

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4246383号
(P4246383)

(45) 発行日 平成21年4月2日 (2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月16日 (2009.1.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 27/08 (2006.01)
 C O 8 L 23/04 (2006.01)
 C O 8 L 83/04 (2006.01)
 B 3 2 B 27/30 (2006.01)
 B 6 5 D 1/00 (2006.01)

C O 8 L 27/08
 C O 8 L 23/04
 C O 8 L 83/04
 B 3 2 B 27/30
 B 6 5 D 1/00

C

請求項の数 27 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-519026 (P2000-519026)
 (86) (22) 出願日 平成10年9月18日 (1998.9.18)
 (65) 公表番号 特表2001-521967 (P2001-521967A)
 (43) 公表日 平成13年11月13日 (2001.11.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/019590
 (87) 国際公開番号 W01999/023158
 (87) 国際公開日 平成11年5月14日 (1999.5.14)
 審査請求日 平成17年9月16日 (2005.9.16)
 (31) 優先権主張番号 08/961,176
 (32) 優先日 平成9年10月30日 (1997.10.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ イン
 コーポレイティド
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100092624
 弁理士 鶴田 準一
 (74) 代理人 100087871
 弁理士 福本 積
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出可能な塩化ビニリデンポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 塩化ビニリデンポリマー、及び(2) 分子量が50,000以上であり、粘度が室温において90,000センチポアズ以上であるシロキササンポリマーを20～100パーセント有するシリコンポリマーとポリオレフィンキャリヤポリマーのブレンドを含む濃厚物を含む塩化ビニリデンポリマー組成物であって、前記濃厚物が塩化ビニリデンポリマーの押出性を向上させるのに十分な、この組成物の質量を基準として0.01～10wt%の量存在する、塩化ビニリデンポリマー組成物。

【請求項 2】

前記塩化ビニリデンポリマーが、塩化ビニリデンモノマー60～99wt%と、この塩化ビニリデンモノマーと共重合可能なモノエチレン系不飽和モノマー40～1wt%を含むモノマー混合物より形成されたものである、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

前記モノエチレン系不飽和モノマーが、塩化ビニル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリロニトリル、又はメタクリロニトリルである、請求項2記載の組成物。

【請求項 4】

前記シリコンポリマーが、組成物の質量を基準として、0.005～5wt%の量存在する、請求項1記載の組成物。

【請求項 5】

10

20

前記シリコーンポリマーが、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルジフェニルシロキサン又はポリメチルアルキルアリアルシロキサンである、請求項1記載の組成物。

【請求項6】

前記ポリオレフィンが高密度ポリエチレンである、請求項1記載の組成物。

【請求項7】

前記濃厚物が、0.1～99.9wt%のシリコーンポリマーと99.9～0.1wt%の高密度ポリエチレンのブレンドを含む、請求項6記載の組成物。

【請求項8】

前記濃厚物が、10～90wt%のシリコーンポリマーと90～10wt%の高密度ポリエチレンのブレンドを含む、請求項6記載の組成物。

【請求項9】

前記濃厚物が、25～75wt%のシリコーンポリマーと75～25wt%の高密度ポリエチレンのブレンドを含む、請求項6記載の組成物。

【請求項10】

前記濃厚物が、この濃厚物の質量を基準として、50wt%のポリジメチルシロキサンと50wt%の高密度ポリエチレンのブレンドを含む、請求項6記載の組成物。

【請求項11】

(1) 塩化ビニリデンポリマー、及び(2) 分子量が50,000以上であり、粘度が室温において90,000センチポアズ以上であるシロキサンポリマーを20～100パーセント有するシリコーンポリマーとポリオレフィンキャリヤポリマーのブレンドを含む濃厚物を含む単層構造体であって、前記濃厚物が塩化ビニリデンポリマーの押出性を向上させるのに十分な、この単層構造体の質量を基準として0.01～10wt%の量存在する、塩化ビニリデンポリマー組成物。

【請求項12】

(1) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの1以上の層であって、1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか異なる、及び(2) 塩化ビニリデンポリマーと、分子量が50,000以上であり、粘度が室温において90,000センチポアズ以上であるシロキサンポリマーを20～100パーセント有するシリコーンポリマーとポリオレフィンキャリヤポリマーのブレンドを含む濃厚物を含む塩化ビニリデンポリマー組成物であって、前記濃厚物が塩化ビニリデンポリマーの押出性を向上させるのに十分な、前記塩化ビニリデンポリマー組成物の質量を基準として0.01～10wt%の量存在する、塩化ビニリデンポリマー組成物の1以上の層、を含む多層構造体。

【請求項13】

(1) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第1の外層、(2) 請求項1記載の塩化ビニリデンポリマー組成物のコア層、及び(3) 第1の外層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる有機ポリマーの第2の外層、を含む、請求項12記載の多層構造体。

【請求項14】

(1) 請求項1記載の塩化ビニリデンポリマー組成物の第1の外層、(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドのコア層、及び(3) コア層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる有機ポリマーの第2の外層、を含む、請求項12記載の多層構造体。

【請求項15】

(1) 請求項1記載の塩化ビニリデンポリマー組成物の第1の外層、(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドのコア層、及び(3) 第1の外層の塩化ビニリデンポリマー組成物と同じであるか又は異なる塩化ビニリデンポリマー組成物の第2の外層、を含む、請求項12記載の多層構造体。

【請求項16】

前記多層構造体の隣接する層の間に接着層が挿入されている、請求項12記載の多層構造体。

10

20

30

40

50

【請求項 1 7】

前記有機ポリマーが、ポリオレフィン、ポリアミド又はポリスチレンである、請求項 1 2 記載の多層構造体。

【請求項 1 8】

前記ポリオレフィンが、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン／酢酸ビニルコポリマー、エチレン／プロピレンコポリマー、エチレン／ブテン-1コポリマー、もしくはポリエチレンテレフタレート、又はこれらのコポリマーである、請求項 1 7 記載の多層構造体。

【請求項 1 9】

厚さが $1.27 \sim 5080 \mu\text{m}$ ($0.05 \sim 200$ ミル) である、請求項 1 2 記載の多層構造体。

10

【請求項 2 0】

(1) 塩化ビニリデンポリマーと、分子量が50,000以上であり、粘度が室温において90,000センチポアズ以上であるシロキサンプリマーを20～100パーセント有するシリコーンポリマーとポリオレフィンキャリヤポリマーのブレンドを含む濃厚物を含む塩化ビニリデンポリマー組成物であって、前記濃厚物が塩化ビニリデンポリマーの押出性を向上させるのに十分な、前記塩化ビニリデンポリマー組成物の質量を基準として0.01～10wt%の量存在する、塩化ビニリデンポリマー組成物の1以上の層、及び(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドを含み、1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる、残余の層、を有する、5層又は7層構造体。

【請求項 2 1】

20

(1) 塩化ビニリデンポリマー組成物の2つの外層、及び(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの3つのコア層、ここで1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる、を含む、請求項 2 0 記載の5層構造体。

【請求項 2 2】

(1) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの2つの外層、ここで1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる、及び(2) 塩化ビニリデンポリマー組成物の3つのコア層、を含む、請求項 2 0 記載の5層構造体。

【請求項 2 3】

(1) 塩化ビニリデンポリマー組成物の2つの外層、(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第1のコア層、(3) 塩化ビニリデンポリマー組成物の第2のコア層、(4) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第3のコア層、(5) 塩化ビニリデンポリマー組成物の第4のコア層、及び(6) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第5のコア層、ここで1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる、を含む、請求項 2 0 記載の7層構造体。

30

【請求項 2 4】

(1) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの2つの外層、(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第1のコア層、(3) 塩化ビニリデンポリマー組成物の第2のコア層、(4) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第3のコア層、(5) 塩化ビニリデンポリマー組成物の第4のコア層、及び(6) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第5のコア層、ここで1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる、を含む、請求項 2 0 記載の7層構造体。

40

【請求項 2 5】

前記構造体が5層又は7層構造体であり、前記フィルムの少なくとも2つの隣接する層の間に接着層が挿入されている、請求項 1 9 記載の5層もしくは7層構造体。

【請求項 2 6】

請求項 1 1 記載の単層構造体を含む硬質容器。

【請求項 2 7】

請求項 1 2 記載の多層構造体を含む硬質容器。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、押出性が向上した、塩化ビニリデンポリマー（P V D C）組成物に関する。

【0002】

溶融加工の間のP V D C分解生成物の発生を抑制するため、最終製品に加工する前に、加工助剤、例えば滑剤（例えば内部及び外部タイプ）、オレフィンワックス及びオイルが塩化ビニリデンポリマーと混合されてきた。しかし、所望の加工条件において長時間押し出しを行うと、塩化ビニリデンポリマーと押出スクリー及びダイの金属表面の間に過度の接着が生ずることが見出された。この接着は、塩化ビニリデンポリマーの滞留時間を長くし、これは分解を促進し、ダイ表面における付着発生もしくは脱離発生、並びにスクリー及びダイ金属表面におけるカーボンの付着の発生を引き起こす。

10

【0003】

P V D C溶融体とスクリー及びダイ金属表面の間の過度の接着から生ずる分解のレベルを許容できないほどのレベルにすることなく、粉末又はペレットの形態で押し出すことのできる塩化ビニリデンポリマー組成物を提供することが望ましい。

【0004】

一態様において、本発明は、(1) 塩化ビニリデンポリマー、及び(2) 塩化ビニリデンポリマーの押出性を向上させるのに十分な量の、シリコーンポリマーと好適なキャリアポリマーのブレンドを含む濃厚物、を含む塩化ビニリデンポリマー（P V D C）組成物である。

【0005】

20

本発明者は、P V D Cにシリコーン／キャリアポリマー濃厚物を添加することにより、スクリー及びダイの金属表面への接着度を低下させ、P V D Cの押出性を向上させることを見出した。本発明のP V D C組成物は、向上した押出性を有すると考えられる。本明細書において、「向上した押出性」とは、押出機において所望の加工条件にした場合に、シリコーン／キャリアポリマー濃厚物を含まないP V D C組成物と比較して、ポリマー組成物が熱に対して敏感ではなく、従って押出品が、ダイ表面付着、抜け発生及び押出機スクリー及びダイ表面におけるカーボン付着の形態での分解生成物のレベルが低く、変色が抑制され、塩化水素の発生が抑制され、そして押出品に対する機械エネルギーが低く、すなわちポリマー組成物の摩擦及び粘度が低いためにポリマーの押出品に費やされるエネルギー量が低いことを意味する。

30

【0006】

本発明において用いることのできる塩化ビニリデンポリマーは当該分野において公知である。例えば、米国特許第 3,642,743号及び 3,879,359号を参照されたい。最も一般的なP V D C樹脂は、The Dow Chemical Companyの商標であるSaran 樹脂として知られている。本明細書において、「塩化ビニリデンポリマー」又は「P V D C」は、塩化ビニリデンのホモポリマーのみならず、主要成分が塩化ビニリデンであり、残余が塩化ビニリデンモノマーと共重合可能な1種以上のモノエチレン系不飽和モノマーである、塩化ビニリデンのコポリマー及びターポリマーを包含する。塩化ビニリデンポリマーの製造用に本発明において用いることのできるモノエチレン系不飽和モノマーは、塩化ビニル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリロニトリル、及びメタクリロニトリルを含む。好ましいエチレン系不飽和モノマーは、塩化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルアクリレート、及びアルキルメタクリレートを含む。より好ましいエチレン系不飽和モノマーは、塩化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、及びアルキル基あたりの炭素原子数が1～8であるアルキルアクリレート及びアルキルメタクリレートを含む。

40

【0007】

好ましくは、塩化ビニリデンポリマーは、塩化ビニリデンインターポリマーの総質量を基準として、60～99wt%の塩化ビニリデンモノマー、及び40～1wt%のモノエチレン系不飽和モノマーを含むモノマー混合物より形成される。より好ましくは、モノエチレン系不飽和モノマーの量は、塩化ビニリデンポリマーの総質量を基準として、40～4wt%、最も

50

好ましくは40～6wt%である。

【0008】

塩化ビニリデンポリマーの製造用に本発明において用いることのできるシリコーン／キャリヤポリマー濃厚物は、従来の溶融加工法を用いて、シリコーンポリマーとキャリヤポリマー（例えばHDPE）を溶融体で混合することにより製造される。用いることのできる従来の溶融加工装置は、加熱された2軸配合ミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、一軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機を含む。シリコーンポリマーとキャリヤポリマーは、目視によりこれらの均質なブレンドが形成されるに十分な条件において十分な時間混合することが望ましい。

【0009】

濃厚物の製造用に本発明において用いることのできるシリコーンポリマーは、高粘度シリコーン液を含む。「高粘度シリコーン液」とは、分子量の高い広範囲のポリシロキサン材料を意味する。この高粘度シリコーン液は、シリコーンガムとして特徴付けられ、平均分子量が約50,000以上であり、室温において90パスカル秒（90,000センチポアズ）の粘度を与えるシロキサンポリマーを20～100パーセント含む。好ましいポリシロキサンは、ポリジメチルシロキサン、ポリジメチルジフェニルシロキサン及びポリメチルアルキルアールシロキサンである。これらの液体は粘度が高いため、取扱いが困難であり、固体熱可塑性ポリマーとの従来の混合装置に供給することが困難であることが知られている。例えば、米国特許第 4,446,090号を参照されたい。

【0010】

濃厚物の製造用に本発明において用いられるシリコーンポリマーの量は、濃厚物の総質量を基準として、0.1～99.9wt%、好ましくは10～90wt%、最も好ましくは25～75wt%である。

【0011】

濃厚物の製造用に本発明において用いることのできるキャリヤポリマーは、塩化ビニリデンポリマーに有利な特性を与えることが当該分野において知られているもの、例えばポリオレフィン、酸化ポリオレフィン、エチレンビニルアセテートコポリマー、及びアクリレートコポリマーである。好ましくは、このキャリヤポリマーは、ポリオレフィンであり、より好ましくはポリエチレンであり、最も好ましくは高密度ポリエチレン（HDPE）である。

【0012】

濃厚物の製造用に本発明において用いられるキャリヤポリマーの量は、濃厚物の総質量を基準として、0.1～99.9wt%、好ましくは10～90wt%、最も好ましくは25～75wt%である。

【0013】

最も好ましいシリコーン／キャリヤポリマー濃厚物は、高粘度、高分子量ポリジメチルシロキサンとHDPEの50/50質量パーセントブレンドとしてThe Dow Chemical Companyより市販入手可能である。

【0014】

通常、本発明の塩化ビニリデンポリマー組成物は、上記の従来の溶融加工装置を用いて、従来の溶融加工法により、シリコーン／キャリヤポリマー濃厚物と塩化ビニリデンポリマーを溶融混合することによって製造される。

【0015】

本発明のシリコーン／キャリヤポリマー濃厚物は、ブレンド中に0.01～10wt%のシリコーン／キャリヤポリマー濃厚物を与えるに十分な量で、塩化ビニリデンポリマーと混合される。本発明の塩化ビニリデンポリマー組成物中に存在するシリコーンポリマーの量は、塩化ビニリデンポリマー組成物の組成及びこの塩化ビニリデンポリマー組成物に適用する加工条件によって異なる。通常、塩化ビニリデンポリマー組成物中に存在するシリコーンポリマーの量は、塩化ビニリデンポリマー組成物の質量を基準として、0.005～5.0wt%、好ましくは0.02～0.2wt%、最も好ましくは0.1wt%である。

【0016】

この塩化ビニリデンポリマー組成物には種々の従来の添加剤を混入させてもよい。添加剤の種類及び量は様々な因子によってきまる。第1の因子はこの組成物の用途である。第2の因子は添加剤に対するこの組成物の許容性である。すなわち、どれほどの量の添加剤によって、ブレンドの物性が許容されないレベルにまで悪影響を受けるかである。他の因子は当業者に明らかである。

【0017】

添加剤の例は、可塑剤、熱安定剤、顔料、加工助剤、滑剤、充填材、抗酸化剤等を含む。これらの各添加剤は公知であり、多くのタイプのものが市販入手可能である。

【0018】

滑剤の例は、脂肪酸、例えばステアリン酸；エステル、例えば脂肪エステル、ワックスエステル、グリセロールエステル、グリコールエステル、脂肪アルコールエステル；脂肪アルコール、例えばn-ステアリルアルコール；脂肪アミド、例えばN,N'-エチレンビスステアラミド；脂肪酸の金属塩、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム；並びにポリオレフィンワックス、例えばパラフィン、及び酸化ポリエチレンを含む。パラフィン及びポリエチレンワックス並びにその特性及び合成は24 Kirk-Othmer Encyc. Chem. Tech. 3版, Waxes, p.473-77 (J.Wiley & Sons 1980)に記載されている。

【0019】

この添加剤は、従来の熔融加工法並びに乾燥混合法（熱に敏感なポリマーの場合）を用いることにより塩化ビニリデンポリマー組成物に混入される。本発明の塩化ビニリデンポリマー組成物は熔融加工し、好適な最終生成物、例えばフィルムもしくは他の製品に押し出される。当該分野において知られているように、このフィルム及び製品は従来の同時押出法、例えばフィードバック同時押出、マルチマニホールドダイ同時押出、又はこれらの組合せ；射出成形法；同時射出成形法；押出成形；キャストリング；ブローイング；ブロー成形；カレンダーリング；及び積層により加工される。

【0020】

この製品の例は、ブローもしくはキャストした、単層及び多層フィルム；硬質及び可撓性容器、硬質及び発泡シート、チューブ、パイプ、ロッド、繊維、及び様々な形態を含む。多層シートを製造するには積層法が特に適している。当該分野において知られているように、特定の積層法は、熔融、すなわち熱及び圧力を加えることにより自立性薄層を互いに結合すること、ウェット結合、すなわち2以上のシートを、湿ったタイコート接着剤を塗布して積層し、液体を除去し、1つの連続工程でシートを組合せ、その後圧力を加えて積層すること、又は加熱再活性化、すなわちプレコートしたフィルムを他のフィルムと加熱によって組合せ、プレコートした接着剤を再活性化させ、その後圧力を加えて結合させること、を含む。

【0021】

本発明の塩化ビニリデンポリマー組成物は、食品、飲料、薬品及び他の腐敗しやすい製品の保存用に用いられる、単層及び多層構造の可撓性及び硬質容器への加工に特に適している。そのような容器は、機械特性に優れ、並びに酸素、二酸化炭素、水蒸気、臭気もしくは香料、炭化水素又は農薬に対する気体透過性が低いべきである。

【0022】

単層構造体は、本発明の塩化ビニリデンポリマー組成物を含む。
多層構造体は、(1) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの1以上の層であって、1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか異なる、及び(2) 塩化ビニリデンポリマーと、高粘度、高分子量シリコーンポリマーとキャリヤポリマーのブレンドを含む濃厚物を含み、前記濃厚物が塩化ビニリデンポリマーの押出性を向上させるのに十分な量存在する、塩化ビニリデンポリマー組成物の1以上の層、を含む。

【0023】

この多層構造体は、(1) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第1の外層、(2) 塩化ビニリデンポリマー組成物のコア層、及び(3) 第1の外層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる有機ポリマーの第2の外層、を含む3層を有していてもよい。

【0024】

この3層構造体の変形は以下のものを含む。

(a)(1) 塩化ビニリデンポリマー組成物の第1の外層、(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドのコア層、及び(3) コア層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる有機ポリマーの第2の外層、を含む3層構造体。

【0025】

(b)(1) 塩化ビニリデンポリマー組成物の第1の外層、(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドのコア層、及び(3) 第1の外層の塩化ビニリデンポリマー組成物と同じであるか又は異なる塩化ビニリデンポリマー組成物の第2の外層、を含む3層構造体。

【0026】

多層構造体は、本発明の塩化ビニリデンポリマー組成物の1以上の層と有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドを含み、1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか異なる残余の層を含む5層又は7層であってもよい。

【0027】

5層構造体は、(1) 塩化ビニリデンポリマー組成物の2つの外層、及び(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの3つのコア層、ここで1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる、を含む。

【0028】

5層構造体は、(1) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの2つの外層、ここで1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる、及び(2) 塩化ビニリデンポリマー組成物の3つのコア層、を含んでもよい。

【0029】

7層構造体は、(1) 塩化ビニリデンポリマー組成物の2つの外層、(2) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第1のコア層、塩化ビニリデンポリマー組成物の第2のコア層、(3) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第3のコア層、(4) 塩化ビニリデンポリマー組成物の第5のコア層、及び(5) 有機ポリマー又は2種以上の異なる有機ポリマーのブレンドの第5のコア層、ここで1つの層の有機ポリマーは他の層の有機ポリマーと同じであるか又は異なる、を含む。

【0030】

この7層構造体の外層の1つもしくは2つは有機ポリマー又は2種以上の異なるポリマーのブレンドで置換してもよい。

組成及び多層構造体の製造法に応じて、この多層構造体の隣接する層の間に接着層を挿入してもよい。

【0031】

多層構造体の製造用に本発明において用いることのできる有機ポリマーは、ポリオレフィン、ポリアミド、芳香族モノマーをベースとするポリマー、及び塩素化ポリオレフィンを含む。

【0032】

本発明において用いることのできるポリオレフィンには、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、エチレン/プロピレンコポリマー、エチレン/ブテン-1コポリマー、及びポリエチレンテレフタレート、並びにこれらのコポリマーを含む。

【0033】

本発明において用いることのできる芳香族モノマーをベースとするポリマーは、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリエチルスチレン、スチレン/メチルスチレンコポリマー

10

20

30

40

50

、及びスチレン／クロロスチレンコポリマーを含む。

本発明において用いることのできるポリアミドは、様々なグレードのナイロン、例えばナイロン6、ナイロン66及びナイロン12を含む。

【0034】

接着層の製造用に本発明において用いることのできる接着剤は、エチレン／酢酸ビニルコポリマー、エチレン／アクリル酸エチルエステルコポリマー、イオノマー、米国特許第5,443,874号に記載のような改質ポリオレフィン、米国特許第3,753,769号に記載のようなアクリルバースターポリマー接着剤、及び米国特許第4,447,494号に記載のような、エポキシ樹脂と酸性アミノエチル化ビニルポリマーを反応させることにより形成される接着剤を含む。より好ましい接着剤は、無水マレイン酸グラフトポリエチレンもしくはポリプロピレン、例えばADMER(三井石油化学の商標)接着剤樹脂、又はエチレン-酢酸ビニルコポリマー樹脂、例えばELVAX(DuPontの商標)である。最も好ましい接着剤はELVAX 3175であり、これはメルトインデックスが6であり、28パーセント酢酸ビニルコポリマーである。本発明の単層及び多層構造体の厚さは、用途によって広範囲にわたって変化してよい。通常、本発明の単層構造体の厚さは、1.27~254 μm (0.05~10ミル)、好ましくは5.08~152.4 μm (0.2~6ミル)、最も好ましくは10.16~45.72 μm (0.4~1.8ミル)である。通常、本発明の多層構造体の厚さは、1.27~5080 μm (0.05~200ミル)、好ましくは25.4~2540 μm (1~100ミル)、最も好ましくは50.8~2032 μm (2~80ミル)であり、PVDCポリマー層の厚さは約0.127~508 μm (0.005~20ミル)、好ましくは約5.08~254 μm (0.2~10ミル)、最も好ましくは約5.08~203.2 μm (0.2~8.0ミル)である。

【0035】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明する。この実施例は単なる例示であり、本発明の範囲を制限するものではない。部及びパーセントは、特に示さない限り質量基準である。

【0036】

実施例1

まず、高Mwポリ(ジメチルシロキサン)と高密度ポリエチレン(Extrusion Process Aid 50-020としてDow Corningより供給)の50/50質量パーセントブレンドを粉末に粉砕した(約70メッシュ)。粉砕助剤を含む以下の配合物を製造した。

100部の、約20wt%塩化ビニルを含む塩化ビニリデン/塩化ビニルコポリマー

0.125部の粉砕したDow Corning Process Aid 50-020

0.1部の酸化ポリエチレンワックス(Allied Signal AC629A)

【0037】

次いでこの配合物を、上記塩化ビニリデンコポリマーのみを含む対照材料に対してダイ表面の付着を観察するための環状のダイを取りつけた直径6.35cm(2.5インチ)の押出機に入れた。以下の押出条件において両者のサンプルについて11時間押し出しを行った。

押出rpm = 25

熔融温度 = 約165 $^{\circ}\text{C}$

押出圧 = 約17.238MP(2500psi)

押出スクリーパラメーター = 長さ/直径比21、圧縮比3.3:1

【0038】

用いたスクリーは、計量部位におけるスクリー長さが2.54cm(1インチ)であり、ここで、押し出しの間にダイ表面に付着しやすく、脱離しやすくなっている。

ダイ表面付着及び脱離発生について、以下のことが観察された。対照では、多量のダイ表面付着が発生し、1時間ごとにダイの表面を洗浄する必要があった。暗褐色のダイ付着物並びにカーボン粒子が、しばしば1時間に1回より多く押出品上に付着した。高分子量ポリ(ジメチルシロキサン)加工助剤を含む配合物では、この暗褐色のダイ表面付着は発生せず、ダイ表面を洗浄する必要はなかった。押出品上でのダイ付着物及びカーボン粒子の発生率は、11時間の押し出しの間に3回に低下し、付着物の量は対照と比較して大きく低

下した。

【0039】

スクリューを冷却し、次いで11時間の押出後のスクリュー表面上の「ヒール」を調べることにより、押出機スクリュー上に発生したカーボンを観察した。対照では、フライトナンバー5、6及び7（これらはスクリューの移動部の最初のフライトである）のバレル表面に隣接する溶融層にカーボン粒子がいくらか見られた。また、押出フライト並びにスクリューフライトナンバー5の表面にカーボンが付着していた。一方、Dow Corning Extrusion Process aid を含む配合物について、押し出しの最後においてスクリュー表面全体にカーボンの付着は見られなかった。

【0040】

上記実施例は、塩化ビニリデンコポリマーにDow Corning Process Aid を混入させることによる、ダイ表面の付着が低く、スクリュー上でのカーボンの発生が低いという有利な効果を示している。

【0041】

実施例2

冷却後に押出機バレルから押出機スクリューを引き出すのに必要な力によって、Dow Corning Process Aid 50-020を含まない対照材料に対する同じProcess Aid を含む実施例1の塩化ビニリデンコポリマー組成物の金属接着の比較を行った。Dow Corning Process Aid 50-020を含まない対照組成物は引き出すのに90.7kg(200ポンド)より大きな力が必要であり、一方Dow Corning Process Aid 50-020を含む実験組成物ではわずかに約9.07kg(20ポンド)の力が必要であるのみであった。

上記実施例は、塩化ビニリデンコポリマー組成物にDow Corning Process Aid を混入させることによる、金属接着の低下の効果を示している。

【0042】

実施例3

高分子量シリコーン／HDPE濃厚物が塩化ビニリデンポリマーの結晶化速度を高める能力を示差操作熱量計(DSC)により示した。まず、塩化ビニリデンコポリマー（約6wt%メチルアクリレート、94wt%塩化ビニリデン）の以下に示す組成物をブレンダーを用いて製造した。

対照組成物

塩化ビニリデンコポリマー	100部
エポキシ化大豆油	1.0部
アセチルトリブチルシトレート	5.0部

実験組成物1

塩化ビニリデンコポリマー	100部
エポキシ化大豆油	1.0部
アセチルトリブチルシトレート	5.0部
酸化PEワックス	0.06部
高Mwシリコーン／HDPE濃厚物	0.08部

実験組成物2

塩化ビニリデンコポリマー	100部
エポキシ化大豆油	1.0部
アセチルトリブチルシトレート	5.0部
酸化PEワックス	0.1部
高Mwシリコーン／HDPE濃厚物	0.125部

【0043】

次いで、約160℃の溶融温度において、スクリューの長さ／直径比が20:1であり、直径が1.875cm(0.75インチ)である押出機を用いて上記組成物をテープに押し出した。押し出されたテープを室温において冷却した。次いで、示差操作熱量計(DSC)における結晶化発熱のピークまでの時間を比較することによって、このテープの結晶化速度を測定した。DSC

スキヤンの開始温度は50℃であり、温度上昇速度は10℃/minであった。

【0044】

上記3つの組成物についての結晶化発熱のピークまでの時間は以下の通りである（時間が短いほど結晶化速度は速い）。

サンプル	発熱ピークまでの時間
対照	4.49
実験組成物1	3.33
実験組成物2	2.76

この結果は、塩化ビニリデンポリマー組成物への高Mwシリコーン／HDPE濃厚物の添加が結晶化速度を高めることを示している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 リー, エリック ケー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 2, ミッドランド, ワイルドウッド ストリート 1 1 0 0

(72)発明者 デブニー, マーティン エフ.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, パロリー レーン 2 9 1 3

(72)発明者 ジェンキンス, スティーブン アール.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 5 7, イースト ミーア ロード 4 6 4

(72)発明者 ヒントン, カルロス イー.

アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 6 4 0, ミッドランド, イースト ヘイリー ストリート 1 1
0

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開平03-134047 (JP, A)

特表平03-504023 (JP, A)

特表平04-502478 (JP, A)

特表平08-501600 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 27/00-24

C08L 23/00-36

C08L 83/00-16

C08J 5/18

B32B 27/30

B65D 1/00