(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2004-530015
(P2004-530015A)
(43)公表日　平成16年9月30日(2004.9.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C09J 7/02	C09J 7/02	Z	4F100
B32B 27/28	B32B 27/28		4J004
C09J 11/00	C09J 11/00		4J040
C09J 201/00	C09J 201/00		

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 48 頁）

(21)出願番号　特願2002-583525(P2002-583525)
(86)(22)出願日　平成14年4月25日(2002.4.25)
(85)翻訳文提出日　平成15年10月27日(2003.10.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2002/013291
(87)国際公開番号　WO2002/086005
(87)国際公開日　平成14年10月31日(2002.10.31)
(31)優先権主張番号　60/286,464
(32)優先日　平成13年4月25日(2001.4.25)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　10/132,000
(32)優先日　平成14年4月24日(2002.4.24)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　503260826
スキャパ・ノース・アメリカ
ＳＣＡＰＡ　ＮＯＲＴＨ　ＡＭＥＲＩＣＡ
アメリカ合衆国、コネチカット　０６０９５、ウインザー、グレイト・ポンド・ドライブ　１１１
(74)代理人　100078662
弁理士　津国　肇
(74)代理人　100075225
弁理士　篠田　文雄
(74)代理人　100113653
弁理士　束田　幸四郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】温度耐性保護テープ製造の組成物と方法

(57)【要約】
テープ基材にハロゲンフリーの架橋した重合体樹脂と、そこに付着した接着剤を利用した、温度耐性保護テープを製造するための組成物。および、溶媒を使用しないワンステップカレンダー処理を利用した製造方法。このようなテープは、連続して高熱にさらされる用途に特に適している。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
上下両表面区域を備え、基材組成物が架橋したエチレン重合体を含む基材組成物層と、
基材組成物層の下部表面区域に付着する接着剤組成物層と、を含む単一の厚みを持つ温度耐性テープ。
【請求項２】
架橋したエチレン重合体が、ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンを含む群から選択される少なくとも１つである、請求項１記載のテープ。
【請求項３】
基材組成物が、エチレン酢酸ビニル、エチレンメチルアクリレート、エチレン酢酸ブチル、エチレンエチルアクリレート、エチレンアクリルエラストマーおよびエチレンアクリル酸を含む群から選択される少なくとも１つの共重合体をさらに含む、請求項１記載のテープ。
【請求項４】
基材組成物が、天然または合成ポリイソプレン、エチレンプロピレンゴム、ジエンターポリマー、ブチルゴムおよびスチレンブタジエンを含む群から選択される少なくとも１つのエラストマーをさらに含む、請求項１記載のテープ。
【請求項５】
架橋したエチレン重合体がシライングラフトによって架橋されている、請求項１記載のテープ。
【請求項６】
基材層組成物が約０．２から約３．０重量％のシランをさらに含む、請求項１記載のテープ。
【請求項７】
基材層組成物が約０．２から約１．８重量％のシランをさらに含む、請求項１記載のテープ。
【請求項８】
基材層組成物が、加工助剤、熱安定剤、酸化防止剤、触媒、顔料、難燃剤および充填材を含む群から選択される少なくとも１つの添加剤をさらに含む、請求項１のテープ。
【請求項９】
接着剤組成物層が感圧接着剤または半感圧接着剤を含む、請求項１記載のテープ。
【請求項１０】
接着剤組成物が架橋されている、請求項９記載のテープ。
【請求項１１】
接着剤組成物層が、ブチルゴム、天然ゴム、エチレンプロピレンゴム、ポリイソプレン、スチレンイソプレンスチレン、スチレンブチルスチレンまたはスチレンエチレンブチルスチレンを含む群から選択されたもののうち少なくとも１つを含む、請求項９記載のテープ。
【請求項１２】
請求項１記載の接着剤層が、粘着付与樹脂、可塑剤、加硫剤、安定剤、難燃剤、殺菌剤、充填材、触媒および顔料を含む群から選択される添加剤をさらに含む、請求項９記載のテープ。
【請求項１３】
接着剤組成物層および基材組成物層がハロゲンフリーである、請求項１記載の温度耐性テープ。
【請求項１４】
上下両表面区域を持ち、基材組成物がシラン架橋した低密度ポリエチレン重合体を含む基材組成物層と、
基材組成物層の下部表面区域に付着し、接着剤組成物が感圧接着剤または半感圧接着剤を

含む接着剤組成物層と、を含む単一の厚みを持つ温度耐性テープ。
【請求項１５】
基材組成物層が、約５０から約１００重量％のシラン架橋した低密度ポリエチレン重合体を含む、請求項１４記載の温度耐性テープ。
【請求項１６】
基材組成物層が、約８５から約９０重量％のシラン架橋した低密度ポリエチレン重合体を含む、請求項１４記載の温度耐性テープ。
【請求項１７】
接着剤組成物が架橋されている、請求項１４記載のテープ。
【請求項１８】
基材組成物層および接着剤組成物層が実質的にハロゲンフリーである、請求項１４記載の温度耐性テープ。
【請求項１９】
上下両表面区域を持ち、基材組成物が少なくとも約８５から約９０重量％の、架橋した低密度ポリエチレン重合体を含む基材組成物層と、
基材組成物層の下部表面区域に付着し、接着剤組成物が架橋結合感圧接着剤を含む接着剤組成物層とを含み、
基材組成物層と接着剤組成物層とが実質的にハロゲンフリーであることを特徴とする単一の厚みを持つ温度耐性テープ。
【請求項２０】
上下両表面区域を持ち、基材組成物が架橋可能なエチレン重合体を含む基材組成物層と、基材組成物層の下部表面区域に付着し、接着剤組成物が感圧接着剤または半感圧接着剤を含み、架橋可能なエチレン重合体を硬化させる触媒をさらに有する接着剤組成物層と、を含む単一の厚みを持つ温度耐性テープ。
【請求項２１】
約１２５℃を越える温度において構造的および化学的完全性を維持する、請求項１、１４、１９または２０記載の温度耐性テープ。
【請求項２２】
氷点下約４０℃から約１８０℃の温度範囲にわたって構造的および化学的完全性を維持する、請求項１、１４、１９または２０記載の温度耐性テープ。
【請求項２３】
表面区域を持つ基質と、その基質表面に付着した請求項１、１４、１９または２０記載の温度耐性テープとを含む製造品。
【請求項２４】
温度耐性保護テープの製造方法であって、
ａ．　架橋可能なエチレンを基にした重合体樹脂および触媒を含有する基材組成物を、選択された温度にある上部ロールと選択された温度にある中央ロールの間を通して、第一カレンダーニップへ選択された温度にて押し出し成形する工程と、
ｂ．　選択された温度にある中央ロール上で基材組成物層を形成する工程と、
ｃ．　選択された温度にある接着剤組成物を、選択された温度にある中央ロールと選択された温度にある下部ロールの間を通して、第二カレンダーニップへ選択された温度で押し出し成形する工程と、
ｄ．　基材組成物層および接着剤組成物層を含むテープを形成する工程と、
ｅ．　架橋可能なエチレンを基にした重合体樹脂を反応させて基材組成物内に架橋を形成する工程と、
を含む方法。
【請求項２５】
温度耐性保護テープの製造方法であって、
ａ．　架橋結可能なエチレンを基にした重合体樹脂を含有する基材組成物を、選択された温度にある上部ロールと選択された温度にある中央ロールの間を通して、第一のカレンダ

ーニップへ選択された温度にて押し出し成形する工程と、
ｂ．　選択された温度にある中央ロール上で基材組成物層を形成する工程と、
ｃ．　架橋させるための触媒を含む接着剤組成物を、選択された温度にある中央ロールと選択された温度にある下部ロールの間を通して、第二カレンダーニップへ選択された温度で押し出し成形する工程と、
ｄ．　基材組成物層および接着剤組成物層を含むテープを形成する工程と、
ｅ．　架橋可能なエチレンを基にした重合体樹脂を反応させて基材組成物内に架橋を形成する工程と、
を含む方法。
【請求項２６】
周囲の水分が架橋可能な樹脂の反応物質として作用する、請求項２４または２５記載の方法。
【請求項２７】
架橋結合しているエチレンを基にした重合体樹脂がシラン架橋した低密度ポリエチレンである、請求項２４または２５記載の方法。
【請求項２８】
温度耐性保護テープの製造方法であって、
ａ．　架橋可能な重合体樹脂を含む基材層材料を入手する工程と、
ｂ．　接着剤が架橋可能な重合体樹脂と反応する触媒を有する接着剤層材料を基材層材料に塗布する工程と、
ｃ．　架橋可能な重合体樹脂を反応させて基材層材料内に架橋を形成する工程と、
を含む方法。
【請求項２９】
温度耐性保護テープの製造方法であって、
ａ．　架橋可能な重合体樹脂を含む基材層材料を入手する工程と、
ｂ．　接着剤層材料を基材層材料に塗布する工程と、
ｃ．　架橋可能な重合体樹脂を反応させて基材層材料内に架橋を形成する工程と、
を含む方法。
【請求項３０】
架橋可能なエチレンを基にした重合体樹脂がシラン架橋可能な低密度ポリエチレンである、請求項２８または２９記載の方法。
【請求項３１】
周囲の水分が架橋可能な樹脂の反応物質として作用する、請求項２８または２９記載の方法。
【請求項３２】
製造方法が実質的にハロゲンフリーである、請求項２８または２９記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
１．発明の分野
本発明は、一般に温度耐性保護テープ製造のための組成物および方法に関する。より具体的には、本発明は、独特の架橋結合をしたエチレンを基にする重合体樹脂基材部と、それに付着した接着剤とを利用する、新規なテープに関する。このようなテープは、テープが連続して高熱にさらされる用途に特に適している。また、このようなテープは、エチレンを基にした重合体の固有の性質により、低温での用途にも適している。
【０００２】
２．一般的な背景技術と最新技術
テープ製品は、費用効率の高い保護被覆を必要とする用途に広く利用されている。用途には、ワイヤハーネス（例：自動車や電子部品）およびパイプライン保護を含むが、これらに限定されない。しかし、保護被覆が求められる一方で、保護が必要ないくつかの用途で

は、好ましくは、高温耐性（例：１２５℃以上での連続運転温度に耐え得るもの）と低温耐性（例：氷点下４０℃前後での連続運転温度に耐え得るもの）とを備えたテープが使用されるであろう。このような温度耐性がなければ、テープの構成成分は、溶解や割れなどによってその目的とする機能を失う。

【０００３】

従来のいくつかのテープ製品の中には、ポリオレフィン基材を利用しているものがある。しかし、ポリエチレン（ＰＥ）基材を用いた製品は、概して低温耐性は十分であるものの、高温耐性を有することは証明されていない。ポリプロピレン（ＰＰ）など、その他のポリオレフィン類は、高温耐性を備えているものの、これらの重合体は、産業利用においてテープがさらされるその他の過酷な条件に対する耐性が低く、それによって問題が生ずることが多い。こうした例には、比較的乏しい低温性能（脆性）や、屈曲した場合の応力白化がある。

【０００４】

用途の１つに、パイプライン業界で使用されてきたＰＰテープがある。同業界は、より高圧のガス、またはより高温のオイルの使用によって達成される処理量増加の必要性から、パイプラインおよびそのコーティングの使用温度を高めたという歴史がある。この議論については、米国特許番号６，０３３，７７６を参照されたい（Scapa Tapesに付与、その全体を参照として本明細書に含める）。同業界において現在まで利用されてきたテープの一例には、接着剤でコーティングされたポリプロピレン（ＰＰ）フィルムのPolyken（登録商標）（Tyco Intl.，の事業部門、マサチューセッツ州ノースウッド、商品番号１６３６）がある。ここでは、ポリエチレン（ＰＥ）よりも高温耐性に優れているため、ＰＰを使用している。この製品は高温でも機能性を維持するが、理想的ではなく費用効率も悪い。まずＰＰを購入し、ロール上に接着剤を、大量の廃棄物を伴うストップ・アンド・ゴー方式でコーティングしなければならない。ＰＰはごく微量でもＰＥに対する（ゲルを発生させる）処理阻害物質として作用するため、テープ製品の製造者は、自社フィルムを既存のＰＥ押し出し装置で押し出すことには消極的である。同様に、（購入した）加工済みのＰＰを基にしたフィルムは、自動車用のテープ用途に利用が可能であるが、この用途においても上記と同様の欠点が存在する。

【０００５】

他の従来型テープ製品では、ポリレフィンに代えて、テープ基材にポリ塩化ビニル（ＰＶＣ）を使用している。ＰＶＣテープは自動車業界で広く利用されているが、用途は基本的に８５℃から１０５℃に定められている。そのため、一般に、ＰＶＣはＰＥに対していかなる重要な熱的優位性も持たない。さらに、ＰＶＣは物理的変質に非常に影響を受けやすい。また、本来ＰＶＣは硬質であるが、テープ製品に必要とされる柔軟性と適合性を得るために可塑化が行われる。可塑剤の拡散が時間の経過とともに起こり、フィルム基材の応力割れの加速と接着剤の軟化を生じる。加えて、ＰＶＣテープは最低限度の化学的安定性を持つに過ぎないことから、パイプライン保護用途では既に使用されていない。最後に、ＰＶＣは、焼却処理により分解され、環境に対して危険な化合物を放出するハロゲンを含有している。ワイヤのリサイクルを目的としたハーネスの焼却によって、許容量を超える有毒な腐食性煙霧が排出されることから、現在、自動車業界が積極的に取り組んでいるリサイクルプログラムは、ＰＶＣコーティングされたパーツでは容易に達成されない。

【０００６】

米国特許番号５，４０７，７２６（マサチューセッツ州マンスフィールドのKendall Comp.,に付与、その全体を参照として本明細書に含める）に従った従来型のテープの１つは、製品に高温耐性を提供することを試みるものだが、その実現にはハロゲン化（塩素化ポリエチレン）された基材を用いている。このため、この製品も同様に、温度耐性とリサイクル性の両方の解決を求めるエンドユーザーに魅力がない。

【０００７】

米国特許仮出願番号６０／１７９，９６４（Scapa Group PLCに付与、その全体を参照として本明細書に含める）は、ワンステップカレンダー処理したハロゲンフリーの共重合体

テープを開示している。基材は、ＰＥおよびＥＭＡ（エチレンメチルアクリレート）の混合物質からなり、結果として柔軟で適合性のある「ビニル状」の製品となっている。これは低コストで、物理的および化学的変質（例：自動車の流動体、磨耗、およびパンクによる変質）に強く、優れた低温耐性も備えている。従って、ＰＶＣに見られるハロゲンを使用することなく、ハーネス製品用途用の可塑化ＰＶＣテープと同様の長所が得られる。こうした利点は、上記のリサイクルプログラムに最適である。また、本質的にフォギング性（fogging）が低い（対照的に可塑化ビニルは一般に低くない）ため、これは自動車の内装への応用にもより適している。しかし、上記ように、このハロゲンフリーテープとＰＶＣテープはいずれも、１０５℃を超える、その他の工業目的で必要とされる十分な高温耐性を備えていない。

【０００８】

同様に、ＰＣＴ出願番号ＷＯ０７１６３４Ａ１（Tyco Intl.，に付与、その全体を参照として本明細書に含める）は、フォギング性の低いハロゲンフリーテープを提供している。また、米国特許番号６，２００，６７７（Scapa Group PLC）は、ハロゲンフリーテープを開示している。しかしいずれの場合も、他の工業目的で必要とされる十分な高温耐性を備えていない。

【０００９】

このため、高温耐性を備え、環境に優しい製造とリサイクルが可能な（ハロゲンフリーなどの）フィルム状テープの必要性が生ずる。さらにテープは、１）負荷変形の低減（高温時にもっとも明白）、２）耐磨耗性や環境応力割れ抵抗（ＥＳＣＲ）の向上などを含む物理的な耐久性の強化、３）化学的耐性および溶剤耐性の向上、および４）製造上の簡便さとコスト効率の改善を含むが、これに限定されない構造的ならびに機能的な完全性を維持することによって、自動車およびパイプライン業界における同様およびより広範な目的を果たすための、さらなる恩恵をもたらす。

【００１０】

発明の概要

本発明は、新規なテープ基材組成物と、単純かつ経済的であることに加えて、高温耐性があり本質的にハロゲンフリーであるテープ製品の製造方法とを提供する。

【００１１】

本発明によると、主として架橋したエチレンを基にした重合体樹脂を含むテープ基材組成物が提供される。より具体的には、ポリマー鎖上でシライングラフトされた部分の反応を介して架橋が達成されることが好ましい。

【００１２】

加えて、一部の実施例における基材組成物は、加工助剤、熱安定剤、酸化防止剤、触媒、顔料、難燃剤および充填材などの添加剤をさらに含むことができる。

【００１３】

本発明はまた、例えば、接着剤組成物でコーティングしている間に、基材組成物が同時に所要の厚みに形成され架橋される、ワンパスカレンダー処理を使用したテープの製造方法も提供する。さらに、電子ビーム（照射）のような架橋の代替方法が完全に回避できる。従って、経済性（高資本コスト）および安全性に関わる照射の弊害も回避できる。このワンパス処理はさらに、予備成形したフィルムの溶媒コーティングなどの従来方法に比べ、より経済的でかつ環境に優しい無溶媒接着剤の適用という利点も持つ。

【００１４】

本発明の他の目的、特徴、および利点は、下記の好適な実施例および添付する図面の詳細な説明を考慮して明らかになるであろう。

【００１５】

好適実施態様の詳細な説明

以下の好ましい実施例の記述は、本発明の一部をなし、かつ、本発明を実施できる具体的な実施例を例示する目的で示された添付する図面について説明している。他の実施例を利用することは可能であり、本発明の範囲を逸脱することなしに構造的および機能的な変更

が可能であることが理解されるべきである。

【００１６】

テープ基材組成物

本発明の１つの実施例では、架橋したエチレンを基にした重合体樹脂を含むテープ基材組成物が提供される。こうした材料の架橋によって、本明細書に述べるテープ基材組成物の高度な耐熱性が達成され、これらの組成物が高温での応用に非常に適したものとなる。架橋した樹脂フィルムの例では、本発明の方法および処方に従うことで温度および変形に対する耐性の向上が実証された。

【００１７】

使用する重合体樹脂は、最終製品の用途に応じた各種の性質を達成するために選択されなければならない。本発明において有用な重合体樹脂の形態の１つは、シラングラフトしたＬＤＰＥ（低密度ポリエチレン）樹脂である。これらは市販されており、適切な触媒との併用に適している。本発明に有用であることが判明したこれら２つの「システム」の例には、ＬＤＰＥおよびＣＭ４９７触媒マスターバッチ（英国ケント州グレーブゼンド、AEI Compounds Limited製）にグラフトしたProcess Plus SX522A（密度＝０．９２、メルトインデックス＝１．４）、ならびに、LDPEおよびPexidan A/T CAT-003触媒マスターバッチ（ウィスコンシン州シボイガン、Padanaplast USA Inc.製）にグラフトしたPexidan X/T A3001（密度＝０．９２、メルトインデックス＝１．６）を含むが、これらに限定されない。こられの触媒は、非反応性ＰＥキャリアで提供されるジブチルスズジラウレートなどの有機スズ化合物を基にしたマスターバッチであり、本発明の使用に好ましい。

【００１８】

あるいはまた、様々な等級および混合体のエチレンを基にした樹脂を、シランでグラフトさせ、テープ基材組成物用に利用可能な、特別に調合した化合物であることができる。本発明に有用であるそうした単独または組み合わされた樹脂の例には、ポリエチレン（カナダ、アルバータ州カルガリー、Nova Chemicals製）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ；Novapol（登録商標）LE-0220-A、密度＝０．９２、メルトインデックス＝２．５、Nova Chemicals製）、線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ；Sclair（登録商標）11L1、密度＝０．９２、メルトインデックス＝０．７、Nova Chemicals製）、および高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ；Novapol（登録商標）HF-Y450-A、密度＝０．９４９、メルトインデックス＝０．４、Nova Chemicals製）を含むが、これらに限定されない。

【００１９】

さらに、テープ基材組成物に使用可能な共重合体には、エチレン酢酸ビニル（ＥＶＡ）、エチレンメチルアクリレート（ＥＭＡ）、エチレン酢酸ブチル（ＥＢＡ）、エチレンエチルアクリレート（ＥＥＡ）、エチレンアクリルエラストマーおよびエチレンアクリル酸（ＥＡＡ）が含まれるが、これらに限定されない。この共重合体のグループの中でも、ＥＭＡ、特にChevron（商標） SP-2205（テネシー州キングスポート、Eastman Chemicals Co.,製）またはOptema（商標） TC-110（テキサス州ヒューストン、Exxon Chemical Company製）が最も好ましい。また、対象となるメタロセン触媒技術を基にした多様な等級のエチレンエラストマーには、Engage（登録商標）8585（デラウェア州ウィルミントン、DuPont Dow Elastomers Company製）が含まれるが、これに限定されない。また、共重合体をエラストマーに置き換えることも可能である。適当なエラストマーには、天然ゴム（ＮＲ）、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＲ）、ジエンターポリマー（ＥＰＤＭ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、およびスチレンブタジエンスチレン（ＳＢＳ）が含まれる。

【００２０】

場合により、温度耐性保護テープ製品の製造時に、結合した樹脂をエチレン重合体、共重合体およびエラストマーと混合（希釈）してもよい。グラフトしたＬＰＤＥと混和可能な、またはグラフトしたＬＰＤＥと相互侵入ネットワーク（ＩＰＮ）構造を形成できる、重合体および共重合体が好ましい。非グラフト樹脂を組成物に添加することにより、架橋の程度（架橋密度）は低下し、同様に温度耐性度も低下するが、物理特性の強化（より大きな伸び特性とより高い適合性）は実現できる。それゆえ、テープ製品の耐熱性および物理

特性の程度は、特定の用途に適するように最適化できる。

【００２１】

架橋方法

現在商業利用されている、ＰＥを架橋させる基本的方法には、１）過酸化物との化学的な架橋、２）照射架橋、および３）シライングラフト架橋がある。従来、化学的および照射架橋がテープの製造に用いられてきた（例：Kendallに付与された米国特許番号５，４０７，７２６）。テープ基材製造、および特に耐熱性の向上を目的とするシライングラフトした重合体の使用は、これまで言及されてこなかったが、代替方法に対しては大きな利点を持っている。

【００２２】

本発明では、架橋はエチレンを基にした重合体樹脂のシライングラフトを介して達成することが好ましい。一般に、シライングラフト処理は、ＰＥなどのエチレンを基にした重合体樹脂を出発物質として始める。この架橋方法において、シランは、押し出し成形処理中、またはそれ以前に、樹脂基材に対してグラフトされる。押し出し成形およびカレンダー処理後（下記「製造方法」を参照されたい）、周囲の水分と化学反応を起すことで分子の架橋が形成される。これによって、シライングラフト樹脂分子が架橋する。こうした化学的方法は、ゴムの加硫成形に相当する。

【００２３】

ただし、架橋は他の化学物質によって形成してもよい。上記のように、有機過酸化物の使用が可能である。しかしこれらのシステムは、有害で不安定な物質の曝露により、一般には好ましくない。

【００２４】

対照的に、照射架橋では、分子架橋を起こすために、最終製品に高エネルギー照射を使用する。こうして、単純な水分との反応によるシライングラフト架橋に比べ、照射架橋は複雑な技術、そして専用の機器や設備を必要とし、著しく高価である。

【００２５】

さらにこれらの方法論とは対照的に、例えば、シラン架橋したＰＥの分子構造は、化学的および照射架橋により架橋したＰＥの分子構造とは大きく異なる。化学的および照射架橋（共にフリーラジカル法）は、ネットワークの形成を伴い、そこでは各架橋部分が炭素－炭素結合によって２つのＰＥ鎖を結合させることによって生ずる。しかし、シライングラフトによる架橋では、シラン架橋剤の多機能性により、１つのＰＥ－シラン鎖が、２つ以上の同様の鎖と反応してシロキサン架橋のネットワークを形成することを可能にする。分子結合の性質は異なるが、もたらす最終的な結果は同一である。それゆえ、照射または化学的のいずれかの方法を用いるよりも単純な方法で同等の耐性を備えたテープを調合できる。

【００２６】

架橋の強度／密度。架橋の強度の多様性は、耐熱性および変形に対する耐性の向上に利用できる。本発明では、温度耐性テープは、約５０から約１００重量％の、架橋されたポリエチレン重合体を含む基材組成物層を持つことが好ましく、さらに、約８５から約９０重量％の、架橋されたポリエチレン重合体を含むものが最も好ましい。

【００２７】

１種類または混合したエチレンを基にした重合体を使用する一例では、シランの存在量によって、得られる重合体の物理的特性を左右する架橋密度を調整できる。シランの重量パーセントで示す好ましい範囲は、０．２から３．０である。より好ましい範囲は、０．２から１．８パーセントである。シランが、押し出し成形時に他の重合体と混合されて希釈される重合体の１つとグラフトした場合においても、シランの存在量は全基材に比例する。混合されたシステムの場合、相互侵入ネットワーク（ＩＰＮ）が形成され、希釈重合体がシランとグラフトされていなくとも、そのシステムの特性が向上することを可能にする。

【００２８】

重合体樹脂の他にも、基材層組成物に任意に付加できる添加剤には、加工助剤、熱安定剤、酸化防止剤、触媒、顔料、難燃剤および充填材が含まれるが、これらに限定されない。これらの成分は当業者に周知であり、十分に実証されている。これらの化合物の例は、参照として本明細書に含める特許に示されている（米国特許番号５，４０７，７２６；６，０３３，７７６および６，２００，６７７、仮出願番号６０／１７９，９６４およびＷＯ０７１６３４Ａ１）。

【００２９】

酸化防止剤（ＡＯ）は、長期間の高温耐性が必要とされる用途で高性能を達成するために重要である。重合体基質内において完全に拡散されるよう、適切なＡＯパッケージをあらかじめシラングラフトした基材樹脂に化合することが好ましい。

【００３０】

顔料は、必須ではないものの、工業およびパイプラインにおける用途での要望が高く、テープ製品の製造時に添加することができる。

【００３１】

温度耐性保護テープ

上記のテープ基材組成物は、上部表面区域１２ａおよび下部表面区域１２ｂを有する少なくとも１つの基材組成物層１２と、下部表面区域１２ｂに付着する１つの接着剤組成物層１４とを有するテープ１０の形成に使用できる（図１）。

【００３２】

このテープは、以下の物理特性を持つことが好ましい：高い初期粘着性（粘着力）、高い接着強度、非平滑面に対する柔軟性と適合性、高い保持力（剪断強度）および卓越した温度耐性（例：約１２５℃以上、最も好ましくは氷点下約４０℃から約１８５℃、の温度における高い物理的および化学的安定性）。

【００３３】

当該分野において公知であるように、基材層１２および／または接着剤層１４の組成物用に選択される材料は、上記の特性を達成するため、またはテープの目的とする用途に応じた新たな特性を実現するために選択される。例えば、必要に応じて、使用される表面によく適合するテープを提供するために、基材層の組成物に柔軟性を向上させるための様々な共重合体を含めてもよい。

【００３４】

接着剤組成物層

接着剤組成物層は、半感圧接着剤（プライマーシステムとの併用が好ましい）または感圧接着剤（これにはブチルゴム、天然または合成ポリイソプレンが含まれるがこれらに限定されない）、ＥＰＲ、ＳＢＲ、およびブロック共重合体（ＳＩＳ、ＳＢＳ、ＳＥＢＳ）を基にした接着剤を含むことが好ましい。一般に、パイプライン業界での用途ではブチルを基にした接着剤が好ましいが、自動車業界用途では様々な重合体や重合体混合物が使用できる。これらの接着剤は、当業者に周知である。接着剤は、このような、高温においても接着基面またはテープ基材への接着力を失うことなく機能するものを選択しなければならない。

【００３５】

接着剤には架橋されたものとされていないものがあるが、高温用途では架橋された接着剤システムを使用することが好ましい。当業者に公知の多くの架橋技術には、硫黄供与体およびフェノール系物質を使用するが、これに限定されない。選択した重合体によっては、シラン化合物を接着剤として使用することもできる。シラン化合物を配合した架橋可能な接着剤の例は、Swift Adhesives & AEI Compounds Limitedに付与された特許番号ＷＯ８９／１１５１２（対Martin）に開示されている。

【００３６】

接着剤組成物層には、粘着付与樹脂、可塑剤、加硫剤、安定剤、難燃剤、殺菌剤、充填材および顔料を含むがこれらに限定されない添加剤を含むことができる。

【００３７】

テープもまた、基材層組成物層および／または接着剤組成物層内に混合されたハロゲンフリー難燃剤を配合することができ、これによって難燃剤の利点をさらに提供することができる。非ハロゲン化の例には、有機化学物質（燐またはホウ素を基にしたシステムなど）または無機化学物質（アルミナ三水和物または水酸化マグネシウムなど）が含まれるがこれらに限定されない。その他の例は当業者に周知であるか、参照により本明細書に含める特許に記載されている。

【００３８】

製造方法

架橋している重合体樹脂。当該分野において、シライングラフトによる架橋方法が少なくとも２通り知られている。手短に言えば、両形成方法は、より高い分子量のポリマー鎖が結合したネットワークを生成するための、重合体高分子間の結合の形成を含む。得られた３次元分子は、架橋していない材料よりも望ましく、極端な温度、化学的なアタックおよびクリープ変形に対するより高い耐性を持つことから、高温環境下においては架橋結合した重合体樹脂の使用が理想的である。

【００３９】

シオプラス法とは、重合体樹脂をシランとグラフトさせ、その後、グラフトした重合体樹脂を水分架橋させるために使用される、基本的なツーステップの押し出し成形処理（Dow Corningが開発）である。最初のステップでは、グラフトした重合体樹脂と触媒のマスターバッチが生成される。第１の成分であるグラフトした重合体樹脂は、グラフト押出機において重合体樹脂混合物＋シラン＋過酸化物触媒（開始剤など）を混合することにより調合される。第２の成分である触媒マスターバッチは、グラフトしている触媒と酸化防止剤を同様のタイプの重合体樹脂全体に分散させる、通常の混合および化合によって得られる。両マスターバッチはペレットに成形され、個別にパッケージされてエンドユーザーに販売される。購入した２つのマスターバッチは、使用直前に混ぜ合わせ、最終製品を形成するために通常の単軸押出機で混合する。シライングラフトを反応させて目的とする重合体の物理変化を達成するために、処理中および処理後には水分が必要となる。

【００４０】

モノシル法では、全成分（シラン、過酸化物開始剤、触媒、および酸化防止剤）が１つのマスターバッチとして供給されるワンステップ処理である。エンドユーザーは、このマスターバッチを未処理の重合体樹脂と化合させ、グラフト部位を形成し、反応を起すという一連の作業をワンステップで行う。エンドユーザーは一般に、精密な温度管理下にある３５：１のＬ／Ｄ比（軸径に対する軸長比）押出機を使用して、最良の押し出し成形部品を得ることができる。シオプラス樹脂を用いて押し出し成形された部品と同様に、必要な硬化度を得るために、グラフト部位と水分とを反応させる。モノシル樹脂の最も一般的な用途はケーブルのコーティングであり、一方シオプラス樹脂は配水管の製造用途で最も広く利用されている。

【００４１】

以下に示す当該分野において公知のシライングラフト方法を、参照として、その全てを本明細書に含める：米国特許番号３６４６１５５、４１１７１９５、４３５１７９０、Munteanu D., Moisture-crosslinkable silane-grafted polyolefins; Symposium on Organometallic Polymers ACS; Aug. 28-31(1993), Washington、Panzer L.M., Silane Crosslinking of polyethylene for improving product quality and simplifying the production process; Intl. Polymer Science and Technology, 25, No.6, 1998、Gale G.M., Silane compounds in hot-water pipe and cable technology, Applied Organometallic Chemistry, 1988, 2:17-31。

【００４２】

本発明による温度耐性テープの製造には、いずれのシラン架橋技術も適用可能であるとみなされるべきである。ほとんどのエンドユーザーにとって、シオプラス技術の取扱いに必要とされる押し出し成形装置は、モノシル法向けに推奨される厳密な温度管理下にある３５：１押出機よりも一般的である。エンドユーザーはシランを効果的に重合体樹脂と架橋

ならびに反応させるため、重合体に不十分に分散したシランによる（モノシル法で生成される）ゲルが問題となる。その結果、薄膜への応用では、ゲル（欠陥）の問題を低レベルに抑える必要性から、シオプラ法が好ましい方法として用いられる。

【００４３】

テープの成形。上記のように、基材組成物層１２および接着剤組成物層１４を有するテープ１０は、標準的な装置と標準的な技術によるカレンダー処理を用いるワンステップ処理で成形してもよい。この処理では、接着剤は押し出し成形されて、カレンダー上に形成された基材基質上に直接コーティングされる。この方法の利点の１つは、コーティング処理に溶剤が不要なことである。この結果、溶剤の使用を必要としたり、廃棄物が生じたりする他の製造方法に比べて、より経済的で安全である。

【００４４】

テープ１０は、基材組成物層１２をカレンダー１６上に直接形成するワンパスカレンダー処理を使用して製造される（図２）。

【００４５】

この方法の実施例の１つでは、基材層押出成形体１２（シラングラフトＰＥ）は、単軸押出機によって上部ロール２０と中央ロール２２の間にある第一カレンダーニップ１８を（約１７５ないし１９０℃の温度で）通してカレンダー１６に送りこまれる。上部ロール２０の表面温度は約１９５℃に維持し、中央ロール２２の表面温度は約８０から８５℃に維持する。触媒の存在により、押出機の熱で架橋反応を開始させることができる。基材層押出成形体がカレンダーに導入されると、周囲の水分が、架橋反応を完了させるためのさらなる反応物質として作用する。このため、薄い基材層押出成形体の架橋反応を完了させるために必要なのは、周囲の水分だけとなる。

【００４６】

その後、基材組成物層１２が、中央ロール２２上の架橋された重合体樹脂から形成される。基材組成物層１２の厚みは、上部ロール２０と中央ロール２２の間隙によって調整する。基材組成物層１２はその後、接着剤組成物層１４でコーティングされる。実施例の１つでは、接着剤組成物押出成形体１４（事前に混合済み）は単軸押出機によって約１９５から２０５℃の温度で押し出し成形され、中央ロール２２と下部ロール２６の間にある第二カレンダーニップ２４へ送りこまれる。下部ロール２６は、約１５０から１６５℃の温度を維持する。従って、テープ接着剤の厚みは、中央と下部のロール２２と２６の間隙によって調整する。テープ１０は、その後冷却キャンで冷却する。その後テープを巻き上げ、加工に備える。

【００４７】

本発明の代替実地例の１つでは、ここに開示した方法を用いて、従来型シオプラス法の改良型の１つを使用することができる。基材組成物層１２は、上記のとおり、触媒システムを除く全成分と共に押し出し成形およびカレンダー処理される。ここで触媒システムは、同一製造工程において押し出し成形および基材組成物層上へカレンダー処理された接着剤組成物に混合される。この方法の目的は、尚早なゲル形成を最小限に留めるため、触媒システムの導入（および架橋結合反応）の開始時期を遅らせることにある。基材組成物層１２がカレンダー処理され、接着剤組成物層１４でコーティングされた後、この製品は２８を経てマスターロールに巻き取られる。接着剤組成物層１４を含有する触媒は、基材組成物層１２（例：ＰＥフィルムに結合したシラン）と接触する。架橋反応が触媒作用を受け、周囲に水分が存在する環境となる。本実施例は、特にself-wound粘着テープが関係する応用用途に有用であると考えられる。

【００４８】

自動車用および一般工業用の用途の温度耐性テープは、好ましくは、基材組成物層の厚さが約２．５から６ミル、接着剤組成物層の厚さが約１．５から３ミルの、合計約４から９ミルの厚さを持つものが好ましい。パイプライン用途の製品では、好ましくは、基材組成物層の厚さが約７から２５ミル、接着剤組成物層の厚さが約５から３０ミルの、合計約１５から３５ミルの厚さを持つものが好ましい。

【００４９】
この処理の少なくともの１つ利点は、（例えば、電子ビームによる架橋結合の場合にような）余分なステップが不要という点である。さらなる利点は、１００万ドルから５００万ドルを要する特殊装置が必要な照射架橋形成とは対照的に、この方法は標準的な装置を利用できることである。また、本方法は、人体への危害の危惧を伴う照射架橋で使用される照射の被曝を防ぐ点においても有利である。
【００５０】
以下の例は、本発明の実用例を限定ではなく例示として示す。
【００５１】
例１
【表１】

基材処方

品目	（%）
SX522A－シラングラフトLDPE	91.0
LDPE	6.95
カーボンブラック	2.00
ジブチルスズジラウレート	0.05

接着剤処方

品目	（%）
Vector(登録商標) 4113(S－I－S)	48.2
Vector(登録商標) 4114(S－I－S)	8.0
Escorez(登録商標) 1310(C_5 粘着付与剤)	25.7
Adtac(登録商標) LV	4.8
Paraflex(登録商標) 168	12.8
Irganox(登録商標) B215	0.5
ジブチルスズジラウレート	－

【００５２】
接着剤は、事前にシグマブレードミキサーで調合した後、カレンダーに押し出した。基材材料は、あらかじめ化合されたマスターバッチに含有された触媒およびカーボンブラックと共に、必要な割合で乾式混合した。４ミルの基材および２ミルの接着剤からなる製品を、上記と同様の条件において３ロールカレンダースタックを１回通すことで形成した。得られた６ミルのテープは、Ｘ－０２０４２として識別した。
【００５３】
例２
【表２】

基材処方

品目	(%)
SX522A－シラングラフトLDPE	96.0
LDPE	2.0
カーボンブラック	2.0
ジブチルスズジラウレート	－

接着剤処方

品目	(%)
Vector(登録商標) 4113(S－I－S)	48.15
Vector(登録商標) 4114(S－I－S)	8.0
Escorez(登録商標) 1310(C_5 粘着付与剤)	25.7
Adtac(登録商標) LV	4.8
Paraflex(登録商標) 168	12.8
Irganox(登録商標) B215	0.5
ジブチルスズジラウレート	0.05

【００５４】
接着剤は、事前にシグマブレードミキサーで調合した後、カレンダーに押し出した。ジブチルスズジラウレートは、液状で接着剤に添加し、全体に分散させた。基材材料は、必要な割合で乾式混合し、カレンダーへ送りこんだ。４ミルの基材および２ミルの接着剤からなる製品を、上記と同様の条件において３ロールカレンダースタックを１回通すことで形成した。得られた６ミルのテープは、Ｘ－０２０４５として識別した。
【００５５】
例３
【表３】

基材処方

品目	(%)
SX522A－シラングラフトLDPE	69.5
LDPE	28.46
カーボンブラック	2.0
ジブチルスズジラウレート	0.04

接着剤処方

品目	(%)
Vector(登録商標) 4113(S－I－S)	48.2
Vector(登録商標) 4114(S－I－S)	8.0
Escorez(登録商標) 1310(C_5 粘着付与剤)	25.7
Adtac(登録商標) LV	4.8
Paraflex(登録商標) 168	12.8
Irganox(登録商標) B215	0.5
ジブチルスズジラウレート	－

【００５６】
接着剤は、事前にシグマブレードミキサーで調合した後、カレンダーに押し出した。基材材料は、あらかじめ化合されたマスターバッチに含有された触媒およびカーボンブラックと共に、必要な割合で乾式混合した。未処理のＬＤＰＥ（Novapol（登録商標）LE-0220-A）を添加し、それに応じて有機スズ触媒を減量した。４ミルの基材および２ミルの接着剤からなる製品を、上記と同様の条件において３ロールカレンダースタックを１回通すことで形成した。得られた６ミルのテープは、X-02043として識別した。

【００５７】
分析方法
温度耐性テープの試験を、例１－３の３つのテープで実施した。架橋密度の効果および触媒導入方法についての理解を得るため、３例の製品を比較した。また、全ての製品を、標準的な非架橋ＰＥテープであるAutolon（登録商標）824とさらに比較した。その後、高温耐性性能を評価するために以下の方法を用いた。

【００５８】
高温クリープ試験：絶縁重合体の高温クリープ測定試験方法は、ICEA発行番号T-28-562-1995, March 1995（マサチューセッツ州サウスヤーマス、Insulated Cable Engineers Association, Inc.）から採用する。この手順は、ＸＰＥテープの相対的架橋結合度の測定に適している。この試験は、２部構成となっている。

【００５９】
伸び試験：特定の高温度（例：１２５℃）にある恒温槽内で、一片のテープ（１インチｘ６インチ）に一定の負荷応力（４ミルのテープ基材に対して、１平方インチあたり２９ポンドまたは５３グラム）を１５分間与える。恒温槽内に置かれた状態でのテープの伸びの増加を測定する。

【００６０】
変形試験：テープの伸び試験完了後、直ちに、負荷応力から解放された同一の試験片を同一の高温度の恒温槽内にてさらに５分間置く。その後テープを取り出し、室温で冷却する。元の長さに対する試験片の永久変形を測定する。

【００６１】

ハーネス束試験：重合体基材テープ製品の溶解に対する固有の耐性を測定する、社内の方法である。ＸＰＥジャケットで被覆された１８ＡＷＧのワイヤ束を、試験用テープで継ぎ目なく覆う。このハーネス束を設定された温度の恒温槽内に７２時間置く。取り出し後、サンプルを冷却し、損傷を検査する。この製品が溶解の徴候を見せず、かつ基材に損傷を与えることなくワイヤから取り外しできれば、テープは与えられた温度に対して耐性を持つと考えられる。

【００６２】

分析データ

【表４】

高温クリープ

	125℃		150℃	
テープ	伸び	永久変形	伸び	永久変形
X－02042	2%	－10%	71%	－28%
X－02045	10%	－5%	120%	－
X－02043	8%	－8%	不合格	－
Autolon（登録商標） 824	不合格	－	不合格	－

ハーネス束

	125℃	150℃	175℃
X－02042	合格	合格	合格
X－02045	合格	合格	合格
X－02043	合格	合格	合格
Autolon（登録商標） 824	不合格	不合格	不合格

機械的性質（ASTM D1000当たり）による

	引張強度 (lb／in)	破断伸び (%)
X－02042	20	75
X－02045	20	110
X－02043	21	100
Autolon（登録商標） 824	12	85

【００６３】

上記のとおり、すべてのテープが各試験において試験テープ（Autolon（登録商標）824）を凌ぐ性能であった。比較検討の結果、試験テープ（Autolon（登録商標）824）は、高温クリープ試験において１２５℃で急速に溶解した。対照的に、架橋樹脂を基にしたテープは１２５℃で優れた性能を発揮し、完全に架橋したサンプルは１５０℃で最も優れた性能を見せた。注目すべき点は、接着剤層内で架橋している触媒を含むサンプルテープ（X-02045）が試験テープよりも優れた特性を示したことである。それゆえ、基材化合物との直接混合ではなく、接着剤内に触媒が存在することで架橋の希釈化が生じた場合でも、公知のテープよりも耐熱性が優れている。本実施例において生じ得る架橋の希釈化は、接着剤により強力な、または、より高濃度の触媒を使用することで改善できる。

【００６４】

さらに、ワイヤハーネス用途のシミュレーションでは、ＸＰＥを基にした３つのテープが、１７５℃でも非常に優れた性能を示す。３つのＸＰＥテープは、高温クリープ試験結果

が示すように軟化する可能性があるものの、ハーネスを一緒に保持し、十分に保護する十分な一体性を維持できる。予想通り、ＬＤＰＥを基にした一般のテープAutolon（登録商標）824は、１２５℃以上の温度には耐えられない。

【００６５】

それゆえ、ＸＰＥを基にしたテープの引張強度は、ＬＤＰＥを基にした製品よりも優れている。架橋により与えられるこの増大された強度は、破断伸び、それゆえテープの適合性を損うものではない。

【００６６】

当然のことながら、本発明を実施する代替の方法を考案することも可能である。例えば、タンデム押し出しまたは共押し出しなどの当業者に公知の製造技術を、テープ製品層の成形に利用することが考えられる。さらに、あらかじめ形成された基材層を、公知または開発された方法で塗布された接着剤の上に使用することもできる。さらに、あらかじめ形成された基材層および／またはあらかじめ形成された接着剤層を利用することもできる。これら実施例のいずれにおいても、基材材料は架橋したエチレンを基にした重合体樹脂からなることが好ましく、最も好ましいのはシラン架橋した樹脂である。また、接着剤材料は架橋反応用の触媒を含むことが好ましい。さらには、テープ製品はハロゲンフリーで、高温で高い性能を有することが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【００６７】

【図１】基材組成物層およびそれに付着する感圧接着剤層を持つテープの略図化した図である。

【図２】基材および接着剤の組成物層を単一ステップで結合する、ワンステップカレンダー処理を用いた温度耐性保護テープの製造方法の略図化した図である。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
31 October 2002 (31.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/086005 A1

(51) International Patent Classification⁷: C09J 7/02

(21) International Application Number: PCT/US02/13291

(22) International Filing Date: 25 April 2002 (25.04.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/286,464 25 April 2001 (25.04.2001) US
10/132,000 24 April 2002 (24.04.2002) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **SCAPA NORTH AMERICA** [US/US]; 111 Great Pond Drive, Windsor, CT 06095 (US).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **BARNES, Scott, C.** [CA/CA]; 82 Ivy Avenue, Renfrew, Ontario K7V 4G6 (CA). **POISSON, Daniel** [CA/CA]; 377 Riverview Drive, Renfrew, Ontario K7V 3Z5 (CA). **HUDDLESTON, Elwyn** [US/US]; 5317 Meadow lake Road, Brentwood, TN 37027 (US).

(74) Agent: **GREENBERG TRAURIG LLP**; 2450 Colorado Avenue, Suite 400E, Santa Monica, CA 90404 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:
of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

Published:
with international search report
before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/086005 A1

(54) **Title:** COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING TEMPERATURE RESISTANT PROTECTIVE TAPE

(57) **Abstract:** Compositions for making temperature resistant protective tapes utilizing halogen-free, crosslinked polymeric resins in the tape backing and an adhesive adhered thereto. Also, methods utilizing solvent free, one-step calendering processes. Such tapes are especially well suited for applications for continuous exposure to high levels of heat.

COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING TEMPERATURE RESISTANT PROTECTIVE TAPE

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0001] *1. Field of the Invention:*

[0002] The present invention relates generally to compositions for, and methods of, making temperature resistant protective tapes. More particularly, the present invention relates to a novel tape that utilizes a unique crosslinked ethylene based, polymeric resin backing and an adhesive adhered thereto. Such tapes are especially well suited for applications in which the tapes are continuously exposed to high levels of heat. The tapes are also suited for low temperature applications due to the inherent nature of the ethylene based polymer.

[0003] *2. General Background and State of the Art:*

[0004] Tape products are widely used in applications where cost effective protective covering is required. Applications include, but are not limited to, wire harnessing (ex. automotive and electronic) and pipeline protection. However, while protective coverings are desired, some applications in which the protection is needed would preferably use tapes with high temperature resistance (ex. one capable of withstanding a continuous operating temperature of 125 °C and greater) and low temperature resistance (ex. one capable of withstanding a continuous operating temperature as low as -40°C). Without such temperature resistance, constituent components of the tape cease to function for their purposes by melting, cracking, etc.

[0005] Some conventional tape products utilize polyolefin backings. However, products utilizing polyethylene (PE) backings have not proven to have high temperature resistance, although low temperature properties are generally good. Other polyolefins, such as polypropylene (PP), can offer higher temperature resistance, but these polymers often suffer from poor resistance to other extreme conditions to which the tapes are exposed in industrial applications. Examples include relatively poor low temperature performance (brittleness) and a tendency to stress whiten when flexed.

[0006] In one application, PP tapes have been used in the pipeline industry. Historically, the industry has increased the service temperature of pipelines and their

coatings, due to the need to increase the throughput that is accomplished by the use of higher pressure for gases, or higher temperature for oil. For a discussion see U.S. Patent 6,033,776 (assigned to Scapa Tapes, herein incorporated by reference in its entirety). One example of tape utilized in that industry has been Polyken® (Division of Tyco Intl.; Norwood, MA; Product #1636) a polypropylene (PP) film coated with an adhesive. Here, PP is used due to the higher temperature resistance over polyethylene (PE). While this product is functional at elevated temperatures, it is not ideal and is not cost effective. The PP film must first be purchased and then coated with adhesive on rolls by a stop and go procedure, with a high amount of waste. Since PP in a very small quantity acts as a process contaminate (causes gels) to PE, manufacturers of tape products are reluctant to extrude their own film with existing PE extrusion equipment. Similarly, a pre-manufactured (purchased) PP based film could also be utilized for automotive tape applications, however, the same disadvantages exist in this application, as above.

[0007] Other conventional tape products utilize polyvinyl chloride (PVC), as opposed to polyolefins, for tape backings. PVC tapes are widely used in the automotive industry, but in applications primarily rated for 85°C and 105°C. Thus, in general, PVC does not offer any significant thermal benefit over PE. Further, PVC is very sensitive to physical degradation. Also, by nature PVC is rigid, but is plasticized to achieve the softness and conformability needed for tape products. Plasticizer migration can occur over time causing accelerated stress cracking of the film backing and softening of the adhesive. Additionally, PVC tapes offer minimal chemical stability, and are therefore no longer used in pipeline protection applications. Lastly, PVC contains halogens that degrade upon burning, emitting hazardous compounds to the environment. Presently, the automotive industry's aggressive recycling programs are not easily achieved with parts having PVC coatings, as the incineration of the harnesses to recycle the wire results in an unacceptable release of toxic and corrosive fumes.

[0008] One conventional tape under U.S. Patent No. 5,407,726 (assigned to The Kendall Comp., Mansfield, MA, herein incorporated by reference in its entirety) attempts to provide a product with high temperature resistance, but does so with a halogenated (chlorinated polyethylene) backing. Again, this is not attractive to end users seeking a solution to both temperature resistance and recyclability.

[0009] U.S. Provisional Application No. 60/179,964 (assigned to Scapa Group PLC, herein incorporated by reference in its entirety) discloses a calendered, copolymer film tape that is halogen free. The backing consists of a blend of PE and EMA (Ethylene Methyl Acrylate) resulting in a soft, conformable "vinyl-like" product. It is low cost, resistant to physical and chemical degradation (ex. damage by automobile fluids, abrasion, and puncture) and has good low temperature properties. As such, it offers similar benefits as plasticized PVC tape for harnessing applications, without the use of halogens found with PVC. This advantage makes it well suited for recycling programs, described above. Also, it is low fogging by nature (whereas plasticized vinyl typically is not) and is therefore more suitable for use in automobile interior applications. However, as mentioned, neither this halogen free tape nor PVC tape provide sufficient high temperature resistance for other industrial purposes, such as those rated greater than 105°C.

[0010] Similarly, PCT Application WO071634A1 (assigned to Tyco Intl., herein incorporated by reference in its entirety) provides a halogen free tape with low fogging. Also, U.S. 6,200,677 (Scapa Group PLC) discloses a halogen free tape. However, neither provides sufficient high temperature resistance for other industrial purposes.

[0011] Therefore, there arises the need for filmic tapes that have high temperature resistance and are environmentally friendly (such as, halogen free) to produce and recycle. Additionally, tapes provide further benefits to serve similar and expanded purposes in the automotive and pipeline industries by maintaining structural and functional integrity, including, but not limited to: 1) reduced deformation under load (most apparent at elevated temperatures), 2) increased physical durability, including improved abrasion resistance and Environmental Stress Crack Resistance (ESCR), 3) improved chemical resistance and solvent resistance, and 4) improved simplicity and cost effectiveness of manufacture.

INVENTION SUMMARY

[0012] The present invention provides a novel tape backing composition, and a simple and economical method of making tape product therewith, that has high temperature resistance and which is essentially halogen free.

[0013] According to the invention, there is provided a tape backing composition that is primarily comprised of crosslinked ethylene based, polymeric resin. More specifically, crosslinking is preferably achieved via the reaction of silane grafted sites on the polymer chains.

[0014] Additionally, in some embodiments, the backing composition further comprises additives, such as processing aids, heat stabilizers, antioxidants, catalysts, pigments, flame retardants and fillers.

[0015] There is also provided a method of manufacturing a tape using a one-pass calendering process by which the backing composition is simultaneously formed to the required thickness and crosslinked while being coated with an adhesive composition, for example. Furthermore, an alternative method of crosslinking such as electron beam (radiation) can be avoided entirely. Thus the economic (high capital cost) and safety related disadvantages of radiation can be avoided. A further advantage of this one-pass process is the application of a solvent free adhesive that is more economical and eco-friendly than standard methods, such as solvent coating of preformed films.

[0016] Other objects, features and advantages of the present invention will become apparent from a consideration of the following detailed description of preferred embodiments and the accompanying drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0017] FIGURE 1 is a diagrammatic representation of a tape having a backing composition layer and a pressure sensitive adhesive layer adhered thereto.

[0018] FIGURE 2 is a diagrammatic representation of methods of manufacturing temperature resistant protective tapes via a one-step calendering process where the backing and adhesive composition layers are combined in a single step.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0019] In the following description of the preferred embodiments reference is made to the accompanying drawings which form the part thereof, and in which are shown by way of illustration of specific embodiments in which the invention can be practiced. It is to be understood that other embodiments can be utilized and structural and

functional changes can be made without departing from the scope of the present invention.

[0020] TAPE BACKING COMPOSITION

[0021] According to one embodiment of the present invention, there is provided a tape backing composition that is comprised of a crosslinked ethylene based polymeric resin. Crosslinking of such materials results in a higher degree of thermal resistance of the tape backing compositions described herein, rendering these compositions well suited for high temperature applications. Examples of crosslinked resin films demonstrate the extent of enhancement to temperature and deformation resistance made according to the methods and formulations of this invention.

[0022] The polymer resins used should be selected to achieve a variety of properties depending upon the use selected for the final product. One type of polymer resin useful in this invention is silane grafted LDPE (Low Density Polyethylene) resins. These are commercially available and suited for use in conjunction with an appropriate catalyst. Examples of two such "systems" that have been found to be useful in this invention include, but not are limited to: Process Plus SX522A (density=0.92, MI=1.4) grafted LDPE and CM497 catalyst masterbatch (available from AEI Compounds Limited, Gravesend, Kent, England), Pexidan X/T A3001 (density=0.92, MI=1.6) grafted LDPE and Pexidan A/T CAT-003 catalyst masterbatch (available from Padanaplast USA Inc., Sheboygan, WI). These catalysts are masterbatches based on organotin compounds such as dibutyl tin dilaurate delivered in a non-reactive PE carrier and are preferred for use in this invention.

[0023] Alternatively, many grades and blends of ethylene based resins can be custom compounded, grafted with silane and potentially of use in the tape backing composition. Examples of such resins which are useful in this invention, singularly or in combination include, but are not limited to: polyethylene (PE; available from Nova Chemicals, Calgary, AB), Low Density PE (LDPE; Novapol® LE-0220-A (density=0.92, MI=2.5, Nova Chemical), Linear Low Density PE (LLDPE; Sclair® 11L1 (density=0.92, MI=0.7, Nova Chemical), High Density PE (HDPE; Novapol® HF-Y450-A (density=0.949, MI=0.4, Nova Chemical).

[0024] Further, a range of copolymers may be used in the tape backing composition including but not limited to Ethylene Vinyl Acetate (EVA), Ethylene Methyl Acrylate (EMA), Ethylene Butyl Acetate (EBA), Ethylene Ethyl Acrylate (EEA), Ethylene Acrylic Elastomer and Ethylene Acrylic Acid (EAA). Of this group of copolymers, EMA is most preferred, specifically, Chevron™ SP-2205 (available from Eastman Chemicals Co., Kingsport, TN) or Optema™ TC-110 (available from Exxon Chemical Company, Houston, TX). Numerous grades of ethylene elastomers based on metallocene catalyst technology are also of interest including, but not limited to the Engage® 8585 (available from DuPont Dow Elastomers Company, Wilmington, DE). It is also possible to replace the copolymer with an elastomer. Suitable elastomers include natural rubber (NR), ethylene propylene rubbers (EPR), diene terpolymers (EPDM), butyl rubber (IIR), and styrene-butadiene-styrene (SBS).

[0025] Optionally, grafted resins can blended (diluted) with ethylene polymers, copolymers and elastomers at the time of manufacture of the temperature resistant protective tape product. Polymers and copolymers miscible with grafted LPDE or which can form interpenetrating networks (IPN's) with grafted LPDE are preferred. Although the degree of crosslinking (crosslink density) is reduced by adding non-grafted resins to the composition, as is the level of temperature resistance, enhanced physical properties (higher elongation and greater conformability) can be achieved. Thus, the extent of thermal resistance and physical properties of the tape product can be optimized to suit a particular application.

[0026] METHODS OF CROSSLINKING

[0027] There are three basic methods of crosslinking PE that are currently in commercial use: 1) chemical crosslinking with peroxide, 2) radiation crosslinking and 3) silane graft crosslinking. The use of chemical and radiation crosslinking has been applied to the manufacture of tapes (for example at US Patent 5,407,726 assigned to Kendall). The use of silane grafted polymers in tape backing production, and particularly for the purpose of improving thermal resistance has not been addressed, and provides significant advantages over the alternative methods.

[0028] In this invention, crosslinking is preferably achieved via silane grafting of the ethylene based, polymeric resin. Generally, the silane grafting process begins with the starting material of an ethylene based, polymeric resin, such as PE. In this

crosslinking method, silane is grafted to the base resin before or during use in the extrusion process. After extrusion and calendering (see Method of Manufacture, below), molecular crosslinks are created through chemical reaction with ambient moisture. Thereby, the silane grafted resin molecules crosslink. These chemical methods can be compared to the vulcanization of rubber.

[0029] However, crosslinking may also be accomplished by other chemical agents. As mentioned, organic peroxides may be used. These systems are generally not preferable, however, due to exposure of harmful and unstable substances.

[0030] In contrast, radiation crosslinking uses high-energy irradiation of the final product to cause molecular crosslinking. Thus, compared with simplistic moisture-reactive silane graft crosslinking, radiation crosslinking is significantly more expensive requiring complex technology, specialized equipment and facilities.

[0031] Further contrasting these methodologies, the molecular structure of silane crosslinked PE, for example, is very different from that of the PE crosslinked by chemical and radiation crosslinking. Chemical and radiation crosslinking (both free radical techniques) involves the formation of a network in which each crosslink point results from the coupling of two PE chains by carbon-carbon bonds. However, in silane grafting crosslinking, the multifunctionality of the silane crosslinking agent permits a chain of PE-silane to react with two or more similar chains to form networks with siloxane crosslinks. Although the nature of the molecular links is different, the end result is the same. Thus, an equally resistant tape can be prepared by a more simplistic approach than with either radiation or chemical methods.

[0032] Degree/Density of crosslinking. Varying degrees of crosslinking may be used to achieve enhanced thermal and deformation resistance. In this invention, the temperature resistant tapes preferably have a backing composition layer comprising about 50% to about 100% by weight crosslinked polyethylene polymer, and most preferably about 85% to about 90% by weight crosslinked polyethylene polymer.

[0033] In one example, using either a single ethylene based polymer or blends, the amount of silane present controls the crosslink density, which affects the physical properties of the resulting polymer. The preferred range, expressed as per cent silane by weight, is from 0.2 to 3.0. The more preferred range is 0.2 to 1.8 per cent.

The level of silane present is relative to the total backing even though the silane may be grafted onto one polymer, which is subsequently mixed and diluted with other polymers during extrusion. In the case of the blended system, an interpenetrating network (IPN) is created which allows the system to have enhanced properties, even though the diluent polymer is free of silane grafts.

[0034] In addition to the polymeric resin, optional additives may be included in the backing layer composition, including, but not limited to processing aids, heat stabilizers, antioxidants, catalysts, pigments, flame retardants and fillers. These components are well known to those skilled in the art and are well documented. Examples of these compounds are given in the patents incorporated by reference (U.S. Pat. 5,407,726; 6,033,776 & 6,200,677, Prov. App. 60/179,964 & WO071634A1).

[0035] Antioxidants (AO's) are important to achieving good performance in applications where long term high temperature resistance is required. It is preferred that a suitable AO package be precompounded into the silane grafted base resin to ensure complete dispersion in the polymer matrix.

[0036] Although not essential, pigments are desired for both industrial and pipeline applications and can be added during the manufacture of the tape product.

[0037] TEMPERATURE RESISTANT PROTECTIVE TAPE

[0038] The tape backing composition described above can be used to form a tape 10 having at least one backing composition layer 12 having an upper 12a and a lower 12b surface area, and an adhesive composition layer 14 adhered thereto 12b (FIG. 1).

[0039] Preferably the tape will have the following physical properties: good initial grab (tack); high adhesion, pliable and conformable to irregular surfaces, good holding power (shear strength) and excellent temperature resistance (ex. good physical and chemical stability at temperatures of about 125°C and greater, and most preferably from about –40°C to about 185°C.

[0040] As is known in the art, the materials selected for the backing layer 12 and/or adhesive layer 14 compositions may be selected to achieve the above stated properties or to accomplish new properties depending upon the intended use of the

tape. If needed for example, the composition of the backing layer may include various copolymers in order to increase the flexibility, to provide tapes that conform better to the surface upon which they will be applied.

[0041] Adhesive Composition Layer

[0042] The adhesive composition layer preferably comprises a semi-pressure sensitive adhesive (preferably used in conjunction with a primer system) or a pressure sensitive adhesive, which may be but is not limited to butyl rubber, natural or synthetic polyisoprene), EPR, SBR, and block copolymers (SIS, SBS, SEBS) based adhesives. Generally, butyl based adhesives are preferred for pipeline applications while numerous polymers and blends of polymers can be used for automotive applications. These adhesives are well known to those skilled in the art. Adhesives should be selected to perform at such elevated temperatures without loss of adhesion to the substrate or to the tape backing.

[0043] Adhesives can be either crosslinked or non-crosslinked varieties, although it is preferred in high temperature applications to use a crosslinked adhesive system. A number of crosslinking techniques known to those skilled in the art can be employed including, but not limited to, sulfur donor and phenolics. Depending on the polymers selected, silane chemistry could be used in the adhesives as well. Examples of crosslinkable adhesives formulated with silane chemistry are disclosed in patent WO 89/11512 (to Martin) assigned to Swift Adhesives & AEI Compounds Limited.

[0044] The adhesive composition layer may also include additives, including, but not limited to: tackifying resins, plasticizers, vulcanizing agents, stabilizers, flame retardants, bactericides, fillers and pigments.

[0045] The tape can also be formulated with non-halogen flame retardants, being admixed into the backing layer composition and/or the adhesive composition layer, and thereby give an additional benefit of flame retardancy. Non-halogenated examples include, but are not limited to organic chemicals (such as phosphorus based or boron based systems) or inorganic chemicals (such as alumina trihydrate or magnesium hydroxide). Other examples are known to those skilled in the art, or are listed in the patents incorporated by reference.

[0046] METHOD OF MANUFACTURE

[0047] Crosslinking Polymeric Resins. At least two methods of silane graft crosslinking are known in the art. Briefly, both involve the formation of links between polymeric macromolecules, to create a linked network of polymer chains of higher molecular weight. The resultant three-dimensional molecule is desirable over uncrosslinked material in that it is more resistant to temperature extremes, chemical attack and creep deformation which make crosslinked polymeric resins ideal for use in high temperature environments.

[0048] The Sioplas method is the basic two-step extrusion process (developed by Dow Corning) that can be used for the grafting of polymeric resins with silane, and subsequent moisture crosslinking of the grafted polymeric resin. In the first step, grafted polymeric resin and a catalyst masterbatches are obtained. The first component, grafted polymeric resin is prepared by mixing the polymeric resin mixture + silane + peroxide catalyst (such as an initiator) in a grafting extruder. The second component, the catalyst masterbatch is obtained by normal mixing and compounding, to disperse the grafting catalyst and the antioxidants throughout the same type of polymeric resin. Both masterbatches are formed into pellets and packaged separately for sale to end-users. Once received by the customer, the two masterbatches are tumble mixed just prior to use, then mixed in a conventional single screw extruder to form the finished product. Moisture is then required, during and after processing to react the silane grafts and achieve the desired physical change of the polymer.

[0049] The Monosil method is a one-step process whereby all the ingredients (silane, peroxide initiator, catalyst and antioxidant) are supplied in one masterbatch. The end-user compounds this masterbatch with a virgin polymeric resin, forms the graft sites and initiates the reaction, all in one step. For the end user, the best results in extruded parts are typically obtained using a 35:1 L/D (ratio of screw length to its diameter), extruder with precise temperature control. As with parts extruded using Sioplas resins, moisture reacts the grafted sites to achieve the necessary degree of curing. The most common use for Monosil resins is for cable coating, while Sioplas resins are most often applied in applications producing water piping.

[0050] As a reference to silane grafting methods known in the art, see U.S. Pats. 3646155, 4117195, 4351790, Munteanu D., Moisture-crosslinkable silane-grafted polyolefins; Symposium on Organometallic Polymers ACS; Aug. 28-31 (1993), Washington; Panzer L.M., Silane Crosslinking of polyethylene for improving product quality and simplifying the production process; Intl. Polymer Science and Technology, 25, No. 6, 1998; Gale G.M., Silane compounds in hot-water pipe and cable technology, Applied Organometallic Chemistry, 1988, 2:17-31, which are hereby incorporated in their entirety by reference.

[0051] It should be recognized that either technique of silane crosslinking could be applied to produce a temperature resistant tape according to this invention. The extrusion equipment required to handle the Sioplas technology is more common to most end users than the 35:1 extruders with tight temperature control that are recommended for the Monosil approach. Since the end-user effectively grafts the silane to the polymeric resin and reacts it, gels (formed in the Monosil process) can be problematical due to poorly dispersed silane throughout the polymer. As a result, for thin film applications, the preferred method utilizes the Sioplas technology due to the need for low gel (defect) counts.

[0052] Tape formation. As mentioned above, a tape 10 having a backing composition layer 12 and an adhesive composition layer 14 may be formed in one step using a calendering process using standard equipment and standard techniques. In this process the adhesive is extruded and coated directly onto a backing substrate formed on a calender. One advantage of this method is that no solvent is needed in the coating process. As a result, it is more economical and safer than other methods of manufacture which do require the use of solvents, or result in the creation of waste material.

[0053] The tape 10 is manufactured using a one-pass calendering process whereby the backing composition layer 12 is formed directly on the calender 16 (FIG. 2).

[0054] In one embodiment of this method, backing layer extrudate 12 (such as silane grafted PE) is fed to the calender 16 through (at a temperature of about 175-195°C) to a first nip 18, between the top roll 20 and the center roll 22 by a single screw extruder. The top roll 20 maintains a surface temperature of about 195°C, and the center roll 22 maintains a surface temperature of about 80-85°C. The heat in the

extruder is sufficient to initiate the crosslinking reaction with the presence of catalyst. Once the backing layer extrudate is introduced to the calender, ambient moisture acts as a further reactant to complete the crosslinking reaction. Thus, only ambient moisture is needed to complete the crosslinking reaction of the thin, backing layer extrudate.

[0055] The backing composition layer 12, is then formed from the crosslinked polymeric resin on the center roll 22. The thickness of the backing composition layer 12 is controlled by the gap between the top roll 20 and the center roll 22. The backing composition layer 12 is then coated with an adhesive composition layer 14. In one embodiment, the adhesive composition extrudate 14 (previously admixed) is extruded at about 195-205°C and fed to a second nip 24 between the center roll 22 and the bottom roll 26 by single screw extrusion. The bottom roll 26 maintains a temperature of about 150-165°C. The thickness of the tape adhesive is therefore controlled by the gap between the center and the bottom roll 22 and 26. The tape 10 may then be cooled by means of cooling cans. The tape may then be wound up and ready for converting.

[0056] In one alternate embodiment of the invention, a variation of the conventional Sioplas approach can be used with the presently disclosed method. The backing composition layer 12 is extruded and calendered, as above, with all components except the catalyst system. Here, the catalyst system is mixed into the adhesive composition that is extruded and calendered onto the backing composition layer during the same production step. The purpose of this approach is to delay the introduction of the catalyst system (and the crosslinking reaction) to minimize premature gel formation. Once the backing composition layer 12 is calendered and coated with the adhesive composition layer 14, the product is wound in a master roll via 28. The catalyst containing adhesive composition layer 14 contacts the backing composition layer 12 (ex. silane grafted PE film). The crosslinking reaction is catalyzed and proceeds in the presence of ambient moisture. This embodiment may be particularly useful for applications involving self-wound adhesive tapes.

[0057] The temperature resistant tape for automotive and general industrial applications will preferably have a thickness of about 4 to 9 mils, wherein the backing composition layer preferably has a thickness of about 2.5 to 6 mils and the adhesive

composition layer preferably has a thickness of about 1.5 to 3 mils. Products for pipeline applications will preferably have a thickness of about 15 to 35 mils, wherein the backing composition layer preferably has a thickness of about 7 to 25 mils and the adhesive composition layer preferably has a thickness of about 5 to 30 mils.

[0058] At least one advantage of this process is that there are no extra steps required (as is the case, for example with electron beam crosslinking). A further advantage is that the method can utilize standard equipment, in contrast to the special equipment required for radiation crosslinking which costs between one and five million dollars. Also, the present method is advantageous in preventing exposure to potential health hazards from radiation where radiation crosslinking is used.

[0059] The following examples show by way of illustration and not by way of limitation the practice of this invention.

[0060] Example 1

[0061] Backing Formulation

Description	(%)
SX522A – silane grafted LDPE	91.0
LDPE	6.95
Carbon black	2.00
Dibutyl tin dilaurate	0.05

[0062] Adhesive Formulation

Description	(%)
Vector® 4113 (S-I-S)	48.2
Vector® 4114 (S-I-S)	8.0
Escorez® 1310 (C_5 Tackifier)	25.7
Adtac® LV	4.8
Paraflex® 168	12.8
Irganox® B215	0.5
Dibutyl tin dilaurate	-

[0063] The adhesive was prepared in advance in a sigma blade mixer and then extrusion fed to the calender. Backing materials were dry blended in the required proportions with the catalyst and carbon black contained in precompounded

masterbatches. A product comprised of 4 mils of backing and 2 mils of adhesive was formed in a single pass through a 3-roll calender stack under the conditions similar to those described above. The resulting 6-mil tape was identified as X-02042.

[0064] Example 2

[0065] Backing Formulation

Description	(%)
SX522A – silane grafted LDPE	96.0
LDPE	2.0
Carbon black	2.0
Dibutyl tin dilaurate	-

[0066] Adhesive Formulation

Description	(%)
Vector® 4113 (S-I-S)	48.15
Vector® 4114 (S-I-S)	8.0
Escorez® 1310 (C_5 Tackifier)	25.7
Adtac® LV	4.8
Paraflex® 168	12.8
Irganox® B215	0.5
Dibutyl tin dilaurate	0.05

[0067] The adhesive was prepared in advance in a sigma blade mixer and then extrusion fed to the calender. Dibutyl tin dilaurate was added to the adhesive in a liquid form and dispersed throughout. Backing materials were dry blended in the required proportions and fed to the calender. A product comprised of 4 mils of backing and 2 mils of adhesive was formed in a single pass through a 3-roll calender stack under the similar to those described above. The resulting 6-mil tape was identified as X-02045.

[0068] Example 3

[0069] Backing Formulation

Description	(%)
SX522A – silane grafted LDPE	69.5

LDPE	28.46
Carbon black	2.0
Dibutyl tin dilaurate	0.04

[0070] Adhesive Formulation

Description	(%)
Vector® 4113 (S-I-S)	48.2
Vector® 4114 (S-I-S)	8.0
Escorez® 1310 (C_5 Tackifier)	25.7
Adtac® LV	4.8
Paraflex® 168	12.8
Irganox® B215	0.5
Dibutyl tin dilaurate	-

[0071] The adhesive was prepared in advance in a sigma blade mixer and then extrusion fed to the calender. Backing materials were dry blended in the required proportions with the catalyst and carbon black contained in precompounded masterbatches. Virgin LDPE (Novapol® LE-0220-A) was added and the loading of organotin catalyst reduced proportionally. A product comprised of 4 mils of backing and 2 mils of adhesive was formed in a single pass through a 3-roll calender stack under similar to those described above. The resulting 6-mil tape was identified as X-02043.

[0072] Analytical Methods

[0073] Tests for temperature resistance were conducted on the three tapes of Examples 1-3. Comparisons were made between the example products to understand the effect of crosslink density and the method of catalyst introduction. A further comparison of all products was made to that of a standard, non-crosslinked PE tape, Autolon® 824. The following methods were followed to assess high temperature performance.

[0074] Hot Creep Test: The test method for measurement of hot creep of polymeric insulation is adapted from ICEA Publication T-28-562-1995, March 1995 (Insulated Cable Engineers Association, Inc. South Yarmouth, Massachusetts). The procedure is suited for determining the relative degree of crosslinking of XPE tapes. The test is divided in two parts.

[0075] Elongation Test: A piece of tape (1" x 6") is subjected to a constant load stress (29 lbs./in² or 53 g for a 4-mil tape backing) while suspended in an air oven at a specified elevated temperature (ex. 125°C) for 15 minutes. The increase in elongation of the tape is then determined while still in the oven.

[0076] Set Test: Immediately after the elongation test has been completed on the tape, the same specimen with the load stress removed, is subjected to an additional 5 minutes in the oven at the same elevated temperature. The tape is then removed and allowed to cool at room temperature. The permanent set of the specimen, based on original length, is then determined.

[0077] Harness Bundle Test: An in-house method to determine the inherent resistance to melting of polymer backed tape products. A bundle of 18 AWG wires covered with XPE jacketing are covered with a continuous wrap of the test tape. The harness bundle is subjected to a forced air oven at the desired temperature for 72 hours. Upon removal, the sample is cooled then examined for damage. A tape is considered resistant to a given temperature if the product shows no sign of melting and can be unwrapped from the wires with the backing intact.

[0078] Analytical Data

[0079] Hot Creep

	125°C		150°C	
Tape	Elongation	Set	Elongation	Set
X-02042	2%	-10%	71%	-28%
X-02045	10%	-5%	120% +	-
X-02043	8%	-8%	Fail	-
Autolon® 824	Fail	-	Fail	-

[0080] Harness Bundle

	125°C	150°C	175°C
X-02042	Pass	Pass	Pass
X-02045	Pass	Pass	Pass
X-02043	Pass	Pass	Pass
Autolon® 824	Fail	Fail	Fail

[0081] Mechanical Properties (per ASTM D1000)

	Tensile Strength (lb./in.)	Ultimate Elongation (%)
X-02042	20	75
X-02045	20	110
X-02043	21	100
Autolon® 824	12	85

[0082] As shown above, all tapes outperformed test tape (Autolon® 824) in each of the tests conducted. By way of comparison, the test tape (Autolon® 824) melted quickly at 125°C when submitted to the Hot Creep test. In contrast, the crosslinked resin based tapes showed excellent performance at 125°C, while fully crosslinked samples performed best at 150°C. Of note, the sample tape having the crosslinking catalyst present in the adhesive layer (X02045) showed improved properties over the test tape. Thus, even where diluted cross-linking may occur due to locating the catalyst in the adhesive, rather than admixing directly with the backing compound, thermal properties are improved over known tapes. Crosslinking dilution which may arise in this embodiment may be improved by use of stronger or a higher concentration of the catalyst in the adhesive.

[0083] Further, under simulation of the wire harnessing application, the 3 XPE based tapes are performing very well, even at 175°C. The 3 XPE tapes may soften, as indicated by the Hot Creep test results, but maintain sufficient integrity to hold the harness together and protect it adequately. As expected, the regular LDPE based tape Autolon® 824 is not able to sustain the heat at temperatures of 125°C and above.

[0084] Thus, the tensile strength of XPE based tapes is superior to a LDPE based product. This increased strength supplied by crosslinking was not shown to compromise the ultimate elongation and hence the conformability of the tape.

[0085] As can be appreciated, alternative methods of practicing this invention can be envisioned. For example, production technologies known to those skilled in the art such as tandem extrusion or co-extrusion may be utilized to form the layers of the tape product. Further, a preformed backing layer may be utilized onto which adhesive is applied in any way known or developed. Further, a preformed backing layer and/or preformed adhesive layers may be utilized. Preferably in any of these embodiments, the backing material comprises a cross-linked ethylene based,

polymeric resin, and most preferably silane cross-linked resin. Also, preferably the adhesive material comprises a catalyst for the cross-linking reaction. Further, the tape product is preferably halogen free and has high performance at elevated temperatures.

WE CLAIM:

1. A temperature resistant tape having a thickness comprising:

a backing composition layer having an upper and a lower surface area, wherein the backing composition comprises a crosslinked ethylene polymer; and

an adhesive composition layer adhered to the backing composition layer lower surface area.

2. The tape of claim 1, wherein the crosslinked ethylene polymer is at least one selected from the group comprising: polyethylene, low density polyethylene, linear low density polyethylene and high density polyethylene.

3. The tape of claim 1, wherein the backing composition further comprises at least one copolymer selected from the group comprising: ethylene vinyl acetate, ethylene methyl acrylate, ethylene butyl acetate, ethylene ethyl acrylate, ethylene acrylic elastomer and ethylene acrylic acid.

4. The tape of claim 1, wherein the backing composition further comprises at least one elastomer selected from the group comprising natural or synthetic polyisoprene, ethylene propylene rubber, diene terpolymers, butyl rubber and styrene-butadiene.

5. The tape of claim 1, wherein the crosslinked ethylene polymer is crosslinked by silane grafting.

6. The tape claim 1, wherein the backing layer composition further comprises about 0.2 to about 3.0 percent by weight of silane.

7. The tape claim 1, wherein the backing layer composition further comprises about 0.2 to about 1.8 percent by weight of silane.

8. The tape of claim 1, wherein the backing layer composition further comprises at least one additive selected from group comprising: process aids, heat stabilizers, antioxidants, catalysts, pigments, flame retardants and fillers.

9. The tape of claim 1, wherein the adhesive composition layer comprises a pressure sensitive adhesive or a semi-pressure sensitive adhesive.

10. The tape of claim 9 wherein the adhesive composition is crosslinked.

11. The tape of claim 9 wherein the adhesive composition layer comprises at least one of the items selected from the group including: butyl rubber, natural rubber, ethylene propylene rubber, polyisoprene, styrene-isoprene-styrene, styrene-butyl-styrene or styrene-ethylene-butyl-styrene.

12. The tape of claim 9 wherein the adhesive layer of claim 1 further comprises additives selected from the group comprising: tackifying resins, plasticizers, vulcanizing agents, stabilizers, flame retardants, bactericides, fillers, catalysts and pigments.

13. The temperature resistant tape of claim 1 wherein the adhesive composition layer and the backing composition layer are halogen free.

14. A temperature resistant tape having a thickness comprising:

a backing composition layer having an upper and a lower surface area, the backing composition comprising a silane crosslinked low density polyethylene polymer; and

an adhesive composition layer adhered to the backing composition layer lower surface area, the adhesive composition comprising a pressure sensitive adhesive or a semi-pressure sensitive adhesive.

15. The temperature resistant tape of claim 14 wherein the backing composition layer comprises about 50% to about 100% by weight silane crosslinked low density polyethylene polymer.

16. The temperature resistant tape of claim 14 wherein the backing composition layer comprises about 85% to about 90% by weight silane crosslinked low density polyethylene polymer.

17. The tape of claim 14 wherein the adhesive composition is crosslinked.

18. The temperature resistant tape of claim 14 wherein the backing composition layer and adhesive composition layer are substantially halogen free.

19. A temperature resistant tape having a thickness comprising:

a backing composition layer having an upper and a lower surface area, the backing composition comprising at least about 85 to about 90% by weight of crosslinked low density polyethylene polymer; and

an adhesive composition layer adhered to the backing composition layer lower surface area, the adhesive composition comprising a crosslinked pressure sensitive adhesive,

wherein the backing composition layer and adhesive composition layer are substantially halogen free.

20. A temperature resistant tape having a thickness comprising:

a backing composition layer having an upper and a lower surface area, the backing composition comprising a crosslinkable ethylene polymer; and

an adhesive composition layer adhered to the backing composition layer lower surface area, the adhesive composition comprising a pressure sensitive adhesive or a semi-pressure sensitive adhesive, the adhesive further having a catalyst for curing the crosslinkable ethylene polymer.

21. The temperature resistant tape of claims 1, 14, 19 or 20 which maintains its structural and chemical integrity at temperatures exceeding about 125°C.

22. The temperature resistant tape of claims 1, 14, 19 or 20 which maintains its structural and chemical integrity over a temperature range of about -40°C to about 185°C.

23. An article of manufacture comprising a substrate having a surface area and a temperature resistant tape of claim 1, 14, 19 or 20 adhered to the surface of the substrate.

24. The method of manufacturing a temperature resistant protective tape comprising the steps of:

a. extruding a backing composition containing crosslinkable ethylene based, polymeric resin and a catalyst at a selected temperature to a first calender nip, between a top roll at a selected temperature and a center roll at a selected temperature;

b. forming a backing composition layer on a center roll at a selected temperature;

c. extruding an adhesive composition at a selected temperature to a second nip between the center roll at a selected temperature and a bottom roll at a selected temperature;

d. forming a tape comprising the backing composition layer and an adhesive composition layer;

e. reacting the crosslinkable ethylene based polymeric resin to form crosslinks in the backing composition.

25. The method of manufacturing a temperature resistant protective tape comprising the steps of:

a. extruding a backing composition containing crosslinkable ethylene based, polymeric resin at a selected temperature to a first calender nip, between a top roll at a selected temperature and a center roll at a selected temperature;

b. forming a backing composition layer on a center roll at a selected temperature;

c. extruding an adhesive composition including a catalyst for crosslinking at a selected temperature to a second nip between the center roll at a selected temperature and a bottom roll at a selected temperature;

d. forming a tape comprising the backing composition layer and an adhesive composition layer;

e. reacting the crosslinkable ethylene based polymeric resin to form crosslinks in the backing composition.

26. The method of claim 24 or 25, wherein ambient moisture acts as a reactant for the crosslinkable resin.

27. The method of claim 24 or 25 wherein the crosslinking ethylene based, polymeric resin is silane crosslinked low density polyethylene.

28. The method of manufacturing a temperature resistant protective tape comprising the steps of:

a. obtaining a backing layer material comprising a crosslinkable polymeric

resin;

b. applying an adhesive layer material to the backing layer material, the adhesive having a catalyst for reacting with the crosslinkable polymeric resin;

c. reacting the crosslinkable polymeric resin to form crosslinks in the backing layer material.

29. The method of manufacturing a temperature resistant protective tape comprising the steps of:

a. obtaining a backing layer material comprising a crosslinkable polymeric resin;

b. applying an adhesive layer material to the backing layer material;

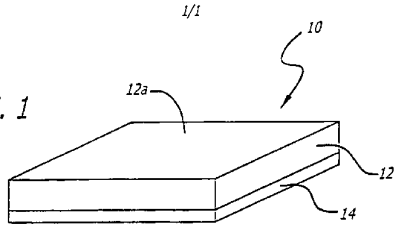
c. reacting the crosslinkable polymeric resin to form crosslinks in the backing layer material.

30. The method of claim 28 or 29 wherein the crosslinkable ethylene based, polymeric resin is silane crosslinkable low density polyethylene.

31. The method of claim 28 or 29 wherein ambient moisture acts as a reactant for the crosslinkable resin.

32. The method of claim 28 or 29 wherein the method of manufacture is substantially free of halogen.

FIG. 1



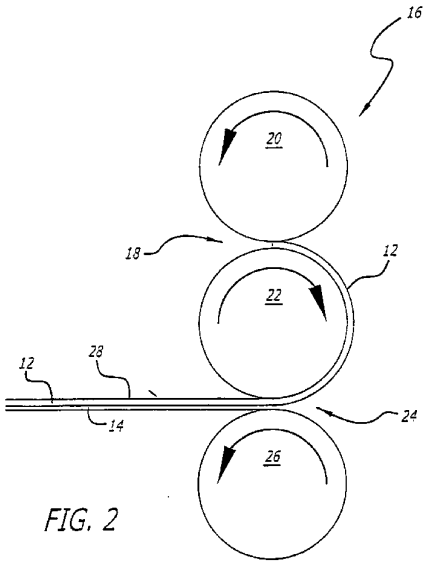


FIG. 2

【手続補正書】
【提出日】平成15年5月16日(2003.5.16)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
上下両表面区域を備え、基材組成物が約８５～約１００重量％の架橋したエチレン重合体を含む基材組成物層と、
基材組成物層の下部表面区域に付着する接着剤組成物層と、を含む単一の厚みを持つ温度耐性テープ。
【請求項２】
架橋したエチレン重合体が、ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレンおよび高密度ポリエチレンを含む群から選択される少なくとも１つである、請求項１記載のテープ。
【請求項３】
基材組成物が、エチレン酢酸ビニル、エチレンメチルアクリレート、エチレン酢酸ブチル、エチレンエチルアクリレート、エチレンアクリルエラストマーおよびエチレンアクリル酸を含む群から選択される少なくとも１つの共重合体をさらに含む、請求項１記載のテープ。
【請求項４】
基材組成物が、天然または合成ポリイソプレン、エチレンプロピレンゴム、ジエンターポリマー、ブチルゴムおよびスチレンブタジエンを含む群から選択される少なくとも１つのエラストマーをさらに含む、請求項１記載のテープ。
【請求項５】
架橋したエチレン重合体がシラングラフトによって架橋されている、請求項１記載のテープ。
【請求項６】
基材層組成物が約０．２から約３．０重量％のシランをさらに含む、請求項１記載のテープ。
【請求項７】
基材層組成物が約０．２から約１．８重量％のシランをさらに含む、請求項１記載のテープ。
【請求項８】
基材層組成物が、加工助剤、熱安定剤、酸化防止剤、触媒、顔料、難燃剤および充填材を含む群から選択される少なくとも１つの添加剤をさらに含む、請求項１のテープ。
【請求項９】
接着剤組成物層が感圧接着剤または半感圧接着剤を含む、請求項１記載のテープ。
【請求項１０】
接着剤組成物が架橋されている、請求項９記載のテープ。
【請求項１１】
接着剤組成物層が、ブチルゴム、天然ゴム、エチレンプロピレンゴム、ポリイソプレン、スチレンイソプレンスチレン、スチレンブチルスチレンまたはスチレンエチレンブチルスチレンを含む群から選択されたもののうち少なくとも１つを含む、請求項９記載のテープ。
【請求項１２】
請求項１記載の接着剤層が、粘着付与樹脂、可塑剤、加硫剤、安定剤、難燃剤、殺菌剤、充填材、触媒および顔料を含む群から選択される添加剤をさらに含む、請求項９記載のテ

ープ。
【請求項１３】
接着剤組成物層および基材組成物層がハロゲンフリーである、請求項１記載の温度耐性テープ。
【請求項１４】
上下両表面区域を持ち、基材組成物が約８５～約１００重量％のシラン架橋した低密度ポリエチレン重合体を含む基材組成物層と、
基材組成物層の下部表面区域に付着し、接着剤組成物が感圧接着剤または半感圧接着剤を含む接着剤組成物層と、を含む単一の厚みを持つ温度耐性テープ。
【請求項１５】
基材組成物層が、約８５から約９０重量％のシラン架橋した低密度ポリエチレン重合体を含む、請求項１４記載の温度耐性テープ。
【請求項１６】
接着剤組成物が架橋されている、請求項１４記載のテープ。
【請求項１７】
基材組成物層および接着剤組成物層が実質的にハロゲンフリーである、請求項１４記載の温度耐性テープ。
【請求項１８】
上下両表面区域を持ち、基材組成物が少なくとも約８５から約９０重量％の、架橋した低密度ポリエチレン重合体を含む基材組成物層と、
基材組成物層の下部表面区域に付着し、接着剤組成物が架橋結合感圧接着剤を含む接着剤組成物層とを含み、
基材組成物層と接着剤組成物層とが実質的にハロゲンフリーであることを特徴とする単一の厚みを持つ温度耐性テープ。
【請求項１９】
上下両表面区域を持ち、基材組成物が約８５～約１００重量％の架橋可能なシラングラフトエチレン重合体を含む基材組成物層と、
基材組成物層の下部表面区域に付着し、接着剤組成物が感圧接着剤または半感圧接着剤を含み、架橋可能なエチレン重合体を硬化させる触媒をさらに有する接着剤組成物層と、を含む単一の厚みを持つ温度耐性テープ。
【請求項２０】
約１２５℃を越える温度において構造的および化学的完全性を維持する、請求項１、１４、１８または１９記載の温度耐性テープ。
【請求項２１】
氷点下約４０℃から約１８０℃の温度範囲にわたって構造的および化学的完全性を維持する、請求項１、１４、１８または１９記載の温度耐性テープ。
【請求項２２】
表面区域を持つ基質と、その基質表面に付着した請求項１、１４、１８または１９記載の温度耐性テープとを含む製造品。
【請求項２３】
温度耐性保護テープの製造方法であって、
ａ．　約８５～約１００重量％の架橋可能なエチレンを基にした重合体樹脂および触媒を含有する基材組成物を、選択された温度にある上部ロールと選択された温度にある中央ロールの間を通して、第一カレンダーニップへ選択された温度にて押し出し成形する工程と、
ｂ．　選択された温度にある中央ロール上で基材組成物層を形成する工程と、
ｃ．　選択された温度にある接着剤組成物を、選択された温度にある中央ロールと選択された温度にある下部ロールの間を通して、第二カレンダーニップへ選択された温度で押し出し成形する工程と、
ｄ．　基材組成物層および接着剤組成物層を含むテープをワンステップカレンダー処理に

より形成し、それにより接着剤組成物を基材組成物層に直接カレンダー仕上する工程と、
ｅ．　架橋可能なエチレンを基にした重合体樹脂を反応させて基材組成物内に架橋を形成する工程と、
を含む方法。
【請求項２４】
温度耐性保護テープの製造方法であって、
ａ．　約８５～約１００重量％の架橋結可能なエチレンを基にした重合体樹脂を含有する基材組成物を、選択された温度にある上部ロールと選択された温度にある中央ロールの間を通して、第一のカレンダーニップへ選択された温度にて押し出し成形する工程と、
ｂ．　選択された温度にある中央ロール上で基材組成物層を形成する工程と、
ｃ．　架橋させるための触媒を含む接着剤組成物を、選択された温度にある中央ロールと選択された温度にある下部ロールの間を通して、第二カレンダーニップへ選択された温度で押し出し成形する工程と、
ｄ．　基材組成物層および接着剤組成物層を含むテープをワンパスカレンダー処理により形成し、それにより接着剤組成物を基材組成物層に直接カレンダー仕上する工程と、する工程と、
ｅ．　架橋可能なエチレンを基にした重合体樹脂を反応させて基材組成物内に架橋を形成する工程と、
を含む方法。
【請求項２５】
周囲の水分が架橋可能な樹脂の反応物質として作用する、請求項２３または２４記載の方法。
【請求項２６】
架橋結合しているエチレンを基にした重合体樹脂がシラン架橋した低密度ポリエチレンである、請求項２３または２４記載の方法。
【請求項２７】
温度耐性保護テープの製造方法であって、
ａ．　約８５～約１００重量％の架橋可能な重合体樹脂を含む基材層材料を入手する工程と、
ｂ．　接着剤が架橋可能な重合体樹脂と反応する触媒を有する接着剤層材料を基材層材料にワンステップカレンダー処理により塗布し、それにより接着剤組成物を基材組成物層に直接カレンダー仕上する工程と、
ｃ．　架橋可能な重合体樹脂を反応させて基材層材料内に架橋を形成する工程と、
を含む方法。
【請求項２８】
温度耐性保護テープの製造方法であって、
ａ．　約８５～約１００重量％の架橋可能な重合体樹脂を含む基材層材料を入手する工程と、
ｂ．　接着剤層材料を基材層材料にワンステップカレンダー処理により塗布し、それにより接着剤組成物を基材組成物層に直接カレンダー仕上する工程と、
ｃ．　架橋可能な重合体樹脂を反応させて基材層材料内に架橋を形成する工程と、
を含む方法。
【請求項２９】
架橋可能なエチレンを基にした重合体樹脂がシラン架橋可能な低密度ポリエチレンである請求項２７または２８記載の方法。
【請求項３０】
周囲の水分が架橋可能な樹脂の反応物質として作用する、請求項２７または２８記載の方法。
【請求項３１】
製造方法が実質的にハロゲンフリーである、請求項２８または２９記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/13291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J7/02

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)
IPC 7 C09J

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	EP 0 803 530 A (SENTINEL PRODUCTS CORP) 29 October 1997 (1997-10-29) claims 1-7,9-11,14,15,29-32 examples ---	1-3, 5-19, 21-23
X Y	US 5 407 726 A (SERRA JERRY ET AL) 18 April 1995 (1995-04-18) cited in the application claim 1 examples 1,2 column 2, line 27 - line 66 --- -/--	1,2, 8-12, 21-23,29 24

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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
27 August 2002	19/09/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Schlicke, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 02/13291

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 366 915 A (GEN ELECTRIC) 31 January 1963 (1963-01-31) claim page 1, line 5 - line 9 page 1, line 24 - line 29 page 1, line 37 - line 47 ---	1,2, 8-10,12, 13,21-23
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199310 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1993-080614 XP002211209 & JP 05 025441 A (SEKISUI CHEM IND CO LTD) , 2 February 1993 (1993-02-02) abstract ---	1-3, 5-10,12, 13,21-23
Y	US 3 088 848 A (LUDWIG TRITSCH) 7 May 1963 (1963-05-07) claims 1-3 -----	24

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

....ormation on patent family members

International Application No
PCT/US 02/13291

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0803530	A	29-10-1997	BR	9701954 A	17-11-1998
			CA	2203595 A1	26-10-1997
			CN	1168405 A	24-12-1997
			EP	0803530 A2	29-10-1997
			JP	10036781 A	10-02-1998
			US	6350512 B1	26-02-2002
US 5407726	A	18-04-1995	AU	631467 B2	26-11-1992
			AU	6665190 A	23-05-1991
			CA	2029731 A1	15-05-1991
			DE	69018031 D1	27-04-1995
			DE	69018031 T2	20-07-1995
			EP	0430488 A1	05-06-1991
CH 366915	A	31-01-1963	BE	545403 A	
JP 5025441	A	02-02-1993	NONE		
US 3088848	A	07-05-1963	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 バーンズ，スコット・シー
カナダ国、オンタリオ ケー７ブイ ４ジー６、レンフルー、アイビー・アベニュー ８２
(72)発明者 ポアソン，ダニエル
カナダ国、オンタリオ ケー７ブイ ３ゼット５、レンフルー、リバービュー・ドライブ ３７７
(72)発明者 ハドルストン，エルウィン
アメリカ合衆国、テネシー ３７０２７、ブレントウッド、メドウ・レイク・ロード ５３１７

Ｆターム(参考) 4F100 AA37 AH05G AH06C AH08 AJ01C AK04C AK05C AK06C AK08C AK08G
AK09C AK09G AK12G AK28C AK28G AK63C AK64C AK64G AK68C AK70C
AK71C AK73C AK73G AK75C AL01G AL04C AL05C AL05G AL08C AN02C
AT00A AT00B AT00C BA03 BA06 BA07 BA10A BA10B CA03G CA04G
CA05C CA05G CA06C CA08C CA08G CA13C CA17G CA23C CA23G CB00G
EH17 EH172 EJ05 EJ051 EJ08 EJ082 GB32 GB41 JC00G JL07
JL10C JL10G JL11G JL13G JN01 YY00C
4J004 AA04 AA05 AA07 AB01 CA04 CB03 CC02
4J040 CA011 CA091 CA101 DA021 DA031 DA111 DA141 DB021 DB071 JA09
JB09 KA14 KA16 LA08 MA11 PA23