である、実施形態5の表面保護フィルム。

【0025】

9. ポリマー類がポリアミド類である、実施形態5の表面保護フィルム。

【0026】

10. ポリマー類がポリエステル類である、実施形態5の表面保護フィルム。

【0027】

11. ポリマー類がポリアクリル酸塩類である、実施形態5の表面保護フィルム。

【0028】

12. ポリマー類がシリコーン類である、実施形態5の表面保護フィルム。

50

【0029】

13. ポリマー類がポリオレフィン類である、実施形態5の表面保護フィルム。

【0030】

14. 第1及び第2の材料が第1及び第2の充填剤を含む、実施形態1～13のいずれかの表面保護フィルム。

【0031】

15. 第1及び第2の充填剤が異なる充填剤である、実施形態14の表面保護フィルム

。

【0032】

16. 第1及び第2の充填剤が同一の充填剤である、実施形態14の表面保護フィルム

。

【0033】

17. 第1及び第2のポリマーが同一のポリマーである、実施形態14の表面保護フィルム。

【0034】

18. 第1及び第2のポリマーが同一のポリマーである、実施形態15の表面保護フィルム。

【0035】

19. 第1及び第2のポリマーが同一のポリマーであって、第1及び第2の材料が、含まれる充填剤の量において異なる、実施形態16の表面保護フィルム。

【0036】

20. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が10Aを上回る、実施形態1～19のいずれかの表面保護フィルム。

【0037】

21. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が15Aを上回る、実施形態1～20のいずれかの表面保護フィルム。

【0038】

22. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が20Aを上回る、実施形態1～21のいずれかの表面保護フィルム。

【0039】

23. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が25Aを上回る、実施形態1～22のいずれかの表面保護フィルム。

【0040】

24. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が30Aを上回る、実施形態1～23のいずれかの表面保護フィルム。

【0041】

25. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が35Aを上回る、実施形態1～24のいずれかの表面保護フィルム。

【0042】

26. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が40Aを上回る、実施形態1～25のいずれかの表面保護フィルム。

【0043】

27. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が45Aを上回る、実施形態1～26のいずれかの表面保護フィルム。

【0044】

28. 第1のショア硬度が第2のショア硬度より高くてその差が50Aを上回る、実施形態1～27のいずれかの表面保護フィルム。

【0045】

29. 第1及び第2の材料が、色相において異なる、実施形態1～28のいずれかの表面保護フィルム。

10

20

30

40

50

【0046】

30. 第1及び第2の材料が、明度において異なる、実施形態1～29のいずれかの表面保護フィルム。

【0047】

31. 第1及び第2の材料が、日光の下で見たときの色相において可視的に異なる、実施形態1～30のいずれかの表面保護フィルム。

【0048】

32. 第1及び第2の材料が、日光の下で見たときの明度において可視的に異なる、実施形態1～31のいずれかの表面保護フィルム。

【0049】

33. 2層以上の第2の材料層と交互に積層された2層以上の第1の材料層を含む、実施形態1～32のいずれかの表面保護フィルム。

【0050】

34. 2層以上の第2の材料層と交互に積層された3層以上の第1の材料層を含む、実施形態1～33のいずれかの表面保護フィルム。

【0051】

35. 3層以上の第2の材料層と交互に積層された3層以上の第1の材料層を含む、実施形態1～34のいずれかの表面保護フィルム。

【0052】

36. 3層以上の第2の材料層と交互に積層された4層以上の第1の材料層を含む、実施形態1～35のいずれかの表面保護フィルム。

【0053】

37. 4層以上の第2の材料層と交互に積層された5層以上の第1の材料層を含む、実施形態1～36のいずれかの表面保護フィルム。

【0054】

38. 9層以上の第2の材料層と交互に積層された10層以上の第1の材料層を含む、実施形態1～37のいずれかの表面保護フィルム。

【0055】

39. 接着剤層を更に含む、実施形態1～38のいずれかの表面保護フィルム。

【0056】

40. 航空機の外表面に固着された、実施形態1～39のいずれかの表面保護フィルム。

。

【0057】

41. 接着剤層によって航空機の外表面に固着された、実施形態23の表面保護フィルム。

【0058】

42. 翼の外表面に固着された、実施形態1～41のいずれかの表面保護フィルム。

【0059】

43. 接着剤層によって翼の外表面に固着された、実施形態39の表面保護フィルム。

【0060】

44. 実施形態1～43のいずれかの表面保護フィルムを航空機の外表面に付着させる工程を含む、航空機の外表面を保護する方法。

【0061】

45. 実施形態1～44のいずれかの表面保護フィルムの単一層を航空機の外表面に付着させる工程を含む、航空機の外表面を保護する方法。

【0062】

46. 実施形態1～45のいずれかの表面保護フィルムを翼の外表面に付着させる工程を含む、翼の外表面を保護する方法。

【0063】

47. 実施形態1～46のいずれかの表面保護フィルムの単一層を翼の外表面に付着さ

10

20

30

40

50

せる工程を含む、翼の外表面を保護する方法。

【0064】

48. 実施形態1～47のいずれかの表面保護フィルムの単一層を翼の外表面に付着させる工程を含む、翼の外表面を保護する方法。

【0065】

本発明の目的及び利点を、以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において列挙される特定の材料及びその量、並びに他の諸条件及び詳細によって、本開示を不当に制限するものではないと解釈すべきである。

【実施例】

【0066】

特に記載のない限り、全ての試薬はSigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouriから得られるか又は入手可能であるが、既知の方法で合成してもよい。特に報告のない限り、全ての比は、重量パーセント基準である。

【0067】

下記の略号を用いて実施例を説明する。

【0068】

【表1】

° F :	華氏温度	20
°C :	摂氏温度	
ft/min :	フィート／分	
ft/sec :	フィート／秒	
m/min :	メートル／分	
m/sec :	メートル／秒	
lbs :	ポンド	
ミル:	10 ⁻³ インチ	
μm:	マイクロメートル	
mm:	ミリメートル	
cm:	センチメートル	
kPa:	キロパスカル	30
psi:	ポンド／平方インチ	
mg:	ミリグラム	

BDOは、Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusettsから得られる1,4-ブタンジオールを指す。

【0069】

CLPUは、Lubrizol Corporation, Wickliffe, Ohioから商品名「CLA-93A-V」で得られる、ショアA硬度90のカプロラクトン系熱可塑性ポリウレタンを指す。

【0070】

DBTDLは、Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, Pennsylvaniaから商品名「DABCO T-12」で得られるジブチルスズジラウレートを指す。

【0071】

GPUは、Americhem, Inc., Cuyahoga Falls, Ohioから得られる、Fed Std 595cによる色36173に一致する灰色に着色した、ポリウレタンを指す。

【0072】

50

I P D I は、 E v o n i k I n d u s t r i e s , E s s e n , G e r m a n y から商品名「 V E S T A N A T I P D I 」で得られるイソホロンジイソシアネートを指す。

【 0 0 7 3 】

P E P U は、 L u b r i z o l C o r p o r a t i o n から商品名「 E S T A N E M V T 7 5 A T 3 」で得られる、ショアA硬度75のポリエーテル系熱可塑性ポリウレタンを指す。

【 0 0 7 4 】

P T M E G は、 I n v i s t a S . a r . L . , W i c h i t a , K a n s a s から商品名「 T E R A T H A N E 1 0 0 0 」で得られる、平気分子量1,000のポリテトラメチレンエーテルグリコールを指す。 10

【 0 0 7 5 】

T E P S は、 S i g m a - A l d r i c h C o m p a n y , S t . L o u i s , M i s s o u r i から得られるn-トリエトキシプロピルシランを指す。

【 0 0 7 6 】

T E S P I は、 S i g m a - A l d r i c h C o m p a n y から得られる3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネートを指す。

【 0 0 7 7 】

T X 1 0 6 9 3 は、 N a l c o C o m p a n y , N a p e r v i l l e , I l l i n o i s から商品名「 T X 1 0 6 9 3 」で得られる、水性の90nmシリカゾルを指す。 20

【 0 0 7 8 】

試験方法：

雨食シミュレーター：

引用によりその全体が本明細書に組み込まれる、米国特許第7,596,986号(Danielsら)に記載されるような、液滴による影響を測定するための試験装置を、次のように組み立てた。0.177口径のエアガン(モデル名「D R O Z D A I R G U N」、European American Armory Corporation, Cocoa, Floridaより)に、4.5mmのポリビニル銃身を取り付けた。発射速度は圧縮窒素ガスの供給により制御した。直径3インチ(7.6cm)の円形試験試料をグレード304ステンレス鋼プレートに、接着剤転写テープ(商品名「ADHESIVE TRANSFER TAPE 965」、3M Companyより)を用いて付着させた。次いでこのプレートを垂直方向に貼り付け、厚さ約0.06インチ(0.16cm)の試料上に水流を連続して流した。この試験試料に、直径4.5mmのグレード2アセテートペレット(Engineering Laboratories, Inc., Oakland, New Jerseyより)を発射した。その際の発射速度を、「CED MILLENIUM CHRONOGRAPH」モデル(Competitive Edge Dynamics, LLC, Orefield, Pennsylvaniaより)を用いて測定した。試験試料が機能しなくなるまで、すなわち保護フィルムに亀裂が入って下の基材が露出するまでに発射されたペレットの数を記録した。 30

【 0 0 7 9 】

砂侵食試験：

3×2.67インチ(7.62×6.78cm)の比較試料Cと実施例2の試料とを、3M Companyから商品名「965 Adhesive Transfer Film」で得られる接着剤転写フィルムに貼り合わせ、3×2.67インチ(7.62×6.78cm)のアルミニウムパネルに貼り付けた。初期質量を記録した後、各パネルを、サンドブラストガン(モデル番号「SBC 420」、Atlas Handling Systems, LLCより)に対して3インチ(7.62cm)及び30度の角度に設定したアルミニウムプレートに取り付けた。この試験試料に、Grainger, Lake Forest, Illinoisから商品名「46 GRIT BLAST MEDIA」で得られる酸化アルミニウム2kgを、圧力70psi(482.6kPa)で約2分間発射した後、パネルを取り外して再秤量した。 40
50

【0080】

(実施例1)

P E P U (ショアA硬度75)とC L P U (ショアA硬度90)とを共押出することにより、以下のような29層フィルムを形成した。P E P Uを365°F(185)、101bs/hr(4.54kg/hr)の速度で1と1/4インチ(3.18cm)の単軸スクリュー押出機(「KILLION KTS-125」モデル、Davis-Standard, LLC, Pawcatuck, Connecticutより)に供給した。C L P UとG P Uとを、365°F(185)に設定した25mmの2軸スクリュー押出機(「BERSTORFF ZE25」モデル、KraussMaffei Corp., Florence, Kentuckyより)に、それぞれ9.41bs/hr(4.26kg/hr)及び0.61bs/hr(0.27kg/hr)の速度で供給した。このようにして両方のポリウレタンを、365°F(185)、101bs/hr(4.54kg/hr)の速度で2成分多層押出ダイス内に供給した。押出フィルムを冷却した3ロールスタックに9ft/min(m/min)のライン速度で投入し、シリコーン被覆紙ライナーとともに巻き取った。結果として、94%C L P U / 6%G P U層とP E P U層とが交互に重なり、C L P U層を最外層とする、厚さ14mil(355.6μm)、幅7インチ(17.78cm)の29層フィルムが得られた。このフィルムの断面の写真を図1に示す。

【0081】

比較例A

1と1/4インチ(3.18cm)の単軸スクリュー押出機(「KILLION KTS-125」モデル、Davis-Standard, LLC, Pawcatuck, Connecticutより)及び25mm 2軸スクリュー押出機(「BERSTORFF ZE25」モデル、KraussMaffei Corp., Florence, Kentuckyより)を用いてC L P Uを共押出することにより、29層フィルムを形成した。押出機は両方とも365°F(185)に設定し、それぞれからポリウレタンを101b/hr(4.54kg/hr)で2成分多層押出ダイスに供給した。押出フィルムを冷却した3ロールスタックに9ft/min(m/min)のライン速度で投入し、シリコーン被覆紙ライナーとともに巻き取った。結果として、厚さ14mil(355.6μm)、幅7インチ(17.78cm)のフィルムが得られた。実施例1のフィルムとは対照的に、比較例Aのフィルムは単一のポリマー、C L P Uから構成された。

【0082】

比較例A及び実施例1のフィルムを、5発/秒、圧力90psi(620.5kPa)で雨食シミュレーターにかけた。測定されたペレット速度は平均485ft/sec(147.8m/sec)であった。結果を表1に示す。

【0083】

【表2】

表1

試料	機能停止までの平均発射回数
比較例A	28
実施例1	53

このように、実施例1のフィルムの雨食耐性が優れていることが示された。

【0084】

比較例B～C

シリカ・シラン分散液：

80グラムのP T M E Gを35グラムの乾燥酢酸エチルに70°F(21.1)で溶

10

20

30

40

50

解し、ここに9.9グラムのT E S P Iをゆっくりと加えた。次いで、D B T D Lを4滴加え、温度を40℃未満に保って混合物を16時間攪拌し続けた。次いで、65℃の油浴内に配置したB u c h iロータリーエバポレーターを使用して真空蒸留することにより、残留酢酸エチルを除去した。ポリマーの分子量は2250であることが分かった。次いで、このポリマー57.1グラムを1-メトキシ-2-プロパノール1,500グラム及びT E P S 1.75グラムと混合することによって、プレミックスを調製した。

【0085】

三つ口フラスコに750グラムのT X 1 0 6 9 3を加え、プレミックスを10分間かけてゆっくり加えて、この混合物を90~95℃に20時間保った。混合物を冷却後、アルミニウム箔皿内に注ぎ、70°F(21.1℃)で48時間乾燥した。結果として得られた白色シリカ-シラン粉末のシリカ含有率は、85.5重量%と判明した。
10

【0086】

この乾燥粉末290グラムを、出力75%に設定した高速せん断ミキサー(「L 4 R」モデル、S i l v e r s o n M a c h i n e s , I n c . , E a s t L o n g m e a d o w , M a s s a c h u s e t t sより入手)を使用して、重量比50:50のアセトン:テトラヒドロフラン混合物1,000グラム中に70°F(21.1℃)で90秒間分散させた。これを10分間静置した後、S p e c t r u m L a b o r a t o r i e s , I n c . , R a n c h o D o m e n g u e z , C a l i f o r n i aから商品名「S P E C T R A M E S H 1 0 0 μ m W O V E N F I L T E R」で得られる100μmナイロンメッシュを通して分散液を濾過した。分散液のシリカ-シラン含有率が測定され、23.5重量%であることが分かった。
20

【0087】

このシリカ-シラン分散液1,000グラムを340グラムのP T M E Gと混合した後、B u c h iロータリーエバポレーター内において65℃で約90分間、次いで120℃で30分間、揮散させた。シリカ及びシリカ-シラン濃縮物はそれぞれ39.0及び45.6重量%であることが分かった。

【0088】

ポリウレタンフィルム：
本発明のポリウレタンフィルムの実施例と比較フィルムとを、表2に列記した組成に従って、以下のように調製した。シリカ-シラン分散液及びB D Oを50mLポリエチレンビーカー内で混合した後、真空炉内において70℃、0.97気圧(98.3kPa)で3時間乾燥し、水を全て除去した。I P D Iを加えた後、D B T D Lを加え、均質になるまで混合した後、厚さ3mil(7.26μm)の2枚のポリエチレン剥離ライナー間に、12mil(304.8μm)の厚さに流しこみ、70℃で2時間硬化させた。結果として得られたポリウレタンフィルムからポリエチレンライナーを除去し、シリコーン被覆紙ライナーを貼付した。加熱プレス機(モデル番号「50-2424-2TM」、W a b a s h M e t a l P r o d u c t s , I n c . , W a b a s h , I n d i a n aより)内において120℃で、比較例Bの硬質フィルムを22mil(558.8μm)まで再プレスし、比較例Cの軟質フィルムを8mil(203.2μm)まで再プレスした。
30

【0089】

【表3】

表2

試料	シリカ-シラン分散液	B D O	I P D I	D B T D L
比較例B	40.0	0.40	6.56	0.23
比較例C	10.0	2.00	6.79	0.09

硬質及び軟質フィルムである比較例B及び比較例Cを 1×1 インチ(2.54×2.54 cm)の正方形に切り分けた。その後、2枚のシリコーン紙ライナー間に各比較例の6片ずつを、比較例Bを最上層にして交互に積層し、12層の複合体を形成した。この積層体を120度で40 mil(1.016 mm)の厚さに再プレスし、硬質層及び軟質層が交互に重なるフィルムを形成して、実施例2とした。

【0090】

比較例B及びC並びに実施例2を、4発/秒、圧力60 psi(413.7 kPa)、平均速度343 ft/sec(104.6 m/sec)として雨食シミュレーターにかけた。比較例B及びC並びに実施例2を砂食試験にかけた。結果を、それぞれ表3及び4に列記する。

10

【0091】

【表4】

表3

試料	機能停止までの平均発射回数
比較例B	30
比較例C	>300
実施例2	>350

20

【0092】

【表5】

表4

試料	侵食された累積質量(mg)
比較例B	6.8
比較例C	127.7
実施例2	6.4

30

実施例2のフィルムが両試験において高い性能を示し、雨食耐性と砂食耐性とを兼ね備えていることが容易に見て取れる。

【0093】

本開示の様々な修正及び変更は、本開示の範囲及び原理から逸脱することなく当業者には明白であり、また、本開示は、本明細書に記載した例示的な実施形態に不当に制限されるものではないと理解すべきである。

【図1】

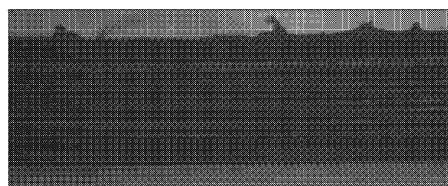


FIG. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/050278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B32B27/00 B32B27/08 B05D7/00 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) B32B B05D B41M C09D C09J C23C
--

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 practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 965 256 A (BARRERA DENISE A [US]) 12 October 1999 (1999-10-12) abstract claims 13,14,15 column 3, line 19 - line 23 claims 6,10 column 1, lines 4-10 column 4, lines 49-55 claims 1-21 column 6, line 60 column 12, lines 44-47 column 4, line 36 - column 15, line 30 ----- -/-	1-19

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.
--

<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report
--

7 November 2011

29/11/2011

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

Hammond, Andrew

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/050278

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 359 532 A2 (MINNESOTA MINING & MFG [US]) 21 March 1990 (1990-03-21) figure 1 page 3, lines 40-47 page 2, line 61 - page 3, line 15 page 8, line 1 - page 9, line 17 -----	1,2,5-9, 13-15,17
X	RU 2 235 645 C1 (KABLOV ET AL) 10 September 2004 (2004-09-10) EPDOC & WPI abstracts -----	1,2,5,6, 14,17-19
A	JP 2000 191993 A (MINNESOTA MINING & MFG) 11 July 2000 (2000-07-11) EPDOC & WPI abstracts -----	1-19
A	GB 2 047 188 A (DUNLOP LTD) 26 November 1980 (1980-11-26) abstract claims 1-19 -----	1-19
A	JP 3 019352 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 28 January 1991 (1991-01-28) EPDOC & WPI abstracts -----	1-19
1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2011/050278

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 5965256	A	12-10-1999		AU 9693798 A CA 2306390 A1 DE 69805535 D1 DE 69805535 T2 EP 1025176 A1 JP 4768120 B2 JP 2001520127 A WO 9919414 A1		03-05-1999 22-04-1999 27-06-2002 09-01-2003 09-08-2000 07-09-2011 30-10-2001 22-04-1999
EP 0359532	A2	21-03-1990		AU 619584 B2 AU 4091789 A CA 1339541 C DE 68924575 D1 DE 68924575 T2 JP 2131940 A ZA 8907031 A		30-01-1992 22-03-1990 18-11-1997 23-11-1995 20-06-1996 21-05-1990 29-05-1991
RU 2235645	C1	10-09-2004		NONE		
JP 2000191993	A	11-07-2000		NONE		
GB 2047188	A	26-11-1980		NONE		
JP 3019352	A	28-01-1991		NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ライアン イー・マークス

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 ジェイ エム・ジェネン

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 ダニエル イー・マイヤー

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 ウイリアム ジェイ・シュルツ

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

(72)発明者 ウエンディ エル・トンプソン

アメリカ合衆国,ミネソタ 55133-3427,セントポール,ポストオフィスボックス 33427,スリーエムセンター

F ターム(参考) 4F100 AK03 AK25 AK36 AK41 AK46 AK51 AK52 BA08 BA26 CA23

CB00 GB31 JK12