

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5260554号

(P5260554)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/34 (2006.01) B 3 2 B 27/34
C 0 8 L 77/12 (2006.01) C 0 8 L 77/12
C 0 8 L 23/26 (2006.01) C 0 8 L 23/26

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-545906 (P2009-545906)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成20年1月15日 (2008.1.15)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2010-516493 (P2010-516493A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成22年5月20日 (2010.5.20)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/050371		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02008/087128	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成20年7月24日 (2008.7.24)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成22年12月16日 (2010.12.16)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	102007003327.5		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成19年1月17日 (2007.1.17)	(74) 代理人	100112793
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層フィルム及び該多層フィルムから製造された複合部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

PA6、PA66、PA6/66、コポリアミド、但し前記コポリアミドから出発して全モノマー単位の最大50%が芳香族モノマー単位で代替されているものとする、並びに、これらからの混合物の群から選択されたポリアミドを少なくとも40質量%含有する成形材料からの基体を有する複合体を製造するための、以下の層を含むフィルムの使用：

I．ポリアミドを少なくとも60質量%含有する成形材料からの上層であって、その際、前記ポリアミドのモノマー単位は平均で少なくとも8個のC原子を含むものとする、並びに

II．以下の成分を含有する成形材料からの直接隣接する層：

a) 以下からなるポリアミド組成物50～99質量部

α) PA612 40～100質量%、及び

β) PA6、PA66、PA6/66、コポリアミド、但し前記コポリアミドから出発して全モノマー単位の最大50%が芳香族モノマー単位で代替されているものとする、並びに、これらからの混合物の群から選択されたポリアミド0～60質量%

その際、パーセントの表示はα)とβ)との合計に対するものである、

b) 以下のモノマー単位を含むコポリマー1～50質量部

- アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、α-オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択されたビニル系化合物から誘導されたモノマー単位70～99.9質量%、並びに、

10

20

- 無水カルボン酸基、エポキシ基及びオキサゾリン基から選択された官能基を有するモノマー単位 0.1 ~ 30 質量%

その際、II. a) 及び II. b) の質量部の合計は 100 であるものとする。

【請求項 2】

I による層の成形材料が、顔料、染料及び / 又は金属光輝顔料を含有する、請求項 1 記載のフィルムの使用。

【請求項 3】

フィルムが少なくとも 1 の付加的な層を含有し、前記層が、カバー層及び基体面支持層から選択されており、その際、基体面支持層は、ポリマー組成の点で基体と十分に一致するポリアミド成形材料からなる、請求項 1 又は 2 記載のフィルムの使用。

10

【請求項 4】

成分 II. b) のコポリマーが、不飽和酸無水物でグラフトされたポリオレフィンである、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のフィルムの使用。

【請求項 5】

ポリオレフィンが、エチレン - プロピレン - ゴム又はエチレン - プロピレン - ジエン - ゴムである、請求項 4 記載のフィルムの使用。

【請求項 6】

以下の層を含むフィルム：

I. ポリアミドを少なくとも 60 質量%含有する成形材料からの上層であって、その際、前記ポリアミドのモノマー単位は平均で少なくとも 8 個の C 原子を含むものとする、並びに

20

II. 以下の成分を含有する成形材料からの直接隣接する層：

a) 以下からなるポリアミド組成物 50 ~ 99 質量部

α) PA612 40 ~ 100 質量%、及び

β) PA6、PA66、PA6/66、コポリアミド、但し前記コポリアミドから出発して全モノマー単位の最大 50% が芳香族モノマー単位で代替されているものとする、並びに、これらからの混合物の群から選択されたポリアミド 0 ~ 60 質量%

その際、パーセントの表示は α) と β) との合計に対するものである、

b) 以下のモノマー単位を含むコポリマー 1 ~ 50 質量部

- アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、α - オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択されたビニル系化合物から誘導されたモノマー単位 70 ~ 99.9 質量%、並びに、

30

- 無水カルボン酸基、エポキシ基及びオキサゾリン基から選択された官能基を有するモノマー単位 0.1 ~ 30 質量%

その際、II. a) 及び II. b) の質量部の合計は 100 であるものとする。

【請求項 7】

I による層の成形材料が、顔料、染料及び / 又は金属光輝顔料を含有する、請求項 6 記載のフィルム。

【請求項 8】

フィルムが少なくとも 1 の付加的な層を含有し、前記層が、カバー層及び基体面支持層から選択されており、その際、基体面支持層は、ポリマー組成の点で基体と十分に一致するポリアミド成形材料からなる、請求項 6 又は 7 記載のフィルム。

40

【請求項 9】

成分 II. b) のコポリマーが、不飽和酸無水物でグラフトされたポリオレフィンである、請求項 6 から 8 までのいずれか 1 項記載のフィルム。

【請求項 10】

ポリオレフィンが、エチレン - プロピレン - ゴム又はエチレン - プロピレン - ジエン - ゴムである、請求項 9 記載のフィルム。

【請求項 11】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の使用で使用するフィルム若しくは請求項 6

50

から10までのいずれか1項記載のフィルム、並びに、別個の作業工程で施与される基体からの複合部材。

【請求項12】

基体が、接着、プレス、積層、押出し、背面射出成形、背面発泡成形又は背面プレスにより施与されている、請求項11記載の複合部材。

【請求項13】

オートバイカバー、バッテリーカバー、バッテリーケーシング又は電子構成素子のカバー又はケーシングである、請求項11又は12記載の複合部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明の対象は、PA6等をベースとする背面射出成形された成形材料への付着を可能にする、ポリアミドからのカバー層と定着剤とを含有するフィルムである。本発明の対象は更に、複合部材を例えば背面射出成形により製造するための前記フィルムの使用、並びにそのように製造された複合部材である。

【0002】

ポリアミドのクラスからの成形材料は、種々の実用品の製造に有利な特性を有する。特に、前記特性と透明性の特徴との組み合わせが重要であり、それにより、表面の改良又は装飾に使用できる透明なフィルムを製造するための可能性が開かれる。材料として、ここで特に長鎖脂肪族モノマー成分を有するポリアミドが挙げられる。それというのも、この場合特に、低温であっても衝撃強さが良好であり、かつ良好な耐化学薬品性及び十分に良好な引掻強度及び十分な光沢が存在するためである。例えば、PA12、PA11、PA1010、PA1012又はそのブレンドである。基体と装飾されたフィルムとの間の結合は、この場合一連の製造法により実現することができる。フィルムは例えば基体と共にプレスされるか、又は背面射出成形を選択することができ、その際、フィルムを部材製造の際に射出成形工具に導入する。装飾担体としてのフィルムの構想は、自動車の造形的な要素の個別化の傾向に合致する。なぜならば、前記傾向は多彩なモデルの製造をもたらすが、その都度製造される1セット当たりの部材数は低下するためである。フィルムの使用によって迅速で問題のない設計変更が可能となるため、これによって前記課題に挑むことができる。この場合、フィルムが、自動車産業において要求される、表面特性（クラスA表面）、媒体に対する安定性及び光学的印象に関する基準を満たすことが重要である。そのようなフィルムは、自動車の内部表面の造形においても良好に使用可能である。

20

30

【0003】

このような装飾フィルムは原則的に公知である。EP0949120A1には、例えば、ポリウレタン、ポリアクリレート、フルオロポリマー又はフルオロポリマーとポリアクリレートとからの混合物からの透明なカバー層を有する装飾フィルムが記載されている。同様の装飾フィルムはWO94/03337及びEP0285071A2からも公知である。

【0004】

その特性プロフィール、例えば衝撃強さ及び耐化学薬品性にに基づき、ポリアミド、特にPA12又はPA11をベースとするポリアミドは、極めて全般的にこの種の装飾シートの製造に十分に好適である。相応して、特許文献には、ポリアミドからのカバー層を有する装飾フィルムまたさらには保護フィルムが記載されている。ここで例えば、文献JP60155239A、JP2003118055A、EP1302309A、EP0522240A、EP0694377A、EP0734833A、WO9212008A及びEP0568988Aが挙げられる。

40

【0005】

材料特性の観点で好適であり、かつさらには廉価である基体は、PA6、PA66、これらからのコポリマー（PA6/PA66と呼称される）並びに部分芳香族ポリアミド（ここで、PA6、PA66又はPA6/PA66から出発して、モノマー単位の一部が、

50

例えばテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとの組み合わせ物からの誘導体で代替されている)をベースとする成形材料である。この種の部分芳香族ポリアミドは、しばしばP P Aと呼称される。

【 0 0 0 6 】

E P - A - 1 7 3 1 5 6 9 には、カバー層がポリアミド成形材料からなる多層フィルムと、ポリアミドベースの成形材料からの基体とからの複合部材が開示されている。しかしながら、基体としてのP A 6 等はここでは開示されておらず、付着に関して最適化された定着剤についても同様にほとんど開示されていない。

【 0 0 0 7 】

ポリアミドカバー層、A B S 成形材料からの基体及びこれに対して最適化された定着剤を含有する複合部材は、W O 2 0 0 5 / 1 2 3 3 8 4 から公知である。該刊行物に記載された定着剤は、ポリアミドカバー層に対しては、まず第一に、含まれる酸無水物基とポリアミドのアミノ末端基との反応により結合するが、その一方で、A B S 基体に対しては、分子相容性のみに基づき、即ち純粋に物理的に結合する。カバー層材料として、わずかな濃度のアミノ末端基しか含まないポリアミドを使用する場合、付着はより劣悪となる。しかしながら、比較的高いアミノ末端基濃度を有するポリアミドの使用は、カバー層材料としては不利である。それというのも、アミノ末端基は、熱的な老化ないし全般的に酸化的な損傷の際により劣悪な色の変化を招き；従って、加工の間並びに使用期間の間に、特に例えばエンジンルーム内での高温で不所望な黄変がより一層生じるためである。

【 0 0 0 8 】

本発明の課題は、アミノ末端基をほぼ含まないポリアミド層に対しても極めて良好な付着を生じる、高級ポリアミドからの層と、第二の作業工程で施与されるP A 6、P A 6 6、P A 6 1 2 又はP P A ベースの基体との間の結合のための定着剤を提供することであった。前記課題の一観点は、そのようなフィルムと、別個の作業工程で施与される上記ポリアミドベースの基体とからの堅固な層付着を有する複合部材を提供することである。

【 0 0 0 9 】

前記の、及び本願発明から明確であるその他の課題は、P A 6、P A 6 6、P A 6 / 6 6、P P A 並びにこれらからの混合物の群から選択されたポリアミドを少なくとも40質量%、有利に少なくとも50質量%、特に有利に少なくとも60質量%含有する成形材料からの基体を有する複合体を製造するための、以下の層を含むフィルムの使用により解決された：

I . ポリアミドを少なくとも60質量%、有利に少なくとも70質量%、特に有利に少なくとも80質量%、特に有利に少なくとも90質量%含有する成形材料からの上層であって、その際、前記ポリアミドのモノマー単位は平均で少なくとも8個のC原子、有利に少なくとも9個のC原子を含むものとする、

I I . 以下の成分を含有する成形材料からの直接隣接する層：

a) 以下からなるポリアミド組成物50～99質量部、有利に60～98質量部、特に有利に70～96質量部、特に75～95質量部、極めて特に有利に80～94質量部

α) ポリアミド40～100質量%、有利に50～99.9質量%、特に有利に60～99質量%、その際、前記ポリアミドのモノマー単位は平均で少なくとも8個のC原子、有利に少なくとも9個のC原子を含むものとする、及び

β) P A 6、P A 6 6、P A 6 / 6 6、以下でP P A と呼称されるコポリアミド、但し前記コポリアミドから出発して全モノマー単位の最大50%、有利に最大30%、特に有利に最大25%が芳香族モノマー単位で代替されているものとする、並びに、これらからの混合物の群から選択されたポリアミド0～60質量%、有利に0.1～50質量%、特に有利に1～40質量%

その際、パーセントの表示はα) とβ) との合計に対するものである、

b) 以下のモノマー単位を含むコポリマー1～50質量部、有利に2～40質量部、特に有利に4～30質量部、特に有利に5～25質量部、極めて特に有利に6～20質量部

10

20

30

40

50

- アクリル酸誘導体、メタクリル酸誘導体、 α -オレフィン及びビニル芳香族化合物から選択されたビニル系化合物から誘導されたモノマー単位70～99.9質量%、並びに、

- 無水カルボン酸基、エポキシ基及びオキサゾリン基から選択された官能基を有するモノマー単位0.1～30質量%

その際、II.a)及びII.b)の質量部の合計は100であるものとする。

【0010】

ジアミン、ジカルボン酸ないしラクタム（又はアミノカルボン酸）から誘導されたIによる層のポリアミドのモノマー単位は、平均で少なくとも8個のC原子、有利に少なくとも9個のC原子を有する。本発明の範囲内で好適なポリアミドは、例えば以下のものである：

- 特に、トランス、トランス-異性体割合35～65%を有する4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンから出発した、1,12-ドデカン二酸及び4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン(PAPACM12)からのポリアミド；

- PA88、PA610、PA612、PA1010、PA1012、PA11、PA12、PA1212並びにこれらからの混合物；

- 他のポリアミド形成性モノマーを最大で40モル%、有利に最大で30モル%、特に有利に最大で20モル%、特に有利に最大で15モル%有する、PA88、PA610、PA612、PA1010、PA1012、PA11、PA12又はPA1212から誘導されるコポリアミド

- m-及び/又はp-キシリレンジアミン及び6～22個のC原子、有利に10～18個のC原子を有するジカルボン酸からのポリアミド、並びに、他のポリアミド形成性モノマーを最大で20モル%、特に有利に最大で15モル%有する、上記ポリアミドからのコポリアミド、並びに

- 前記ポリアミド、並びに、酸素原子1個当たり平均で2.3個超のC原子を有する、数平均分子量200～5000のポリエーテルをベースとするポリエーテルアミド又はポリエーテルエステルアミド；ここで、ポリアミドブロックの含分は、5～98質量%、有利に15～90質量%、特に有利に25～80質量%、特に有利に35～70質量%である。

【0011】

Iによる層は、この種のポリアミドの混合物を含有することもできる；有利に、ホモ-又はコポリアミド及びポリエーテルアミド又はポリエーテルエステルアミドからの混合物が有利である；この場合、フレキシブルな層材料が得られ、その結果、多くの場合、例えば背面射出成形の前の別個の工程としてのフィルムの熱成形は不要である。それというのも、フィルムは背面射出成形によって同時に変形もするためである。

【0012】

Iによる層の成形材料は、更に、他の成分として、別のポリマー、例えば、透明性を低下させない等屈折性ゴム並びに直径が光波長の約1/4よりも小さいナノ粒子、顔料、染料、金属光輝顔料、可塑剤、加工助剤、成核剤及び安定剤を含有することができる。

【0013】

IIによる層の場合、成分a) α)のポリアミドは、例えば上でIによる層のために記載したものから選択することができる。I及びIIによる層のために、この場合、それぞれ同じポリアミドを選択することができるが；しかしながら、種々のポリアミドを使用することもできる。2つの異なるポリミドが相互に十分に相容性であるかどうか当業者にとって疑わしい場合には、これを、同時押出し試験により、例えばリボン(baendchen)同時押出しにより、容易に試験することができる。

【0014】

成分a) β)のポリアミドの場合、PA6/66は、カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミン及びアジピン酸からのコポリアミドを表す。一方ではカプロラクタムと、他方ではヘキサメチレンジアミン/アジピン酸との量比は、本発明の範囲内では重要でない。P

10

20

30

40

50

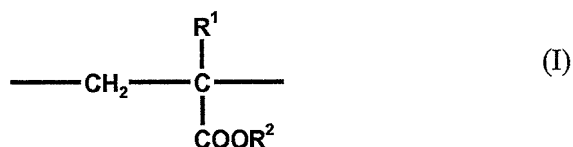
PAとして、有利に、一方ではカプロラクタム及び／又はヘキサメチレンジアミン／アジピン酸、他方ではヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸及び／又はヘキサメチレンジアミン／イソフタル酸から誘導されるコポリアミドが使用される。極端な場合、ヘキサメチレンジアミン／アジピン酸から出発して、モノマー単位の50%、即ち全アジピン酸が、例えばテレフタル酸及び／又はイソフタル酸で代替されていてもよい。

【0015】

成分b)のコポリマーは、有利に以下のモノマー単位を含む：

1. 以下の式の単位から選択されたモノマー単位約70～約99.9質量%、有利に80～99.4質量%、特に有利に85～99質量%：

【化1】

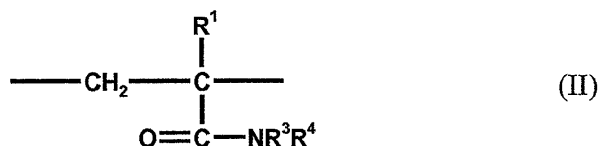


[式中、

R^1 はH又は CH_3 であり、かつ R^2 はH、メチル、エチル、プロピル又はブチルである]

；

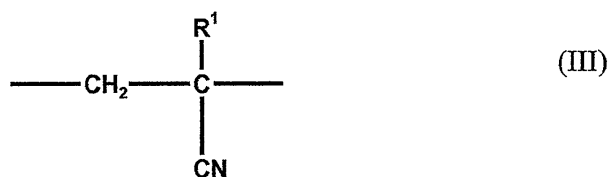
【化2】



[式中、

R^1 は上記の通りであり、かつ R^3 及び R^4 は相互に無関係に、H、メチル又はエチルである]

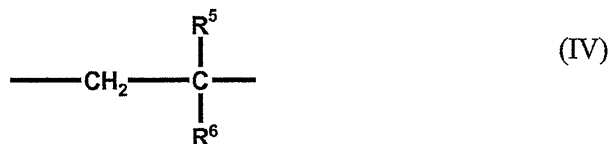
【化3】



[式中、

R^1 は上記の通りである]

【化4】



[式中、

R^5 はH又は CH_3 であり、かつ R^6 はH又は C_6H_5 である]

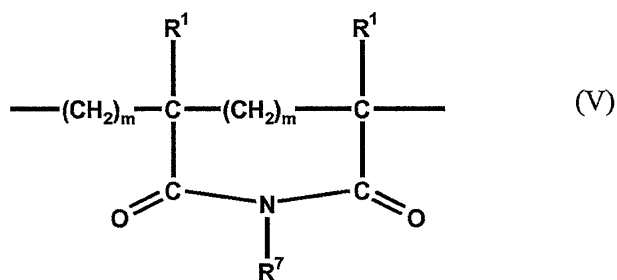
10

20

30

40

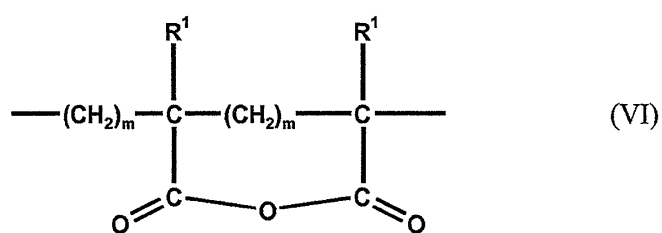
【化 5】



[式中、
 R^1 は上記の通りであり、かつ R^7 はH、メチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニルであり、かつ $m = 0$ 又は 1 である] ;

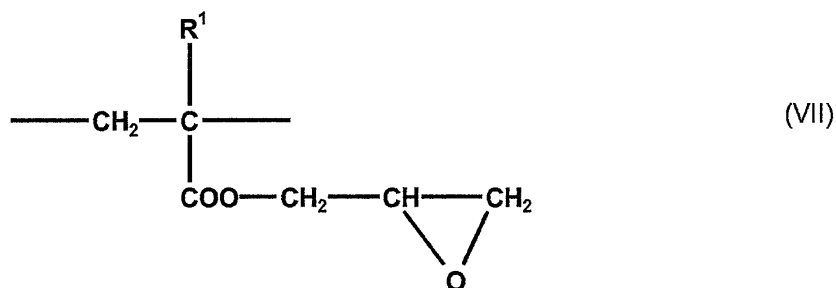
2. 以下の式の単位から選択されたモノマー単位約 0.1 ~ 約 30 質量%、有利に 0.6 ~ 20 質量%、特に有利に 1 ~ 15 質量%

【化 6】



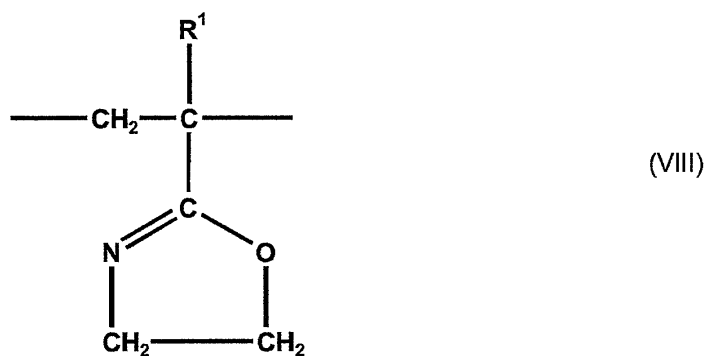
[式中、
 R^1 及び m は上記の通りである] ;

【化 7】



[式中、
 R^1 は上記の通りである] ;

【化 8】



[式中、
 R^1 は上記の通りである]。

【 0 0 1 6 】

式 (I) の単位は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート又は *i*-ブチルメタクリレートから誘導される。

【0017】

式 (II) の単位は、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド又は *N,N*-ジメチルアクリルアミドから誘導される。

【0018】

式 (III) の単位は、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルから誘導される。

【0019】

式 (IV) の単位は、エテン、プロペン、スチレン又は α -メチルスチレンから誘導され； α -メチルスチレンは、完全にか又は部分的に、同じ作用を有する他の重合性芳香族化合物、例えば *p*-メチルスチレン又はインデンで代替されてよい。

【0020】

式 (V) の単位は、 $m = 0$ の場合には、場合により置換されたマレインイミドから誘導されており、例えばマレインイミド、*N*-メチルマレインイミド、*N*-エチルマレインイミド、*N*-フェニルマレインイミド又は *N*-メチルアコニット酸イミドである。 $m = 1$ の場合には、前記単位は、イミド形成下に式 (I) のポリマー中で隣接する 2 つの単位とアンモニア又は 1 級アミンとの反応により誘導される。

【0021】

式 (VI) の単位は、 $m = 0$ の場合には、場合により置換された無水マレイン酸から誘導されており、例えば無水マレイン酸又は無水アコニット酸である。無水アコニット酸は、完全にか又は部分的に、同じ作用を有する他の不飽和酸無水物、例えば無水イタコン酸で代替されていてよい。 $m = 1$ の場合には、前記単位は、閉環下での式 (I) [式中、 R^2 は H である] のポリマー中で隣接する 2 つの単位からの水の脱離により誘導される。

【0022】

式 (VII) の単位は、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートから誘導され、かつ式 (VIII) の単位は、ビニルオキサゾリン又はイソプロペニルオキサゾリンから誘導される。

【0023】

コポリマーのうち、以下の単位を有する種々の実施態様が有利である：

A. 式 (I) [式中、 R^2 は H ではない] の単位 14 ~ 96 質量%、有利に 20 ~ 85 質量%、特に有利に 25 ~ 75 質量%；

式 (V) [式中、 m は 1 である] の単位 0 ~ 75 質量%、有利に 1 ~ 60 質量%、特に有利に 5 ~ 40 質量%；

式 (I) [式中、 R^2 は H である] の単位 0 ~ 15 質量%、有利に 0 ~ 10 質量%、特に有利に 0.1 ~ 7 質量%；

式 (VI) [式中、 m は 1 である] の単位 0.1 ~ 30 質量%、有利に 1 ~ 20 質量%、特に有利に 2 ~ 15 質量%。

【0024】

式 (V) の単位が存在する場合、この種のコポリマーは、ポリアクリルイミドないしポリメタクリルイミド、又さらには大抵はポリグルタルイミドとも呼称される。これは、ポリアルキルアクリレートないしポリアルキルメタクリレートからの生成物であり、その際、隣接する 2 つのカルボキシレート基が反応して環式酸イミドに変換されている。イミド形成は、有利にアンモニアないし 1 級アミン、例えばメチルアミンを用いて、水の存在下を実施され、その際、式 (VI) の単位及び場合により式 (I) [式中、 R^2 は H である] の単位が加水分解により一緒に生じる。生成物並びにその製造は公知である (Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Part A, Verlag Marcel Dekker Inc. New York-Basel-Hongkong, S. 223 f., H. G. Elias, Makromolekuele, Huethig und Wepf Verlag Basel-Heidelberg-New York; US 2 146 209 A; US 4 246 374)。水のみと反応させ

10

20

30

40

50

た場合、式(ⅤⅠ)の単位並びに場合により酸性の単位(Ⅰ)が、加水分解により、イミド単位(Ⅴ)の形成なしに得られる。

【0025】

B．式(ⅠⅤ)の単位10～60質量%、有利に15～50質量%、特に有利に20～40質量%；

式(ⅠⅠⅠ)の単位39.9～80質量%、有利に44.9～75質量%、特に有利に49.9～70質量%；

式(ⅤⅠ)[式中、mは0である]の単位0.1～30質量%、有利に0.6～20質量%、特に有利に1～15質量%。

【0026】

この種のコポリマーは、公知の方法で、例えば脂肪族不飽和芳香族化合物、不飽和無水カルボン酸及びアクリロニトリルないしメタクリロニトリルのラジカル開始共重合により入手可能である。

【0027】

C．式(Ⅰ)の単位39.9～99.9質量%、有利に49.9～99.4質量%、特に有利に59.9～99質量%；

式(ⅠⅤ)の単位0～60質量%、有利に0.1～50質量%、特に有利に2～40質量%；

式(ⅤⅠ)[式中、mは0である]の単位0.1～30質量%、有利に0.6～20質量%、特に有利に1～15質量%。

【0028】

この種のコポリマーは、公知の方法で、アクリル酸、メタクリル酸及び/又はそのエステル、場合により脂肪族不飽和芳香族化合物又はオレフィン並びに不飽和無水カルボン酸のラジカル開始共重合により入手可能である。

【0029】

D．式(Ⅰ)の単位25～99.8質量%、有利に40～98.4質量%、特に有利に50～97質量%；

式(ⅠⅠⅠ)の単位0.1～45質量%、有利に1～40質量%、特に有利に2～35質量%；

式(ⅤⅠ)[式中、mは0である]の単位0.1～30質量%、有利に0.6～20質量%、特に有利に1～15質量%。

【0030】

この種のコポリマーは、公知の方法で、アクリル酸、メタクリル酸及び/又はそのエステル、アクリロニトリルないしメタクリロニトリル及び不飽和無水カルボン酸のラジカル開始共重合により入手可能である。

【0031】

E．式(ⅠⅤ)[式中、R⁶はHである]の単位95～99.9質量%、有利に96～99.5質量%、特に有利に97～99.2質量%、及び、式(ⅤⅠ)[式中、mは0である]の単位0.1～5質量%、有利に0.5～4質量%、特に有利に0.8～3質量%を有するコポリマー。これは、不飽和酸無水物、例えば無水マレイン酸官能化ポリオレフィンである。例は、無水マレイン酸でグラフトされたポリエチレン又はポリプロピレン並びに無水マレイン酸でグラフトされたエチレン-プロピレン-ゴム又はエチレン-プロピレン-ジエン-ゴムである。

【0032】

F．式(Ⅰ)[式中、R²はHではない]及び(ⅠⅠⅠ)から選択された単位0～99.9質量%、有利に0.1～99.4質量%、特に有利に2～99質量%、

式(ⅠⅤ)の単位0～99.9質量%、有利に0.1～50質量%、特に有利に2～40質量%、

式(ⅤⅠⅠ)の単位0.1～30質量%、有利に0.6～20質量%、特に有利に1～15質量%。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

G . 式 (I) [式中、 R^2 はHではない] 及び (I I I) から選択された単位 0 ~ 9 9 . 9 質量 %、有利に 0 . 1 ~ 9 9 . 4 質量 %、特に有利に 2 ~ 9 9 質量 %、

式 (I V) の単位 0 ~ 9 9 . 9 質量 %、有利に 0 . 1 ~ 5 0 質量 %、特に有利に 2 ~ 4 0 質量 %、

式 (V I I I) の単位 0 . 1 ~ 3 0 質量 %、有利に 0 . 6 ~ 2 0 質量 %、特に有利に 1 ~ 1 5 質量 %。

【 0 0 3 4 】

いかなる場合においても、所望の定着作用を本質的に妨害しない限りにおいて、コポリマーは付加的に、他のモノマー単位、例えば、マレイン酸ジエステル、フマル酸ジエステル、イタコン酸エステル又は酢酸ビニルから誘導されたモノマー単位を含有することができる。

10

【 0 0 3 5 】

驚異的にも、後続の基体との結合の際に再現可能な堅固な付着を達成するためには、I I による層の成形材料中にコポリマーが存在することが必要であることが判明した。主に P A 6 1 2 から、及びより小さい部分が P A 6 からなる成形材料は、確かに、P A 6 成形材料との同時押出しの際には堅固な付着をもたらすものの、同じ成形材料からのフィルムは、P A 6 成形材料との背面射出成形の際には不十分な付着しか形成しないことが実験により判明した。これは、フィルムが背面射出成形の際に十分に溶解しないためであると推測される。従って、熔融物上に熔融物が置かれる同時押出しの際の条件を背面射出成形に転用することはできない。達成可能な付着においてはフィルム厚も重要であり：コポリマーを含有しない極めて薄いフィルム、即ち約 0 . 1 mm のフィルム直径の場合には、射出成形工具へのより良好な排熱に基づくフィルム / 背面射出成形材料の境界層における迅速な冷却は、同様の厚さのフィルムと比較してより劣悪な付着を招く。類似の成形材料の同時押出しのための関連する従来技術は、E P - A - 1 2 1 6 8 2 5 である。

20

【 0 0 3 6 】

I I による層の成形材料は、通常の助剤及び添加剤、例えば可塑剤、安定剤、加工助剤、染料、顔料等を含有することができる。上記剤の量は、所望の特性に重大な不利な影響を与えないように配量することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明により含まれる I 及び I I による層の他に、前記フィルムは、適用に応じて他の層、例えばカバー層、又は、ポリマー組成の点で基体と十分に一致するポリアミド成形材料からなる基体面支持層を含むことができる。ここで、「十分に一致」という概念は、保護層のポリアミドが、基体のポリアミドと同じ群から選択されることを意味する。例えば、基体のポリアミドが P A 6 6 又は P P A である場合、保護層のポリアミドは P A 6 である。その他の点では、フィルムが支持層を含まない場合、成分 I I . a) β) のポリアミドについても同じことが言える。

30

【 0 0 3 8 】

I による層が染料層である場合、着色の所望の立体効果を保証するために、又は高められた引掻強度が保証されるべき場合には、特に付加的なカバー層が使用される。カバー層の材料は重要でない。有利に、前記材料は I による層のポリアミドと同じ群から選択されるが；しかしながら、従来技術に相応して、アクリレートポリマー、フルオロポリマー、これらからの混合物又はポリウレタンベースのクリアラッカーであってもよい。

40

【 0 0 3 9 】

更に、完成多層フィルム上に、除去可能な保護フィルムを積層することができ、前記保護フィルムは輸送保護又は組立て保護として作用し、かつ複合部材の製造後に除去される。

【 0 0 4 0 】

フィルムは有利な実施態様において 0 . 0 2 ~ 1 . 2 mm、特に有利に 0 . 0 5 ~ 1 mm、極めて特に有利に 0 . 0 8 ~ 0 . 8 mm、特に有利に 0 . 1 5 ~ 0 . 6 mm の厚さを

50

有する。I I による層はこの場合有利な実施態様において 0 . 0 1 ~ 0 . 5 m m、特に有利に 0 . 0 2 ~ 0 . 4 m m、極めて特に有利に 0 . 0 4 ~ 0 . 3 m m、特に有利に 0 . 0 5 ~ 0 . 2 m m の厚さを有する。フィルムを、公知の方法を用いて、例えば同時押出し又は積層により製造する。該フィルムを引き続き場合により変形させることができる。

【 0 0 4 1 】

有利な実施態様において、I I による層の成分 a) α) は、P A 6 1 2 からなり、更に有利に、成分 b) は無水マレイン酸でグラフトされたポリオレフィン、例えばエチレン - プロピレン - ゴム又はエチレン - プロピレン - ジエン - ゴムからなる。これは上記の実施態様 E に相応する。この種のゴムの使用は、成形材料のコンパウンディングの際にゲル形成の危険性が生じないという利点を有する。その代わりに、より大きな割合の無水物単位を含むコポリマーを使用する場合には、混合されたポリアミドがゲル形成を回避するのに十分に低い割合のアミノ末端基を有するように配慮されねばならない。重縮合の際に添加されるモノ - 又はジカルボン酸での調節による、この種のアミノ末端基が欠乏したポリアミドの製造は従来技術であり；このようにして、アミノ末端基に対して過剰のカルボキシル末端基を有するポリアミドが得られる。

【 0 0 4 2 】

フィルムの黄変を可能な限り回避するために、I による層のポリアミドとして、可能な限り低い濃度のアミノ末端基を有する材料を選択することが推奨される。この種のモノ - 又はジカルボン酸調節されたポリアミドは、市販されている。I による層にさらに付加的なカバー層が引き続く場合にも同じことが言える。なぜならば、一方では、熱酸化による損傷が、すでに加工の際にも生じることがあり、他方では、カバー層による酸素拡散の遮断が不十分であるためである。ポリアミドを含有する付加的なカバー層の場合にも、可能な限り低いアミノ末端基濃度を有するポリアミドを使用することが推奨される。他方では、例えば複合部材が隠れて取り付けられているために、色は重要でない適用も存在する。この場合、I による層において、又は場合により存在する付加的なカバー層において、比較的高いアミノ末端基濃度を有するポリアミドを使用することができる。本発明が、必要に応じて、酸化による損傷の際に改善された色の変化を有するフィルムないし複合部材を提供する可能性を開くことのみが重要である。

【 0 0 4 3 】

I による層のポリアミド、並びに、これとは無関係に、場合により存在するカバー層のポリアミドは、例えば、最大で 5 0 ミリモル / k g、最大で 4 5 ミリモル / k g、最大で 4 0 ミリモル / k g、最大で 3 5 ミリモル / k g、最大で 3 0 ミリモル / k g、最大で 2 5 ミリモル / k g、最大で 2 0 ミリモル / k g、最大で 1 5 ミリモル / k g、最大で 1 0 ミリモル / k g 又は最大で 5 ミリモル / k g のアミノ末端基を有することができる。アミノ末端基を測定するために、ポリアミド 1 g を 2 5 m l で m - クレゾール 5 0 m l 中に溶解させ、この溶液を過塩素酸を用いて電位差滴定する。

【 0 0 4 4 】

基体のポリアミドのために、成分 I I . a) β) のポリアミドと同じことが当てはまる。

【 0 0 4 5 】

基体の成形材料は、通常の添加剤、例えば可塑剤、加工助剤、難燃剤、安定剤、帯電防止剤、耐衝撃性改良剤、充填剤、顔料及び補強剤を含有することができる。更に、成形材料は、他のサーモプラスチック、例えばポリオレフィン、ポリフェニレンエーテル又は A B S を成分として含有してよい。

【 0 0 4 6 】

フィルムと基体との凝集結合を、例えば、接着、プレス、積層、押出し、背面射出成形、背面発泡成形又は背面プレスにより製造することができる。フィルムと基体との結合を形成するために、フィルムを更に、例えば加熱成形又は他の方法により加工又は変形させることができる。表面を例えばエンボス加工により構造化することができる。例えば、特別に構築されたローラーによる表面の構造化が、フィルム押出しの範囲で上流に存在して

いることも可能である。得られた複合部材を引き続き更に変形させることもできる。

【 0 0 4 7 】

基体は任意の厚さであってよい。一般に、基体は、 $0.5 \sim 100 \text{ mm}$ の範囲内、有利に $0.8 \sim 80 \text{ mm}$ の範囲内、特に有利に $1 \sim 60 \text{ mm}$ の範囲内、特に有利に $1.2 \sim 40 \text{ mm}$ の範囲内、極めて特に有利に $1.4 \sim 30 \text{ mm}$ の範囲内の厚さを有することができる。厚さの更に有利な上限は、 25 mm 、 20 mm 、 15 mm 、 10 mm 、 6 mm 、 5 mm 及び 4 mm である。

【 0 0 4 8 】

有利な実施態様において、フィルムは、自動車、航空機、軌道車両又は船舶のエンジンルーム中で、例えば、エンジンカバー、バッテリーカバー又はバッテリーケーシング又は電子構成素子のカバーもしくはケーシングの形で存在する部材の製造のために使用される。更に、特許請求の範囲にかかるフィルムを、表面の造形ないし装飾のためのフィルム複合体の形で自動車及び輸送用車両において使用することができ、その際、フィルムは基体と付着結合している。相応して構築された構造部材は平面的に成形されていてよく、例えば車体部材、例えばルーフモジュール、フェンダー、エンジンカバー又はドアである。それに加えて、縦長の多少なりとも湾曲した構造部材、例えばクラッディング、例えば自動車のいわゆるAピラーのクラッディング又はあらゆる種類の装飾縁部及びパネル縁部、例えばラジオパネルを製造する実施態様も考慮される。他の例は、ドア口のための保護クラッディングである。自動車の外部領域における適用に加え、内部の構成部材を有利に本発明によるフィルムにより装飾することもでき、これは特に装飾部材、例えば縁部及びパネルである。

【 0 0 4 9 】

フィルムを、更に、例えば汚染、UV線、気候の影響、化学薬品又は摩擦に対する保護シートとして、車両、家庭内、床、トンネル、テント及び建築物におけるバリアーフィルムとして、又は例えばスポーツ用品、ボート、航空機、家庭内又は建築物における上層のための装飾支持体として使用することができる。

【 0 0 5 0 】

以下の実施例により本発明を説明する。

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

上層（Iによる層）のための、並びに定着剤層（IIによる層）のための、以下の成形材料を溶融混合により製造した：

成形材料 1：

ラウリンラクタム 849.7 kg 、ドデカン二酸 27.27 kg 及び P T H F 1000 121.04 kg から製造されたポリエーテルエステルアミド 70 kg

P A 1 2 ($\eta_{rel} = 1.9$) 27 kg

着色粉末銀 5.5 kg 、及び

安定剤バッチ 3.0 kg

成形材料 2：

ポリエーテルエステルアミド（成形材料 1 と同じ） 51 kg

P A 1 2 ($\eta_{rel} = 2.1$) 45.0 kg

ブリリアント銀着色バッチ 3.0 kg 、及び

安定剤 1.0 kg

定着剤 1：

P A 6 1 2 ($\eta_{rel} = 2.3$) 87.2 kg

E X X E L O R ^(R) 1803 （無水マレイン酸 $0.5 \sim 1$ 質量%でグラフトされたエチレン - プロピレン - コポリマー） 7.9 kg

着色バッチ 白 3.0 kg

安定剤 1.0 kg

定着剤 2：

PA612 ($\eta_{rel} = 1.8$) 65.2 kg
 PA6 (ULTRAMID^(R) B3K; BASF AG) 22.0 kg
 EXXELOR^(R) VA 1803 7.9 kg
 LOTADER^(R) AX 8900 (エチレン、メチルアクリレート 24 質量% 及びグリシジルメタクリレート 8 質量% からのランダムコポリマー; Arkema) 0.9 kg

着色バッチ 白 3.0 kg

安定剤 1.0 kg

定着剤 3 (比較) :

定着剤 1 と同じであるが、但し、EXXELOR^(R) VA 1803 はなし。

10

【0052】

前記成形材料からの多層フィルムの製造を、Collin社製装置で、2.0 m / 分の排出速度で行った。押出した単層を統合し、カレンダー処理した。フィルムの幅は 24 cm であり; 上層及び定着剤層はそれぞれ 200 μ m の厚さを有していた。

【0053】

全ての試験において、層は相互に堅固に付着していた。相分離は、成形材料 1 / 定着剤 2 の組み合わせの場合にのみうまくいき; それ以外の場合には、分離ではなくフィルム層の凝集破壊が生じた。

【0054】

背面射出成形を、工具温度 90 並びに材料温度 300 を有する Engel 650 / 200 型の機器で行った。この場合、フィルムを 100 mm $\times$ 150 mm $\times$ 0.8 ~ 1.0 mm のフォーマットに納めた。背面射出成形した板の厚さは、フィルムを含めて 2.5 mm であった。結果を第 1 表にまとめる。

20

【0055】

【表 1】

第 1 表 : 結果

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
I による層 (上方)	成形材料 1	成形材料 2	成形材料 2	成形材料 2	成形材料 2
II による層 (下方)	定着剤 1	定着剤 1	定着剤 2	定着剤 2	定着剤 3
基体	PA6 ^{a)}	PA6 ^{a)}	PA6 ^{a)}	PA66 ^{b)}	PA6 ^{a)}
基体への付着	nt ^{c)}	nt ^{c)}	nt ^{c)}	nt ^{c)}	kH ^{d)}

30

a) ULTRAMID[®] B4 (BASF)

b) DURETHAN[®] AC 30 (Lanxess)

c) 分離不可能

d) 付着しない

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 キルステン リュッツェラー
ドイツ連邦共和国 ミュンスター ダールヴェーク 4
- (72)発明者 ローラント ヴルシェ
ドイツ連邦共和国 デュルメン シュピーカーホーフ 20
- (72)発明者 ハラルト ヘーガー
ドイツ連邦共和国 リューディングハウゼン アム ドルン 11
- (72)発明者 マルティン ヴィールピュッツ
ドイツ連邦共和国 ゼンデン シュポルクスフェルト 31

審査官 岸 進

- (56)参考文献 国際公開第2006/008357(WO, A1)
国際公開第2006/066944(WO, A1)
国際公開第2005/123384(WO, A1)
国際公開第2006/087250(WO, A1)
国際公開第2006/087249(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/16
C09J 1/00 - 201/10