

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4163000号
(P4163000)

(45) 発行日 平成20年10月8日(2008.10.8)

(24) 登録日 平成20年8月1日(2008.8.1)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 161/22 (2006.01)

C O 9 D 161/22

C O 9 D 161/28 (2006.01)

C O 9 D 161/28

C O 9 D 177/00 (2006.01)

C O 9 D 177/00

D O 6 M 15/423 (2006.01)

D O 6 M 15/423

D O 6 M 101/32 (2006.01)

D O 6 M 101:32

請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-571573 (P2002-571573)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月14日(2002.3.14)
 (65) 公表番号 特表2004-535518 (P2004-535518A)
 (43) 公表日 平成16年11月25日(2004.11.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/007877
 (87) 国際公開番号 W02002/072673
 (87) 国際公開日 平成14年9月19日(2002.9.19)
 審査請求日 平成17年1月5日(2005.1.5)
 (31) 優先権主張番号 60/275,565
 (32) 優先日 平成13年3月14日(2001.3.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナイロンコーティングの接着力の改善に適したコーティング溶液およびその塗布方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミド、ポリエステルまたはそれらの混合物からなる基材への接着に適したコーティング溶液であって、

a) 選択される有機溶剤に少なくとも 0.5 重量%の溶解度を有する、6 ~ 12 個の炭素原子を有するラクタムから誘導されるポリアミド、2 ~ 12 個の炭素原子を有するジアミンと 6 ~ 12 個の炭素原子を有する 2 価の酸とから誘導されるポリアミド、ポリプロピレングリコールジアミン、ポリエチレングリコールジアミンと 6 ~ 12 個の炭素原子を有する 2 価の酸から誘導されるポリアミド、およびこれらのポリアミドの混合物から選択されるポリアミド、および

b) メラミン - ホルムアルデヒド、グリコールウリル - ホルムアルデヒド、ベンゾグアニミン - ホルムアルデヒドおよびこれらの混合物からなる群より選択される、ポリアミドの重量に対して 1 ~ 100 重量%の高イミノ、部分アルキル化または非アルキル化ホルムアルデヒド樹脂

を含むことを特徴とするコーティング溶液。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のコーティング溶液が塗布されていることを特徴とする、ナイロンまたはポリエステルからなる成形構造材。

【請求項 3】

(I) ポリアミド、ポリエステルまたはそれらの混合物からなる基材、(II) 下塗り

された基材を形成するために前記基材に塗布されたコーティング溶液であって、メラミン・ホルムアルデヒド、グリコールウリル・ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒドおよびこれらの混合物からなる群より選択される、高イミノ樹脂、部分アルキル化樹脂または非アルキル化ホルムアルデヒド樹脂を少なくとも0.5重量%含むコーティング溶液、並びに(III)前記下塗りされた基材に塗布された、選択される有機溶剤に少なくとも0.5重量%の溶解度を有する、6～12個の炭素原子を有するラクタムから誘導されるポリアミド、2～12個の炭素原子を有するジアミンと6～12個の炭素原子を有する2価の酸とから誘導されるポリアミド、ポリプロピレングリコールジアミン、ポリエチレングリコールジアミンと6～12個の炭素原子を有する2価の酸から誘導されるポリアミド、およびこれらのポリアミドの混合物から選択されるポリアミドを含むことを特徴とする塗装品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナイロン基材やポリエステル基材に対するナイロンコーティングの接着力の改善に関する。より詳しくは、本発明は、ナイロンおよびポリエステルからなる繊維、フィルム、パーツなどに対する混合ナイロンポリマーの接着力を改善するための、選択される高イミノ含有ホルムアルデヒド樹脂またはそれらの部分的にアルキル化したかまたはアルキル化されていない誘導体の使用に関する。

【背景技術】

20

【0002】

ナイロン「マルチポリマー」は、ナイロンポリマーが少なくとも2つのタイプのナイロン構造単位を混合して含むよう、ナイロン生成モノマーの混合物から製造されたナイロンである。このタイプのナイロンは、種々のコーティング用および接着用に市販されている。一般に、これらのナイロンは有機溶剤に容易に溶解するので、通常は溶液として用いられる。例えば、本願特許出願人発行の小冊子「エルバマイド・ナイロンマルチポリマー・レジンズ・プロパティーズ・アンド・ユースズ(Elvamide(登録商標) Nylon Multipolymer Resins, Properties and Uses)」(1977年9月)および本願特許出願人発行の小冊子「エルバマイド・ナイロンマルチポリマー・レジンズ・フォア・スレッド・ボンディング(Elvamide(登録商標) Nylon Multipolymer Resins for Thread Bonding)」(1977年10月)を参照されたい。

30

【0003】

一般に、縫糸は、縫製作業中の磨耗を防止するために、ポリマー材料(そして多くの場合、潤滑剤が添加される)で被覆される。さらに、縫製用マルチフィラメント燃糸では、ポリマーコーティング(糸結合とも称する)は、個々の繊維のほつれやほぐれ(撚り戻り)も防止する。一般に、本願特許出願人の小冊子、1990年12月号およびエム・アイ・コーハン(Kohan, M. I.)著「ナイロン・プラスチック・ハンドブック(Nylon Plastics Handbook)」(ハンセン/ガードナー・パブリケーションズ・インコーポレーション(Hansen/Gardner Publications, Inc.))(1995年)、p. 283-290)を参照されたい。

40

【0004】

ナイロンマルチポリマーは、この数十年間、糸の結合に用いられてきた。しかしながら、例えば最近の要求度の高い適用に見られるように、糸に対するコーティングの接着性を改善する要求が高まってきている。このことは、また、例えばかばん類や自動車用のエアバッグにおけるような密に織られた布地や、レザーなどの織物に適用する場合も、極めて重要である。そのような用途では、糸の磨耗度は高く、作動している針の温度は、衣服の場合のように、粗く織られた布地に適用した場合に比べて、はるかに高い。コーティングの接着力が不十分であると、コーティングが糸の表面から剥がれる「蛇皮(Snake Skin)」現象が発生する。この結果、弱いコーティング材になり、針の動きが止ま

50

ることによって作業を中断せざるを得なくなる。さらに、糸の表面検査をすれば分るように、弱いコーティング材は、見栄えのしない製品を生み出す。

【 0 0 0 5 】

縫糸と織物の場合には、ナイロン・コポリマー、ターポリマーおよびより高次のマルチポリマーがコーティング用に使われる。これらのポリマーは、通常、有機溶剤、特にアルコールに可溶である。ナイロンコーティングは、一般に、糸をナイロンマルチポリマー溶液に浸漬し、その後、乾燥室を通し、さらに、通常ナイロン混合ポリマーの融点より高温に設定された溶融室を通すことによって行われる。糸上のナイロンマルチポリマーコーティングが溶融することによって、接着力が増大する。ナイロン混合ポリマーは、強靱で、優れた耐摩擦性を有し、かつ、容易に溶剤に溶解することから、このような用途に好適である。これらの手順とナイロン混合重合体の利点について、詳しくは、前述した本願特許出願人発行の小冊子、エルバマイド (Elvamide (登録商標)) (1977年10月)」、および「ナイロン・プラスチック・ハンドブック (Nylon Plastics Handbook)」を参照されたい。

10

【 0 0 0 6 】

上記小冊子には、エポキシ、フェノール・ホルムアルデヒド、メラミン・ホルムアルデヒドなどの熱硬化性樹脂でナイロンマルチポリマーを架橋することによって、コーティングの接着力を改善できることが記載されている。ナイロンマルチポリマーは、これらの熱硬化性樹脂と反応し、熱硬化性・熱可塑性組成物を生成する。

【 0 0 0 7 】

20

米国特許公報 (特許文献1) には、完全にアルキル化されたメラミン・ホルムアルデヒド樹脂である、サイテック・インダストリー・インコーポレーション (Cytex Industries, Inc.,) から入手可能なサイメル (Cymel (登録商標)) 1135 と、強酸性触媒とを使用した、ナイロン6/66/69、ナイロン6/66/610 およびナイロン6/66/612 のターポリマーの架橋について記載されている。架橋の程度は、架橋後のコーティング材の元の溶剤に対する非溶解性で測定された。架橋されたナイロンコーティングは溶剤に不溶となる。しかしながら、接着力や耐ほぐれ性がどの程度改善されたかについてのデータは示されていない。

【 0 0 0 8 】

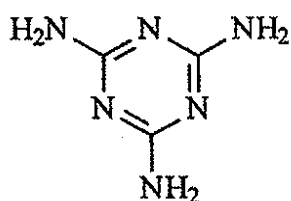
ホルムアルデヒドから誘導された様々なタイプの架橋剤とその反応性 (reactivities) が、サイテック (Cytex) から入手できる小冊子「ハイ・ソリッド・アミノ・クロスリンクング・エージェント (High Solids Amino Crosslinking Agents)」(1994年9月) に記載されている。例えば、後述するいくつかの数実施例で用いたサイメル (Cymel (登録商標)) 325 は、1.0 重量%の遊離ホルムアルデヒドを含んでいる。サイメル (Cymel (登録商標)) の他のグレードには、遊離ホルムアルデヒドを3.5 重量%まで含むものがあり、本発明の実施に有用である。これらの架橋剤および他の架橋剤は、アミン官能基とホルムアルデヒドとを反応させ、アミン官能基の水素をヒドロキシメチル基で置換することによって調整される。このヒドロキシメチル基をアルコールと反応させてヒドロキシ基をアルコキシに変換する。反応の程度により多くのクラスの架橋剤を作ることが可能である。例えば、メラミン・ホルムアルデヒド架橋性樹脂の中には商業的に入手可能なタイプがある。メラミン (下記構造1) 中のアミノ官能基の部分的反応により、いくつかの水素のみがヒドロキシメチル基に置換した構造2 が得られる。

30

40

【 0 0 0 9 】

【化 1】

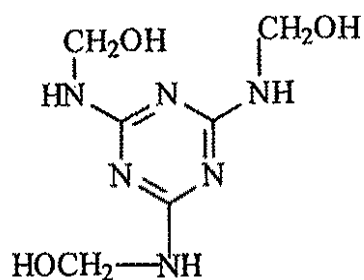


構造 1

10

【 0 0 1 0 】

【化 2】



構造 2

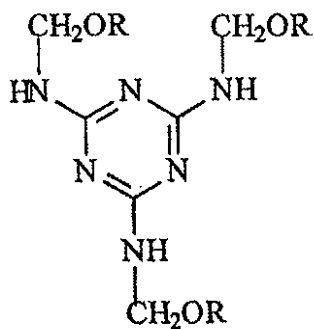
20

【 0 0 1 1 】

アルコールによって構造 2 をアルキル化すると、構造 3 に示すようにヒドロキシ基がアルコキシ基に変換される。

【 0 0 1 2 】

【化 3】



構造 3

30

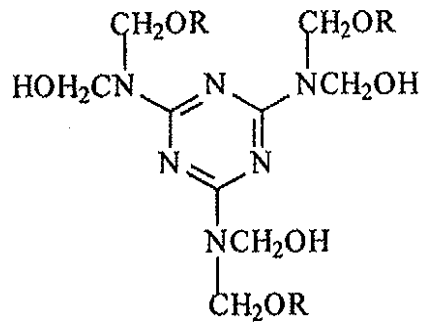
【 0 0 1 3 】

構造 3 にあるようなタイプの官能基を有するメラミン - ホルムアルデヒド樹脂は、高イミノ型樹脂に分類される。ホルムアルデヒドによってメラミンの完全置換反応を行い、その後、部分的にアルキル化させると構造 4 になる。

【 0 0 1 4 】

40

【化 4】



10

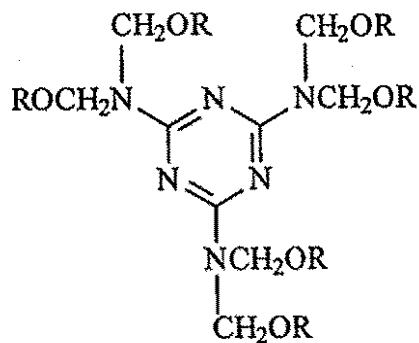
構造 4

【 0 0 1 5 】

このタイプの官能基を含む樹脂は、部分アルキル化樹脂に分類される。アルコールとの反応を完結させると、完全にアルキル化された誘導体（構造 5）が得られる。

【 0 0 1 6 】

【化 5】



20

構造 5

30

【 0 0 1 7 】

当業者であれば、種々に異なるクラスの官能基（例えば、アミノまたはアルコキシ基）を有する分子を設計することが容易に理解できるであろう。各クラスの化合物は化学的に別個のものであり、異なる特性と反応性を有する。サイメル（C y m e l（登録商標））1135のような完全にアルキル化された樹脂は、反応を開始するのに強酸による触媒作用を必要とする。

【 0 0 1 8 】

ナイロン基材やポリエステル基材に対するナイロンコーティングに関して、その全体としての接着力を改善するような技術が以前から求められていた。そのような接着力の改善は、作られる製品の美的な品質を向上させるとともに、想定した最終製品に合致しない不良品を減少させるという経済的利益ももたらすであろう。

40

【 0 0 1 9 】

【特許文献 1】米国特許第 4, 9 9 2, 5 1 5 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 2 0 】

本発明の目的は、ナイロン、ポリエステルおよびそれらの混合物に対するナイロンコーティングの接着力を改善するための処理技術とコーティング溶液を開発することにある。この開発は、糸のみならず、そのような接着力が要求されるいかなる基材にも一般に適用可能である。本発明の目的は、また、モノフィラメント、マルチフィラメント、フィルム

50

、チューブ、成形品などの様々な用途に容易に適用でき、かつ有用な技術と溶液を提供することにある。本発明の特徴は、材料が広く取り扱われ、操作されるという厳しい適用に適合し得る接着剤自身の耐久性にある。本発明の利点は、様々な溶剤を使用できることにある。これらやその他の本発明の目的、特徴および利点は、次に記載する本発明の説明によってさらに十分に理解させるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0021】

ポリアミド、ポリエステルまたはそれらの混合物からなる基材に対するポリアミドの接着力を高めるコーティング溶液を、ここに開示する。これらの溶液は、

(a) 選択される有機溶剤に対して少なくとも0.5重量%の溶解度を有するポリアミド、および

(b) メラミン - ホルムアルデヒド、グリコールウリル - ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン - ホルムアルデヒドおよびその混合物からなる群より選択される、ポリアミドの重量に対して1 ~ 100重量%の高イミノ、部分アルキル化または非アルキル化ホルムアルデヒド樹脂

を含む。

【0022】

ホルムアルデヒドの重量に対して0 ~ 20重量%の触媒を、必要に応じて、添加してもよい。また、完全にアルキル化した、メラミン - ホルムアルデヒド樹脂、グリコールウリル - ホルムアルデヒド樹脂またはベンゾグアナミン - ホルムアルデヒド樹脂を添加してもよい。樹脂(b)は接着力の促進剤として作用する。樹脂(b)は、ポリアミドの重量に対して1 ~ 40重量% (より好ましくは1 ~ 20重量%) の範囲で配合することが好ましい。

【0023】

ここではまた、本発明のコーティング溶液を上記基材にコーティングする方法も開示する。これらの方法は当業者には容易に理解される。例えばここに記載されている系へのコーティング方法を参照されたい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

コーティング剤として本発明の目的に適したナイロンは、アルコール、フェノール、クレゾール、またはこれらの混合溶剤における溶解度が少なくとも0.5重量%であるという条件付きで、6 ~ 12個の炭素原子を有するラクタムから誘導されるポリアミド、2 ~ 12個の炭素原子を有するジアミンと6 ~ 12個の炭素原子を有する2価の酸とから誘導されるポリアミド、ポリプロピレングリコールジアミンまたはポリエチレングリコールジアミンと6 ~ 12個の炭素原子を有する2価の酸から誘導されるポリアミド、およびこれらのポリアミドの混合物である。コーティング剤に適したポリアミドは、6 / 6 6 コポリマー、または6 / 6 6 / Xなどのマルチポリマーが好ましい。ここでXは7 ~ 12個の炭素原子を有するラクタムから誘導されるポリアミドまたは2 ~ 12個の炭素原子を有するジアミンと6 ~ 12個の炭素原子を有する2価の酸とから誘導されるポリアミドである。

【0025】

本発明に適した溶剤は、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、フェノールおよびm - クレゾールまたはこれらの溶剤の組み合わせである。選択された溶剤または溶剤の組み合わせには、水が含まれていてもよい。さらに、塩素化された溶剤が希釈剤として添加されていてもよい。当業者には理解されているが、適切な溶剤の選択は、基材の形状や大きさ、物品の厚さなどの要因にもよるであろう。

【0026】

モノフィラメント、マルチフィラメント、フィルムまたはチューブの基材に適したポリアミドの実施例としては、4 ~ 12個の炭素原子を有するジアミンと6 ~ 12個の炭素原子を有する2価の酸から誘導されるポリアミド、6 ~ 12個の炭素原子を有するラクタム

10

20

30

40

50

から誘導されるポリアミド、および前記モノマーからなる混合ポリマーが挙げられる。モノフィラメント、マルチフィラメント、フィルムまたはチューブに適したポリエステルの実施例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、またはポリブチレンテレフタレート、およびこれらのコポリマーが挙げられる。ポリマー間の接着性と親和性は、2つのポリマーが同じクラスまたはタイプである時に好ましく、すなわち、極性ポリマーは他の極性ポリマーに対し良好な接着性を示す傾向があることは、当業者にとっては周知である。したがって、ナイロンは、本来、ポリエステルより他のナイロンとの接着性に優れている。

【0027】

本発明に適したメラミン - ホルムアルデヒド樹脂は、サイメル (C y m e l (登録商標)) 325、1158、385、1172および1123のようにイミノ成分とヒドロキシメチル成分を含むものである。これらは、サイテック・インダストリー・インコーポレーション (C y t e k I n d u s t r i e s , I n c .) から入手可能な商業銘柄の材料である。これらのメラミン - ホルムアルデヒド樹脂は、触媒を使用してもしなくても、ナイロンマルチポリマー溶液に加えられ、単一溶液として基材に塗布されることが好ましい。しかしながら、これらのメラミン - ホルムアルデヒド樹脂は、触媒を使用してもしなくても、基材に下塗りすることができ、かなりの効果を得ることができる。

【0028】

触媒としては、燐酸などの無機酸、p - トルエンスルホン酸、酢酸、シュウ酸、およびフタル酸などの有機酸が適している。

【0029】

モノフィラメント、チューブ、織物、フィルムおよび他の押出品または成型品のような系以外の材料もまた、多くの場合、ナイロンポリマーをコーティングして表面特性を向上させることができる。これらの特性としては、例えば、耐磨耗性、遮断性、または、次の工程で受け入れられ易くするために、その表面を極性化するようなポリエステルなどのポリマーの表面の改質が挙げられる。

【0030】

本発明のコーティング溶液を施した物品もまたここに開示し、権利を請求する。ポリアミド、ポリエステルまたはそれらの混合物を基材とする物品をまず用意する。次いで、それにコーティング溶液を塗布して、下塗りした基材を得る。コーティング溶液は、メラミン - ホルムアルデヒド、グリコールウリル - ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン - ホルムアルデヒドおよびそれらの混合物からなる群より選択される、高イミノ、部分アルキル化または非アルキル化ホルムアルデヒド樹脂を、少なくとも0.5重量%含む。最後に、選択される有機溶剤に少なくとも0.5重量%の溶解度を有するポリアミドを下塗りした基材に塗布する。

【0031】

本発明は、次の実施例を参照することにより、さらに理解され、評価されるであろう。

【実施例】

【0032】

(系へのコーティング手順)

系へのコーティングは、先に引用した本願特許出願人発行の小冊子、エルバマイド (E l v a m i d e (登録商標)) (1977年10月)」、および「ナイロン・プラスチック・ハンドブック (N y r o n P l a s t i c s H a n d b o o k)」に記載されているものと類似の研究室規模のコーティング装置を用いて行った。乾燥部および溶融部を、電気チューブヒータを通過させた高温窒素によって加熱する。その電気ヒータは乾燥部および溶融部の温度を個々に調整できる制御装置を備えている。通常のコーティング実験では、コーティング溶液を滴下漏斗から連続滴下することによりコーティング溶液を含浸させたチーズクロスの間に糸を通す。乾燥部における糸の滞留時間は6秒とし、溶融部においても6秒とする。滞留時間はスプールモータの巻き上げ速度で調整する。正確な比較の基準を与えるために、明記した糸は常に同じスプールから選んだ。

【 0 0 3 3 】

(耐 磨 耗 性 お よ び プ ラ イ 間 接 着 力)

コーティングの後、試験前の6日間、糸を50%の相対湿度(RH)のチャンバー内に適切に設置しておく。糸の一端を電気モータで駆動する往復運動アーム(速度44サイクル/分)に繋ぎ、他端に230.0gの錘を付ける(糸がナイロン66のモノフィラメントと擦り合うように)。糸は、直径0.025インチ~0.030インチのナイロン66のモノフィラメントの上に垂れ下がっている。サイクル数を記録するカウンターが備えられている。試験の間、糸の外観を50倍の拡大レンズを通して目視により観察する。コーティングの磨耗が観察された時点、サイクル数で測定する。サイクル数の増大は、耐磨耗性の増大を意味する。

10

【 0 0 3 4 】

試料のプライ間接着力は、コーティングした燃糸を、元の燃りと逆の方向に擦ることによって定性的に比較する。0から3の定性的な等級システムを用いた。0はプライ間が完全に分離した場合、1はプライ間は分離しているが、部分的に密着している部分があった場合、2はプライ間の小さな部分のみが分離した場合、3は分離が全く見られなかった場合である。どちらともとれる場合は、等級付けに0.5の単位を使用した(例えば、「1.5」や「2.5」等)。

【 0 0 3 5 】

(実 施 例 1 お よ び 2)

エルバマイド(Elvamide(登録商標))8061とメタノールを電磁攪拌器と凝縮器を備えたフラスコ中で加熱して、11.0重量%のエルバマイド(Elvamide(登録商標))8061溶液を調製した。必要とされる溶液の量は、コーティングする糸の量による。通常の実験では、11.0gのエルバマイド(Elvamide(登録商標))8061と89.0gのメタノールを加熱して100gの溶液を調製する。

20

【 0 0 3 6 】

210デニール、3プライのナイロン糸を、乾燥部において6秒、溶融部において6秒の滞留時間で、前述の方法でコーティングした。結果を次表に示す。

【 0 0 3 7 】

【 表 1 】

30

例	乾燥温度℃	溶融温度℃	コーティング量 重量%	磨耗までの サイクル数	プライ 間接着力
比較例 1	80	120	4.5	24	3
比較例 2	120	170	4.7	53	3

【 0 0 3 8 】

(実 施 例 3 お よ び 4)

11.0重量%のエルバマイド(Elvamide(登録商標))8061、2.0重量%のサイメル(Cymel(登録商標))1135、および0.2重量%のp-トルエンスルホン酸を含むメタノール溶液を実施例1と同様にして調製した。この溶液を用い、実施例1と同様にして、210デニール、3プライのナイロン糸にコーティングした。この実施例は、完全にアルキル化されたメラミン-ホルムアルデヒド架橋剤と強酸触媒を用いる米国特許公報(特許文献1)に従ったものである。

40

【 0 0 3 9 】

【表 2】

例	CYMEL [®] 重量%	p-トルエン スルホン酸 重量%	乾燥温度 ℃	溶融温度 ℃	コーティング量 重量%	磨耗までの サイクル数	プライ間 接着力
比較例 3	2% Cymel [®] 1135	0.2	80	120	3.7	32	2
比較例 4	2% Cymel [®] 1135	0.2	120	170	4.1	>200	1

10

【0040】

結果は、低い溶融温度（実施例 3）では、耐磨耗性はエルバマイド（Elvamide（登録商標））8061 のみの場合（実施例 1）と比べて大きな差がないことを示している。高い溶融温度のとき（実施例 4）の耐磨耗性は、かなりの向上が見られるが、プライ間接着力は非常に弱くなっている。

【0041】

（実施例 5 ～ 16）

11.0 重量% のエルバマイド（Elvamide（登録商標））8061 と種々のサイメル（Cymel（登録商標））架橋剤との組み合わせで先の実施例と同様にしてコーティング溶液を調製した。これらの溶液を用い、実施例 1 と同様にして、210 デニール、3 プライのナイロン系にコーティングした。

20

【0042】

【表 3】

例	CYMEL [®] 重量%	p-トルエン スルホン酸重 量%	乾燥 温度 ℃	溶融 温度 ℃	コーティング量 重量%	磨耗までの サイクル数	プライ 間接着力
比較例 5	2% Cymel [®] 303	0.2	80	120	3.4	53	2.5
比較例 6	2% Cymel [®] 303	0.2	120	170	4.4	>200	0.5
実施例 7	2% Cymel [®] 325	0.2	80	120	4.1	20	3
実施例 8	2% Cymel [®] 325	0.2	120	170	5.6	>200	2
実施例 9	2% Cymel [®] 325	0	80	120	2.9	148	3
実施例 10	2% Cymel [®] 325	0	120	170	4.9	75	3
実施例 11	2% Cymel [®] 385	0.2	80	120	3.4	28	3
実施例 12	2% Cymel [®] 385	0.2	120	170	4.4	>200	1.5
実施例 13	2% Cymel [®] 385	0	80	120	4.4	42	3
実施例 14	2% Cymel [®] 385	0	120	170	4.7	45	3
実施例 15	2% 1/1 Cymel [®] 303/325	0	80	120	4	74	3
実施例 16	2% 1/1 Cymel [®] 303/325	0	120	170	1.2	150	3

30

40

【0043】

比較例 5 および 6 は、米国特許公報（特許文献 1）による他の完全アルキル化メラミン - ホルムアルデヒド樹脂の使用例である。低い溶融温度（比較例 5）では、耐磨耗性はエルバマイド（Elvamide（登録商標））8061 単独の実施例（比較例 1）より僅

50

かに良く、プライ間接着力も良好である。しかしながら、高い溶融温度では、耐摩耗性は向上しているが、プライ間接着力は弱くなっている（比較例 6）。他方、高イミノ架橋剤のサイメル（C y m e l（登録商標））325（実施例 7～10）、部分アルキル化架橋剤の 385（実施例 11～14）、および完全アルキル化したサイメル（C y m e l（登録商標））303 との混合物（実施例 15 および 16）の使用では、耐摩耗性およびプライ間接着力がともに良好であった。

【 0 0 4 4 】

（実施例 17～36）

11.0重量%のエルバマイド（E l v a m i d e（登録商標））8061と種々のサイメル（C y m e l（登録商標））架橋剤の組み合わせで先の実施例と同様にしてコーティング溶液を調製した。その後、これらの溶液を用い、比較例 1 と同様にして、220デニール、3プライのポリエチレンテレフタレート系にコーティングした。

【 0 0 4 5 】

【表 4】

例	CYMEL [®] 重量%	触媒 重量%	乾燥 温度 ℃	溶融 温度 ℃	コーティング量 重量%	磨耗までの サイクル数	プライ 間接着力
比較例 17	0	0	80	120	3.2	14	2
比較例 18	0	0	120	170	0.6	14	2
比較例 19	1.1% Cymel [®] 1135	0.11% PTSA	80	120	3.2	23	2
比較例 20	1.1% Cymel [®] 1135	0.11% PTSA	120	170	1.9	9	2
比較例 21	1.1% Cymel [®] 303	0.11% PTSA	80	120	1.9	25	1.5
比較例 22	1.1% Cymel [®] 303	0.11% PTSA	120	170	2.9	8	2
実施例 23	1.1% Cymel [®] 325	0.11% PTSA	80	120	2.8	40	2
実施例 24	1.1% Cymel [®] 325	0.11% PTSA	120	170	0.4	14	2.5
実施例 25	1.1% Cymel [®] 325	0.11% Ac ACID	80	120	4.6	55	2
実施例 26	1.1% Cymel [®] 325	0.11% Ac ACID	120	170	2.5	46	2
実施例 27	0.5% Cymel [®] 325	0	80	120	4.6	37	2.5
実施例 28	0.5% Cymel [®] 325	0	120	170	0.2	48	2.5
実施例 29	1.0% Cymel [®] 325	0	80	120	2.2	47	2.5
実施例 30	1.0% Cymel [®] 325	0	120	170	0.9	57	2
実施例 31	4.0% Cymel [®] 325	0	80	120	6.4	>200	2
実施例 32	4.0% Cymel [®] 325	0	120	170	2.9	109	2.5
実施例 33	2.2% Cymel [®] 1158	0	80	120	5	44	2.5
実施例 34	2.2% Cymel [®] 1158	0	120	170	2.23	44	2.5
実施例 35	2.2% Cymel [®] 1158	0.022% PTSA	80	120	4.6	66	2.5
実施例 36	2.2% Cymel [®] 1158	0.022% PTSA	120	170	1.9	39	2

PTSA=p-トルエンスルホン酸 Ac ACID=酢酸

【 0 0 4 6 】

エルバマイド（Elvamide（登録商標））8061を単独で用いた比較例17および18では、耐磨耗性は、ナイロン系の比較例1および2で得られた値と比べると非常に低く、僅かに14であった。この耐磨耗性における差は、ナイロンとポリエステルのような非類似ポリマー間の接着性が本来低いことの例証となる。それでもプライ間接着力はかなり良好である。米国特許公報（特許文献1）に記載されているような、サイメル（Cymel（登録商標））1135または303のような完全アルキル化メラミン・ホルムアルデヒド架橋剤とp-トルエンスルホン酸触媒を使用しても、耐磨耗性は十分に改善されなかった（比較例19～22）。他方、サイメル（Cymel（登録商標））325や1158などの高イミノメラミン・ホルムアルデヒド架橋剤の使用によって、耐磨耗性およびプライ間接着力のいずれもが大きく改善された。

10

【0047】

（実施例37～40）

220デニール、3プライのポリエチレンテレフタレート系に、6.0重量%のサイメル（Cymel（登録商標））350と1.0重量%のp-トルエンスルホン酸触媒を含むメタノール溶液を、80の乾燥部における滞留時間を6秒、170の溶融部における滞留時間を6秒として、下塗りした。この下塗りした系に、その後、実施例1と同様に、11.0重量%のエルバマイド（Elvamide（登録商標））8061を含むメタノール溶液を、触媒を加えることなくコーティングし（実施例37および38）、また、11.0重量%のエルバマイド（Elvamide（登録商標））8061と1.0重量%のp-トルエンスルホン酸を含むメタノール溶液をコーティングした（実施例39

20

【0048】

【表5】

例	p-トルエン スルホン酸 重量%	乾燥 温度℃	溶融 温度℃	コーティング量 重量%	磨耗までの サイクル数	プライ間接 着力
実施例 37	0	80	120	5.5	41	2.5
実施例 38	0	120	170	4.3	>80	2.5
実施例 39	1.0	80	120	6.9	54	2
実施例 40	1.0	120	170	3.4	>100	2.5

30

【0049】

結果は、ポリエステル系を完全アルキル化樹脂であるサイメル（Cymel（登録商標））350で下塗りすることにより、比較例19～22と対照的に、非常に良好な耐磨耗性とプライ間接着力が得られることを示している。下塗り後のエルバマイド（Elvamide（登録商標））8061によるコーティングに触媒を用いることは、結果として良くも悪くもないことが確認された。

40

本発明の好ましい態様を以下に示す。

1. ポリアミド、ポリエステルまたはそれらの混合物からなる基材への接着に適したコーティング溶液であって、

a) 選択される有機溶剤に少なくとも0.5重量%の溶解度を有するポリアミド、および

b) メラミン・ホルムアルデヒド、グリコールウリル・ホルムアルデヒド、ベンゾグアニミン・ホルムアルデヒドおよびこれらの混合物からなる群より選択される、ポリアミドの重量に対して1～100重量%の高イミノ、部分アルキル化または非アルキル化ホルムアルデヒド樹脂

を含むことを特徴とするコーティング溶液。

50

2. ホルムアルデヒド樹脂の重量に対して20重量%以下の触媒をさらに含むことを特徴とする1.に記載のコーティング溶液。

3. 前記触媒が、無機酸であることを特徴とする2.に記載のコーティング溶液。

4. 前記溶剤が、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、フェノールおよびm-クレゾールおよびこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする1.に記載のコーティング溶液。

5. 前記樹脂(b)が、ポリアミドの重量に対して1~40重量%の量で存在することを特徴とする1.に記載のコーティング溶液。

6. 前記樹脂(b)が、ポリアミドの重量に対して1~20重量%の量で存在することを特徴とする1.に記載のコーティング溶液。

7. 前記樹脂(b)が、高イミノであるかまたは部分アルキル化されていることを特徴とする1.に記載のコーティング溶液。

8. 1.に記載のコーティング溶液が塗布されていることを特徴とする、ナイロンまたはポリエステルからなる成形構造物。

9. (I)ポリアミド、ポリエステルまたはそれらの混合物からなる基材、(II)下塗りされた基材を形成するために前記基材に塗布されたコーティング溶液であって、メラミン-ホルムアルデヒド、グリコールウリル-ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒドおよびこれらの混合物からなる群より選択される、高イミノ樹脂、部分アルキル化樹脂または非アルキル化ホルムアルデヒド樹脂を少なくとも0.5重量%含むコーティング溶液、並びに(III)前記下塗りされた基材に塗布された、選択される有機溶剤に少なくとも0.5重量%の溶解度を有するポリアミドを含むことを特徴とする塗装品。

10. 前記コーティング溶液(II)が、ホルムアルデヒド樹脂の重量に対して20重量%以下の触媒をさらに含むことを特徴とする9.に記載の塗装品。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
D 0 6 M 101/34 (2006.01) D 0 6 M 101:34

(72)発明者 ローランド ユマリ パギラガン
アメリカ合衆国 2 6 1 0 4 ウェストヴァージニア州 パーカーズバーグ マスタング エイカ
ーズ 2 0

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開昭 4 8 - 0 1 4 8 5 3 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 1 5 0 9 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
D06M 11/00- 15/715
C09D 1/00- 10/00
101/00-201/00