

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4701436号
(P4701436)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl.	F 1
B 32 B 27/30	(2006.01) B 32 B 27/30 D
B 32 B 7/10	(2006.01) B 32 B 7/10
C 08 F 14/22	(2006.01) C 08 F 14/22
C 08 J 5/12	(2006.01) C 08 J 5/12 C E W
F 16 L 11/04	(2006.01) F 16 L 11/04

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平11-505625
(86) (22) 出願日	平成10年6月19日(1998.6.19)
(65) 公表番号	特表2002-511806(P2002-511806A)
(43) 公表日	平成14年4月16日(2002.4.16)
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/012880
(87) 国際公開番号	W01999/000455
(87) 国際公開日	平成11年1月7日(1999.1.7)
審査請求日	平成17年5月26日(2005.5.26)
(31) 優先権主張番号	60/051,089
(32) 優先日	平成9年6月27日(1997.6.27)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	スリーエム カンパニー アメリカ合衆国、ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(74) 代理人	弁理士 石田 敏
(74) 代理人	弁理士 鶴田 準一
(74) 代理人	弁理士 福本 積
(74) 代理人	弁理士 西山 雅也
(74) 代理人	弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロポリマーを含む多層組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 一級または二級ジ-またはポリアミンおよび溶融加工性の第1の実質的にフッ素化されていないベースポリマーを含み、前記第1の実質的にフッ素化されていないポリマーが、前記ジ-またはポリアミンと反応性であり、かつ、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトンおよびポリウレアからなる群より選択されたものである結合組成物を提供するステップと、

(b) 結合組成物を反応させてアミン官能性ベースポリマーを形成するステップと、

(c) アミン官能性ベースポリマーを、前記結合組成物の第1の実質的にフッ素化されていないベースポリマーとは異なり、かつ、ポリウレタン、ポリオレフィン、官能化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリウレア、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートからなる群より選択された第2の実質的にフッ素化されていないポリマーと配合して、実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料を形成するステップと、

(d) フルオロポリマーを提供するステップと、

(e) フルオロポリマーからできたフッ素化層と接触している実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料からできた実質的にフッ素化されていない層を含む多層製品を形成するステップとを含み、実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料のアミン官能性ベースポリマー部分が、実質的にフッ素化されていない層の界面に2層を結合するのに十分な量で存在する、フルオロポリマーを実質的にフッ素化されていないポリマー材料に結

合する方法。

【請求項 2】

(a) 一級または二級ジ-またはポリアミンおよび溶融加工性の第1の実質的にフッ素化されていないベースポリマーを含み、前記第1の実質的にフッ素化されていないポリマーが、前記ジ-またはポリアミンと反応性であり、かつ、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトンおよびポリウレアからなる群より選択されたものである結合組成物を提供するステップと、

(b) 結合組成物を、前記結合組成物に含まれている第1の実質的にフッ素化されていないベースポリマーと異なる第2の実質的にフッ素化されていないポリマーであって、前記ジ-またはポリアミンによって化学的に分解されず、かつ、ポリウレタン、ポリオレフィン、官能化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリウレア、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートからなる群より選択された第2の実質的にフッ素化されていないポリマーと組み合わせて、実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料を形成するステップと、

(c) フルオロポリマーを提供するステップと、

(d) フルオロポリマーからできたフッ素化層と接触している実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料からできた実質的にフッ素化されていない層を含む多層製品を形成するステップとを含み、

結合組成物が、実質的にフッ素化されていない層とフッ素化層との界面に2層を結合するのに十分な量で存在する、フルオロポリマーを実質的にフッ素化されていないポリマー材料に結合する方法。

【請求項 3】

(a) フルオロポリマーを含む第1の層と、

(b) (1) 一級または二級脂肪族ジ-またはポリアミンを、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトンおよびポリウレアからなる群より選択される溶融加工性の第1の実質的にフッ素化されていないポリマーと反応させてできるアミン官能性で実質的にフッ素化されていないベースポリマー、および

(2) 前記第1の実質的にフッ素化されていないポリマーと異なり、かつ、ポリウレタン、ポリオレフィン、官能化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリウレア、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートからなる群より選択される第2の実質的にフッ素化されていないポリマーを含む第2の層とを含み、

アミン官能性ベースポリマーが、第1および第2の層を結合するのに十分な量で前記第2の層中に存在する多層製品。

【請求項 4】

第2の層が有機オニウム化合物触媒をさらに含む、請求項3に記載の多層製品。

【発明の詳細な説明】

関連出願に対するクロスレファレンス

本出願は1997年6月27日に提出された米国仮特許出願番号第60/051,089号に対して優先権を請求する。

発明の分野

発明はフルオロポリマーおよび実質的にフッ素化されていないポリマー材料を含む多層構造物、並びに該構造物の製造方法に関する。別の観点では本発明は、フルオロポリマーと、ポリウレタンおよびポリオレフィンをはじめとするその他の異種材料との間の接着を改善する方法に関する。

発明の背景

フッ素含有ポリマー（すなわちフルオロポリマーまたはフッ素化ポリマー）は、例えばフルオロエラストマーおよびフッ素樹脂をはじめとする重要な種類のポリマーである。この広範なポリマーの種類の中には、高い熱安定性を有するポリマー、極端な堅さを有するポ

10

20

30

40

50

リマー、および広範囲の温度にわたり有用性を示すポリマーがある。これらのポリマーの多くは、多種多様な有機溶剤中でほとんど完全に不溶性でもある。例えばF.W. Billmeyer著Textbook of Polymer Science第3版pp. 398-403、John Wiley & Sons、New York (1984) を参照されたい。

フルオロエラストマー、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンなどの他のエチレン性不飽和ハロゲン化モノマーとのコポリマーは、シールガスケットおよびライニングなどの高温用途で特に有用である。例えばBrullo, R.A. 著「Fluoroelastomer Rubber for Automotive Application」Automotive Elastomer & Design 1985年6月号「Fluoroelastomers Seal Up Automotive Future」Materials Engineering 1988年10月号、および「Fluorinated Elastomers」Kirk-Othmer著Encyclopedia of Chemical Technology第3版第8号pp. 500-515、John Wiley & Sons、New York (1979) を参照されたい。10

フッ素樹脂、特にポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、およびポリ(フッ化ビニリデン)は、多数の電気的、機械的、および化学的用途を有する。フッ素樹脂は、例えば電線被覆、電気部品、シールとして、ソリッドおよびラインドパイプおよび圧電地震計中で有用である。例えばKirk-Othmer著「Organic Fluorine Compounds」Encyclopedia of Chemical Technology第11巻pp. 20、21、32、33、40、41、48、50、52、62、70、および71、John Wiley & Sons、New York (1980) を参照されたい。

フッ素化ポリマーを含有する多層構造物は、広範な工業的用途を有する。多層フルオロポリマー構造物は、例えば燃料系路ホースと関連容器中、および再帰反射性シート材料中で有用である。蒸発燃料基準に関する懸念が高まるにつれて、向上した遮断性を有して、燃料充填ライン、燃料供給ライン、燃料タンク、およびその他のエンジン燃料系統制御系部品をはじめとする自動車部品を通じた燃料蒸気の透過を最小化する、燃料系統部品に対する必要性が高まっている。これらの懸念に対処する様々なタイプの構造物が提案されている。一般に最も成功したのは、共押出し多層構造物である。20

フッ素化ポリマー層、およびポリアミドまたはポリオレフィン層を含む多層組成物については既知である。例えば米国特許番号第4,933,090号 (Krevor) では、フルオロカーボンエラストマー層を含むことができるラミネート管状製品が開示されており、PCT公開WO 93/1493 (LaCourt) では、ポリイミドおよびフルオロポリマーを含む境膜構造物が開示されている。再起反射シート中におけるフッ素化ポリマーの使用についても既知である。例えば米国特許番号第3,551,025号および第4,348,312号では、ガラス微小球を含む製品について述べており、PCT WO 95/11466およびWO 95/11464では、再帰反射性キューブコーナー配列を含有する製品について述べている。30

フッ素化ポリマー層とポリアミドまたはポリオレフィン層との間の接着を増大させるために、様々な方法が使用できる。例えば2つのポリマー層の間に接着剤層が追加できる。米国特許番号第5,047,287号では、アミノ基を有するアクリロニトリル-ブタジエンまたはアクリロニトリル-イソブレンゴムを含む接着剤によって、少なくとも1つの表面がフッ素ゴム層に結合するベース布帛を含み、自動車用途で使用するのに適したダイヤフラムが開示されている。

結合を助けるために、片方または双方の層の表面処理を用いることもある。例えばフルオロポリマー層を荷電気体雰囲気で処理して、例えば熱可塑性ポリアミドなどの第2の材料層を引き続いて適用することが教示されている。例えば、ヨーロッパ特許出願0185590 (Uenoら) および0551094 (Krauseら) および米国特許番号第4,933,060号 (Prohaskaら) および第5,170,011号 (Martucci) を参照されたい。40

フルオロポリマーと異種層との配合物それ自体を、2層が共に結合するのを助ける中間層として使用する場合もある。ヨーロッパ特許出願0523644 (Kawashimaら) では、ポリアミド樹脂表面層およびフッ素樹脂表面層を有するプラスチックラミネートが開示されている。参考文献では、ポリアミド層およびフッ素樹脂層を有するラミネートを製造する際に、2つの材料の不適合性のために遭遇する困難性が認識されている。参考文献のラミネートは、脂肪族ポリアミド樹脂とフッ素含有グラフトコポリマーとの配合物から構成される中50

間層を使用して調製される。

異種の非フッ素化ポリマーを含む「つなぎ」層に対して、補助結合剤としてジ-またはポリアミンを添加して、フルオロポリマーと非フッ素化層との間の化学結合の程度を増大させることも提案されている。しかしその目的を達成するためには、ジ-またはポリアミンとのある程度の反応性を有するフルオロポリマーおよび非フッ素化ポリマーのみが、許容可能なレベルの接着を生じる。例えばポリオレフィンは、(典型的には無水物、酸またはアルコール化学基によって)フルオロポリマーに付着するように官能化されなくてはならない。さらにこのようなつなぎ層を構築するためにアミン反応を用いると、ジ-またはポリアミンと反応性である非フッ素化ポリマーが、物理的性質に顕著な変化を被ることもある。例えばポリウレタンは、ほんのわずかでもジ-またはポリアミンが存在すると溶融粘度に顕著な劣化を被り、それが構成するつなぎ層とその他の層との間に粘度格差を生じるために、複数層を共に加工することが極端に困難になり、また官能化ポリオレフィンは、ジ-またはポリアミンの存在下で、望ましい物理的性質の実質的な損失を被ることがある。このようなつなぎ層を使用することの第3の顕著な欠点は、ジ-またはポリアミンそれ自身の使用にある。その毒性およびアレルゲン性のために、ジ-またはポリアミンはいかなる工程においても直接取り扱うことが困難な材料であり、ジ-またはポリアミンとの直接的接触の必要性を低減させるいかなる方法も技術分野において実質的な利点を与える。

発明の要約

簡単に述べると、1つの側面では本発明は、

(a) 一級または二級ジ-またはポリアミンおよび溶融加工性で前記ジ-またはポリアミンと組合わざって反応性である第1の実質的にフッ素化されていないベースポリマーを含む結合組成物を提供するステップと、
 (b) 結合組成物を反応させてアミン官能化ベースポリマーを形成するステップと、
 (c) アミン官能化ベースポリマーを、前記結合組成物に含まれている第1の実質的にフッ素化されていないベースポリマーとは異なる第2の実質的にフッ素化されていないポリマーに配合して、実質的にフッ素化されていない配合ポリマー材料を形成するステップと、
 (d) フルオロポリマーを提供するステップと、

(e) フルオロポリマーからできたフッ素化層と接触している実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料からできた実質的にフッ素化されていない層を含む多層製品を形成するステップとを含み、アミン官能化ベースポリマーが、実質的にフッ素化されていない層とフルオロポリマーとの界面に2層を結合するのに十分な量で存在する、フルオロポリマーを実質的にフッ素化されていないポリマー材料に結合する方法を提供する。

別の側面では本発明は、上述の方法に従って製造された多層製品を含む再起反射シートおよび燃料系路ホースおよび関連部品をはじめとする多層構造物を提供する。

発明の実施においては、実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料中の溶融加工性のアミン官能化ポリマーの存在は、多様な実質的にフッ素化されていないポリマー材料(ジ-またはポリアミンに対して非反応性のものを含む)をフルオロポリマーから成る層に結合するメカニズムを提供する。アミン官能化ベースポリマーを含有する実質的にフッ素化されていないポリマー層は、フルオロポリマー層と共に加工することもでき、得られる物理的性質は、複合構造物を構成するポリマーに固有の特性を満たすか、またはそれに勝る。

好ましい実施例の詳細な説明

本発明で有用なフルオロポリマー材料としては、構造的に2つの基本的種類に大まかに分類されるフルオロポリマーが挙げられる。第1の種類としては、フッ化ビニリデン(「VF₂」または「VDF」と称されることもある)から誘導される共重合単位を含むフッ素化ポリマー、コポリマー、ターポリマーなどが挙げられる。好ましくはこの第1の種類のフルオロポリマー材料は、VF₂から誘導される少なくとも3重量%の共重合単位を含む。このようなポリマーはVF₂のホモポリマー、またはVF₂とその他のエチレン性不飽和モノマーとのコポリマーでも良い。

10

20

30

40

50

VF₂含有ポリマーおよびコポリマーは、例えばその他のエチレン性不飽和モノマーあり、またはなしで、VF₂をフリーラジカル重合させるなどの周知の従来の手段によって製造することができる。このようなポリマーおよびコポリマーのコロイド性水性分散液の調製については、例えば米国特許番号第4,335,238号で述べられている。これは、例えばアンモニウムまたはアルカリ金属過硫酸塩またはアルカリ金属過マンガン酸塩などのフリーラジカルを生ずる水溶性開始剤の存在下で、そして特に過フルオロオクタン酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩などの乳化剤の存在下で実施される、コロイド性水分散液中におけるフッ素化オレフィンの共重合のための通例の工程に従う。

有用なフッ素含有モノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン（「HFP」）、テトラフルオロエチレン（「TFE」）、クロロトリフルオロエチレン（「CTFE」）、2-クロロペンタフルオロプロペン、例えばCF₃OCF=CF₂またはCF₃CF₂OCF=CF₂などの過フルオロアルキルビニルエーテル、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、2-ヒドロ-ペンタフルオロプロペン、ジクロロジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、1,1-ジクロロフルオロエチレン、フッ化ビニル、および米国特許番号第4,558,142号（Squire）述べられたものなどの過フルオロ-1,3-ジオキソールが挙げられる。過フルオロジアリルエーテルおよび過フルオロ-1,3-ブタジエンなどの特定のフッ素含有ジ-オレフィンも有用である。上記フッ素含有モノマーまたはモノマーを、例えばエチレンまたはプロピレンなどのフッ素フリー末端性不飽和オレフィンコモノマーと共に共重合しても良い。好ましくは重合性混合物中の全モノマーの少なくとも50重量%は、フッ素を含有する。過酸化物硬化性ポリマーを調製するために、上記フッ素-含有モノマーをヨウ素-または臭素-含有硬化部位モノマーと共に重合しても良い。適切な硬化部位モノマーとしては、プロモジフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、ヨードトリフルオロエチレン、および4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロ-ブテン-1などの2~4個の炭素原子を有する末端性不飽和モノオレフィンが挙げられる。

この第1の種類の市販のフルオロポリマー材料としては、例えばTHV 200フルオロポリマー（ミネソタ州セントポールのDyneon LLCより入手可能）、THV 500フルオロポリマー（これもDyneon LLCより入手可能）、KynarTM 740フルオロポリマー（Elf Atochem North America, Inc.より入手可能）、およびFluorelTM FC-2178フルオロポリマー（Dyneon LLCより入手可能）が挙げられる。

発明の実施において有用な第2の種類のフッ素化材料は、ヘキサフルオロプロピレン（「HFP」）モノマー、テトラフルオロエチレン（「TFE」）モノマー、クロロトリフルオロエチレンモノマー、および/またはその他の過ハロゲン化モノマーの1つ以上から誘導される共重合単位を含み、1つ以上の水素含有および/または非フッ素化オレフィン性不飽和モノマーからさらに誘導されるフッ素化ポリマー、コポリマー、ターポリマー、その他を広く含む。有用なオレフィン性不飽和モノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、2-ヒドロペンタフルオロプロペンなどのアルキレンモノマーなどが挙げられる。

この第2の種類のフルオロポリマーは、フルオロポリマー技術分野で既知の方法によって調製することができる。このような方法としては、例えばヘキサフルオロプロピレンおよび/またはテトラフルオロエチレンモノマーと、非フッ素化エチレン性不飽和モノマーとのフリーラジカル重合が挙げられる。一般に所望のオレフィンモノマーは、アンモニウムまたはアルカリ金属過硫酸塩またはアルカリ金属過マンガン酸塩などのフリーラジカルを生成する水溶性開始剤の存在下、および過フルオロオクタン酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩などの乳化剤の存在下、水性コロイド分散液中で共重合できる。例えば米国特許番号第4,335,238号を参照されたい。

第2の種類のフルオロポリマー材料を代表するものは、例えばポリ（エチレン-コ-テトラフルオロエチレン）（ETFE）、ポリ（テトラフルオロエチレン-コ-プロピレン）、ポリ（クロロトリフルオロエチレン-コ-エチレン）（ECTFE）、およびターポリマー-ポリ（エチレン-コ-テトラフルオロエチレン-コ-ヘキサフルオロプロピレン）であり、これらは全て上述の既知の重合方法により調製できる。多くの有用なフルオロポリマー材料は、例えば

10

20

30

40

50

Dyneon LLCからHostaflonTM X6810、およびX6820の商品名で、Daikin America, Inc.からNeoflonTM EP-541、EP-521、およびEP-610の商品名で、Asahi Glass Co.からAflonTM COP C55A、C55AX、C88Aの商品名で、およびDuPontからTefzelTM 230および290の商品名で市販もされている。

発明の結合組成物は、最も本質的な側面において、第1の実質的にフッ素化されていないベースポリマーおよび一級または二級アミン官能性を有するジ-またはポリアミンを含む溶融加工性ポリマー成分を含む。ベースポリマーは典型的には、ジ-またはポリアミンとの反応によって官能化される。したがってベースポリマーは、ジ-またはポリアミンと組合わさって化学的に反応性であり、溶融加工性の実質的にフッ素化されていないポリマーとして選択され、その中で最も有用な種類としては、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、官能化ポリオレフィン（例えば無水物、酸、またはアルコール化学基による）およびポリケトンが挙げられる。

溶融加工性のアミン官能化ベースポリマーは、選択された第2の実質的にフッ素化されていないポリマーに配合されて、実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料を形成する。この配合物材料はフルオロポリマーと共に加工されて、高度な層間結合強度を示す多層製品または複合構造物を形成する。典型的にはアミン官能性ベースポリマーは、実質的にフッ素化されていないポリマー材料への添加前に、2つの成分の間に化学反応を引き起こさせるように、ベースポリマー成分をジ-またはポリアミンに混合して形成される。成分为その下で反応する条件（例えば時間および温度）は、当然構成材料の特定の選択によってある程度定まり、これらの適切な条件の選択は、十分に熟練当業者の能力の範囲内である。結合組成物成分としての脂肪族アミンおよびポリアミドの典型的な選択のためには、例えばジ-またはポリアミンをベースポリマーと温度約

230°C

で3から4分間、溶融混合すれば十分である。

あらゆる適切なジ-またはポリアミンが、ベースポリマーと反応させてそのポリマーにアミン官能性を付与するために使用できる。「ジ-、またはポリアミン」という用語はここでの記述では、少なくとも2つの非三級アミン基を含有する有機化合物を指すのに使用される。二級アミンよりも一級アミンが好ましいが、あらゆる一級または二級アミンが使用できる。脂肪族、芳香族、脂環式、およびオリゴマージ-およびポリアミンは、発明の実施において有用と考えられる。有用なジ-またはポリアミンの種類を代表するものは、4,4'-メチレンジアニリン、3,9-ビス-(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラキサビノ[5,5]ウンデカン、およびポリオキシエチレンジアミンである。上記を含めた多くのジ-およびポリアミンが、例えば「JEFFAMINES」商品名の下に（テキサス州ヒューストンのTexaco Chemical Companyより入手可能）市販されている。最も好ましいジ-またはポリアミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、ドデカジアミン、および2,4,8,10-テトラオキサビロ[5,5]ウンデカン-(3,9-ジプロパンアミン)などの少なくとも2つの一級アミンを含む脂肪族ジアミン、または脂肪族ジ-またはポリアミンが挙げられる。

ジ-またはポリアミンは、本説明に従って使用した際に、ベースポリマーにアミン官能性を付与し、フルオロポリマーと実質的にフッ素化されていないポリマー材料との間に接着結合強度を付与するいかなる分子量でも良い。例えばジ-またはポリアミンは、質量分析法またはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定した際に、5,000未満、より好ましくは2,000または1,000未満の重量平均分子量を有しても良い。得られるアミン官能化ベースポリマーの分子量は、リーディングを作るために使用されるジ-またはポリアミンよりも大きく、ある程度本発明の実施において求められる利点となる。最も典型的には、アミン官能化されるベースポリマーは、約10,000以上の重量平均分子量を有する。しかし好ましくは、このようなポリマーは、15,000を超える重量平均分子量を有する。場合によっては、ベースポリマーは、30,000を超える重量平均分子量を有する。

結合組成物の形成には、ポリアミドが好ましい。この目的のためにベースポリマーとして有用なポリアミドは、概して市販されている。例えば周知のあらゆるナイロンなどのポリ

10

20

30

40

50

アミドが、多くの供給元より入手可能である。特に好ましいポリアミドは、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン11、またはナイロン12である。特定のポリアミド材料の選択は、得られる製品の特定用途の物理的要件に基づくべきことに留意すべきである。例えばナイロン6およびナイロン6,6は、ナイロン11またはナイロン12よりも高い耐熱性を提供するのに対し、ナイロン11およびナイロン12は、より良い化学抵抗性を提供する。これらのポリアミド材料に加えて、ナイロン6,12、ナイロン6,9、ナイロン4、ナイロン4,2、ナイロン4,6、ナイロン7、およびナイロン8などのその他のナイロン材料も使用できる。例えばナイロン6,Tおよびナイロン6,Iなどの環含有ポリアミドも使用できる。アミン官能化され実質的にフッ素化されていない特に有用な1つのポリアミドは、商品名GrilamidTM FE4943の下にそれ自体が市販されていた。現在は、どちらもEMS Chemie AG (スイス) より入手可能なGrilamidTM XE35 98およびGrilamidTM FE5405として市販されている。10

溶融加工性ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、およびポリイミドも、結合組成物中でベースポリマーとして使用できる。「溶融加工性」という用語はここでは、発明の方法の実施中にそれらが曝される条件の下で、融解または溶融加工性であるポリマーについて述べるために使用される。最も有用なポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、およびポリイミドは、約

270°C

以下、より好ましくは約

260°C

以下で溶融加工性のものである。

有用なポリアミドイミドは市販されており、例えばイリノイ州シカゴのAmoco Chemical CorporationからTORONの商品名の下に販売されるポリアミドイミドなどが挙げられる。有用なポリエーテルイミドも、マサチューセッツ州ピツフィールドのGeneral Electric PlasticsからULTEMの商品名の下に販売されるものを含めて市販されている。その他の有用な市販のベースポリマーとしては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、およびポリウレアが挙げられる。これらの材料は、DuPont (デラウェア州ウィルミントン) からのSELARポリエステル、LEXANポリカーボネート (General Electric、マサチューセッツ州ピツフィールド) 、KADELポリケトン (Amoco、イリノイ州シカゴ) およびSPECTRIMポリウレア (Dow Chemical、ミシガン州ミッドランド) をはじめとして概して市販されている。30

発明の複合構造物の実質的にフッ素化されていない層は、結合組成物中で使用される第1の実質的にフッ素化されていないベースポリマーとは異なる、少なくとも第2の実質的にフッ素化されていないポリマーを含む (すなわち2つの選択された実質的にフッ素化されていないポリマーは、同一ポリマーではない)。このような実質的にフッ素化されていないポリマーは、多くの周知の実質的にフッ素化されていないポリマーのいずれでも含むことができる。ここでの用法では、「実質的にフッ素化されていない」という用語は、炭素に結合した水素原子の10%未満がフッ素原子で置換されたポリマーおよびポリマー材料を指す。好ましくは実質的にフッ素化されていないポリマーは、炭素に結合した水素原子の2%未満がフッ素原子で置換され、より好ましくは炭素に結合した水素原子の1%未満がフッ素原子で置換される。好ましい実質的にフッ素化されていないポリマーとしては、ポリウレタン、官能化されたおよび官能化されていないポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリウレア、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートなどの熱可塑性ポリマーが挙げられる。選択される特定の実質的にフッ素化されていないポリマーは、発明に従った複合製品の用途または耐薬品性および/または耐炎性などの所望の特性に左右される。

第2の実質的にフッ素化されていないポリマーとして有用なポリオレフィンポリマーは、概してエチレン、プロピレン、アクリルモノマー、または例えば酢酸ビニルおよびより高級な -オレフィンなどのその他のエチレン性不飽和モノマーのホモポリマーまたはコポリマーである。このようなポリマーおよびコポリマーは、このようなエチレン性不飽和モ40

10

20

30

40

50

ノマーの従来のフリーラジカル重合または触媒反応によって調製できる。炭化水素ポリマーまたはコポリマーの結晶化度は異なっても良く、ポリマーは、例えば半結晶質高密度ポリエチレン、またはエチレンおよびプロピレンのエラストマーコポリマーでも良い。例えばアクリル酸または無水マレイン酸などの官能性モノマーの単独重合または共重合によって、または重合後に例えばグラフト、酸化またはイオノマー形成によりポリマーを変性することで、カルボキシル、無水物、またはイミド官能性を第2の実質的にフッ素化されていないポリマーに組み込んでも良い。本発明で有用なこの実質的にフッ素化されていないポリマーを代表するものとしては、上に列挙した官能性モノマーと、例えばプロピレン、エチレン、酢酸ビニルなどとのコポリマーおよびターポリマーが挙げられるが、これに限定されるものではない。炭化水素ポリマーとして有用なカルボキシル、無水物、またはイミド官能性ポリマーは、概して市販されている。無水物変性ポリエチレンは、例えばデラウェア州ウィルミントンのDuPontからBYNEL共押出し可能接着剤樹脂の商品名の下に市販されている。

有用なポリアクリレートおよびポリメタクリレートとしては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリルアミド、メチルアクリル酸、メタクリル酸メチル、およびアクリル酸エチルのポリマーが挙げられる。上述のように第2の実質的にフッ素化されていないポリマーとして有用なその他のポリマーとしては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、およびポリウレアが挙げられる。これらの材料は、例えばSELARポリエステル（デラウェア州ウィルミントンのDuPont）、LEXANポリカーボネート（マサチューセッツ州ピットフィールドのGeneral Electric）、KADELポリケトン（イリノイ州シカゴのAmoco）およびSPECTRIMポリウレア（ミシガン州ミッドランドのDow Chemical）の商品名の下に概して市販される。

第2の実質的にフッ素化されていないポリマーの有用な1種類の構成員は、ジ-またはポリアミンの存在下で化学分解を被る。概してこのような分解は、融解バルクポリマーの粘度低下によって明示され、最小量（例えばバルクポリマーに対して約1重量%未満）のジ-またはポリアミンの存在下でさえ、低下は顕著なことがある（例えば33%程度）。アミンの存在下でこのような分解を被る実質的にフッ素化されていないポリマーは、主にポリウレタンを含む。発明の実施により、このようなポリマーに起る粘度劣化の無数の有害効果が軽減されることが理解される。しかし多層複合構造物の加工が損なわれる劣化の許容限度は、必ずしも定量化できない。実質的にフッ素化されていないポリマーのバルク溶融粘度のわずかな低下でさえも、例えば顕著な加工困難性を引き起こすかもしれないが、これは本発明の適用によって軽減され、このような応用は本願明細の範囲内にあると見なされる。

第2の実質的にフッ素化されていないポリマーとして有用なポリウレタンとしては、脂肪族、脂環式、芳香族、および多環式ポリウレタンが挙げられる。これらのポリウレタンは、典型的には周知の反応メカニズムに従って、しばしば触媒存在下で多官能性イソシアネートと多価アルコールとの反応によって生成される。ポリウレタンの製造に使用される有用なジイソシアネートとしては、例えばジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、およびジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。1つ以上のポリ官能性イソシアネートの組み合わせを使用しても良い。有用な多価アルコールとしては、ポリペンチレンアジペートグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ-1,2-ブチレンオキシドグリコール、およびそれらの組み合わせが挙げられる。ブタンジオールまたはヘキサンジオールなどの連鎖延長剤も要すれば反応中で使用できる。多くの有用なポリウレタンも市販されており、ニューハンプシャー州シーブロックのMorton International, Inc.からのPN-04またはPN-09、およびオハイオ州クリーブランドのB.F. Goodrich CompanyからのX-4107などが挙げられる。

発明の複合構造物を含むポリマー層は、典型的にはその他の熱可塑性用途で使用されるものなどの任意の添加物を含んでも良い。このような追加的補助剤としては、例えば顔料、

10

20

30

40

50

粘着付与剤、充填剤、導電性材料（米国特許第5,552,199号で述べられたものなど）、電気絶縁性材料、安定剤、抗酸化剤、潤滑剤、加工助剤、耐衝撃性改良剤、粘度変性剤、並びにそれらのあらゆる適切な混合物または混合物（群）が挙げられる。

実質的にフッ素化されていないポリマー材料に、1つ以上の有機オニウム化合物を触媒として組み込んで、材料の結合特性をさらに改善することもできる。技術分野で既知のように、有機オニウムはルイス塩基の共役酸（例えばホスфин、アミン、エーテル、およびスルフィド）であり、上記ルイス塩基を適切なアルキル化剤（例えばハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アシル）と反応させ、ルイス塩基の電子供与原子の原子価および有機オニウム化合物上の正電荷を増大させて形成できる。本発明で有用な有機オニウム化合物の多くは、有機または無機部分に結合する少なくとも1つのヘテロ原子、すなわちN、P、S、Oなどの炭素でない原子を含有する。本発明で特に有用な四級有機オニウム化合物の1種類は、概してリン、ヒ素、アンチモンまたは窒素が陽イオンの中心原子をなし、陰イオンが有機または無機アニオン（例えばハロゲン化物、スルフェート、アセテート、ホスフェート、ホスホネート、水酸化物、アルコキシド、フェノキシド、ビスフェノキシドなど）でも良い比較的陽性および比較的陰性のイオンを広く含む。

有用な有機オニウム化合物の多くについては、記述されており技術分野で既知である。例えばその記述を全てここに参照として引用した米国特許番号第4,233,421号（Worm）、第4,912,171号（Grootaertら）、第5,086,123号（Guentherら）、および第5,262,490号（Kolbら）を参照されたい。代表例としては、以下の個別に列挙した化合物およびそれらの混合物が挙げられる。

塩化トリフェニルベンジルホスホニウム

塩化トリブチルアリルホスホニウム

塩化トリブチルベンジルアンモニウム

臭化テトラブチルアンモニウム

塩化トリフェニルスルホニウム

塩化トリトリルスルホニウム

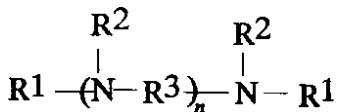
塩化8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム

塩化ベンジルトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウム

塩化ベンジル（ジエチルアミノ）ジフェニルホスホニウム

ジ-またはポリアミン以外のアミン化合物およびアミン化合物の塩も、本発明の組成物に触媒として組み込むことができる。このようなアミン化合物の代表的な種類としては、脂肪族と、アリールと、好ましくは二級または三級アミン化合物であるアミドアミン化合物などが挙げられる。これらの例のいくつかとしては、4-ジメチルアミノピリジン、トリイソオクチルアミン、1,8-ジアゾビシクロ（2,2,2）-オクタン、1,5-ジアゾビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン、1,8-ジアゾビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、イミダゾール、およびベンゾトリアゾールが挙げられる。

アミン化合物の有用な1種類は、式、



（式中、

R^1 は、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキルおよびアルカリール基から独立に選択され、

R^2 は、H、置換および非置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキルおよびアルカリール基から独立に選択され、

R^3 は、置換または非置換の二価のアルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、アラルキレン、およびアルカリーレン基から独立に選択され、nは0～約100の数である。）で表すことができる。

上述のような結合組成物またはアミン官能性ベースポリマー（および要すればあらゆる粘着付与剤および/または触媒）を第2の実質的にフッ素化されていないポリマーに、従来

10

20

30

40

50

の手段により組み合わせることができる。結合組成物は、例えば第2の実質的にフッ素化されていないポリマーと共に溶融加工でき、実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料を生成する。結合組成物は典型的には、アミン官能性ベースポリマー成分が、得られる非フッ素化ポリマー配合材料の約1～約50重量%以上を構成するようなレベルで、第2の実質的にフッ素化されていないポリマーと組み合わされる。第2の実質的にフッ素化されていないポリマー（あらゆる粘着付与剤、有機オニウム化合物、またはその他の添加物を除く）は、典型的には非フッ素化ポリマー配合材料の残りを構成する。

選択される特定の非フッ素化ポリマー配合材料組成物は、フルオロポリマー層との界面に十分なアミン官能性ベースポリマーが存在して、所望のレベルの接着が得られる必要性によって、ある程度定まることが理解される。結合組成物に組み合わされる第2の実質的にフッ素化されていないポリマー（例えばポリウレタン）が、アミンの存在によって分解する組成物では、結合組成物は典型的には、実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料の約50重量%以下を構成する。このような配合物では、第2の実質的にフッ素化されていないポリマーのバルク特性（例えば透明度または弾性率）を保つことが望ましい場合は、結合組成物が約30%以下のレベルで添加できる。

実質的にフッ素化されていない層が、ジ-またはポリアミンに対して反応性でない実質的にフッ素化されていないポリマーを含む場合（例えば未変性ポリオレフィン）、または上記ポリマーが、結合組成物を形成するのに使用されるベースポリマーと相溶性または混和性でない場合（ベースポリマーが未変性ポリオレフィンの場合、例えばポリアミド）、このような組成物は好ましくは、結合組成物と第2の実質的にフッ素化されていないポリマーがそれぞれ連続相を形成するように配合および／または加工される。このような場合、材料のそれぞれの量はほぼ等しくても良い。技術分野で周知の事項を考慮して、このような調合物の調製においては、それぞれの材料の粘度および密度を熟考すべきである。しかしこのような調合物の代用として、第2の実質的にフッ素化されていないポリマーが実質的にフッ素化されていない層の連続相を形成する場合、層は好ましくは、アミン官能性ベースポリマーが実質的にフッ素化されていないフルオロポリマー層の界面に拡散するよう（例えば長時間にわたりおよび／または高温で）フルオロポリマー層に結合される。代案として、または上に加えて、アミン官能性ベースポリマーの粘度は、実質的にフッ素化されていない層とフルオロポリマー層とを組み合わせるために用いる加工ステップ（例えば押出し）中に、それが実質的にフッ素化されていない配合物材料の表面に移動するように選択できる。

上記のように第2の実質的にフッ素化されていないポリマーが、アミンと非反応性であり、または結合組成物の製造に使用されるベースポリマーと非混和性である場合、第2のポリマーを変性または官能化して（例えばマレートまたはカルボキシレート）、その非フッ素化ポリマー配合材料との相容性を増大させることが好ましいこともある。さらに、または代案として、相溶化剤を使用して、ポリマー配合材料の凝集性を増大させることもできる。このような非フッ素化ポリマー配合材料（例えばジアミンおよび結合組成物としてポリアミド、およびマレート化ポリエチレンから形成される）は、結合組成物の約25%以下から約75%以上を構成しても良い。

第2の実質的にフッ素化されていない層が、ジ-またはポリアミンの存在下で実質的に分解されないポリマーを含む場合、結合組成物を形成するジ-またはポリアミンおよびアミン反応性ベースポリマーは、非フッ素化ポリマー配合材料の形成に先だって予備反応させなくても良い。このような場合、アミン官能化ベースポリマーは、発明の製品の他の成分との加工中に、現場（*in situ*）で形成される。

フルオロポリマー技術分野で既知の方法を使用して、フルオロポリマー材料が、実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料と実質的に接触している結合多層製品を製造することもできる。例えば、フルオロポリマーおよび実質的にフッ素化されていないポリマー材料は、既知の方法により薄いフィルム層に形成できる。フッ素化層および実質的にフッ素化されていない層は、熱および／または圧力の下で共にラミネートして結合多層製品が形成できる。代案としては、フルオロポリマーおよび実質的にフッ素化されていないポリ

10

20

30

40

50

マー配合材料は、要すれば1つ以上の追加層と共に多層製品に共押出しできる。例えばこのような目的のためにここに参照として引用した米国特許番号第5,383,087号、および第5,284,184号を参照されたい。

反応性押出し工程は、発明の実質的にフッ素化されていないポリマー配合材料の形成において特に有用である。このような工程は、連続して溶剤なしに実施することができ、結果として生じるポリマーを押出し機から直接、ペレット、フィルム、ファイバー、チューブなどに押出しす機会を与える。このような押出し加工に実施において、押出し機の温度は、選択した実質的にフッ素化されていないポリマーへの組み込みに先だつ結合組成物の成分間の反応を可能にするのに十分でなくてはならない。また温度は、押出し機およびあらゆる引き続く加工装置（例えばネックチューブ、フィードブロック、またはダイ）を通過して材料を運搬するのに十分でなくてはならない。好ましくは押出し機は、約150～約275

、より好ましくは約175～260に保たれる。選択される滞留時間は、例えば押出し機の長さ対直径比、選択される混合速度、全般的流量、使用される反応体、およびもしあれば追加的材料を配合する必要性をはじめとするいくつかのパラメータに左右されるが、押出し機中の滞留時間は典型的には約30秒間～約15分間、より典型的には約3～約10分間の間で異なる。ぬぐい表面押出し機を使用する場合、スクリューのランドおよびバレル間には比較的近いクリアランスが好ましく、典型的には値は約0.1と約2mmの間にある。スクリューは好ましくは、完全にまたは部分的にかみ合わせり、または反応の実質的な部分が行われる押出し機ゾーン中で完全にまたは部分的にぬぐわれる。

層を接着させる方法（例えば共押出しちゃラミネーション）の熱および圧力は、層間に適切な接着を提供するのに十分かもしれない。しかし得られる多層製品を例えば追加的な熱、圧力、または両者によってさらに処理して、層間に追加的な接着結合強度を提供することが望ましい。多層製品を押出しによって調製する際に、追加的な熱を提供する一方では、共押出し後に多層製品の冷却を遅延させることである。代案としては、いくつかの成分を単に加工するのに必要なよりも高い温度で層をラミネートまたは共押出して、多層製品に追加的な熱エネルギーを加えても良い。あるいは別の代案として、完成した多層製品を高温に長時間保持しても良い。例えば、完成した多層製品をオープンまたは過熱した液浴または両者の組み合わせに入れても良い。

本発明の方法は、加工の容易さ、およびフッ素化層と実質的にフッ素化されていない層の間に改善された層間接着結合強度を示す多層製品を提供する。本発明の多層製品は、遮断性、耐寒耐熱性、および耐薬品性の特定の組み合わせを要するフィルム、容器、またはチューブとしての実用性を有する。本発明の方法および組成物は、耐薬品性および遮断性が重要な、例えば燃料系路ホースとして自動車で使用するのに適した多層製品製造に、およびフィルムやボトルのような吹出し成形品のために特に有用である。

本発明の多層製品は、2つ、3つまたはそれ以上の層を有することができる。例えば本発明では、フッ素化層、実質的にフッ素化されていない層、および要すればフッ素化または非フッ素化ポリマーを含む1つ以上の追加層をさらに含む多層製品が考案された。

特定の例としては、本発明に従って、フッ素化層と、アミン官能化ベースポリマーを含有する実質的にフッ素化されていない層とを含み、結合組成物が使用されて2層間の接着結合強度が増大される二層製品が調製できる。フッ素化または非フッ素化ポリマーを含む1つ以上の追加層を後にまたは同時に（すなわち三層製品を形成するために）、1つ以上のフッ素化層または実質的にフッ素化されていない層に結合させて、3つ以上の層を有する多層製品が製造できる。

適切なあらゆる非フッ素化ポリマー材料が追加層として使用でき、その中で有用なのは、多くの周知の炭化水素ベースポリマーのいずれかである。熱可塑性ポリアミド、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリエステル、およびアクリルおよびメタクリルのポリマーおよびコポリマーが、このような実施例において有用である。既述したフルオロポリマーのいずれでも発明の多層製品に添加できる。

選択技術を用いて、各構成層の組み合わせた利点を有する多層複合製品が構築できる。例えば選択される実質的にフッ素化されていないポリマー材料（市販のTHV 200など）への

10

20

30

40

50

結合において、特定の利点を示すフルオロポリマーが、実質的にフッ素化されていないポリマー層にすぐ隣り合うフルオロポリマー層として使用でき、比較的優れた防湿性を示すフルオロポリマー（市販のTHV 500など）を隣接するフルオロポリマー層に結合することができる。このようにして形成された複合材は、優れた結合強さおよび優れた防湿性というその構成層の組み合わせた利点を有する。

本発明の多層組成物の透明な実施例は、概して再起反射シート製品の構造物において、特に何度かの折り曲げおよび屈曲を受ける軟質シーティングにおいて、化学薬品、溶剤、汚損への抵抗性、および／または低減した透湿性および／または良好な層間接着が必要な場合に特に有用である。

本発明の組成物は、組成物の1面に再帰反射性要素を形成することで、また代案としては、再帰反射性ベースシートを透明な接着剤の手段または直接ラミネーションによって付着することで、再帰反射性にすることもできる。再帰反射性ベースシートは、キューブコーナー再帰反射性要素付き部分を含んでも良く、または例えば透明微小球の単層および単層の多層組成物から反対側に配置された反射性手段を含む微小球ベースの再帰反射性構造物を含んでも良い。ベース層は、多層組成物の非フルオロポリマー層の上に配置されることが好ましい。この発明の実施例としては、本発明に従った多層組成物によってカバー層が提供される米国特許第3,190,178号で開示されたような封入再起反射シート製品が挙げられる。

発明の再帰反射性製品は、硬質または軟質形態にできる。本発明の多層組成物は、バリア層として使用することもできる。本発明の実施例としては、本願明細書に引用した、可塑剤抵抗性バリア層が本発明に従った多層組成物を含む米国特許番号第5,069,964号に従った製品が挙げられる。本発明の多層組成物は、軟質再起反射シート製品の構築において特に有用である。本発明の好ましい実施例としては、どちらも本願明細書に引用したPCT WO 95/11464またはPCT/WO 95/11943に従った再帰反射性製品が挙げられ、そこではPCT WO 95/11464で述べられた軟質オーバレイフィルム、またはPCT/WO 95/11943の軟質体層は、本発明に従った多層組成物によって構成される。これらの2つの特許出願に従って、軟質シーティングと共に使用するように規定されるタイプのフッ化ビニリデンの共重合単位を含む適切なフルオロポリマーは、例えばペンシルベニア州フィラデルフィアのElf Atochem North America, Inc.より入手可能なKynar FlexTM-2800のようなポリ(フッ化ビニリデン-コ-ヘキサフルオロプロピレン)、または例えばTHV 200または500のようなポリ(テトラフルオロエチレン-コ-ヘキサフルオロプロピレン-コ-フッ化ビニリデン)でも良い。このような構造物中の本発明の非フルオロポリマー層は、例えばイオノマーエチレンコポリマー、低密度ポリエチレン、ポリエチレンコポリマー、または脂肪族または芳香族ポリウレタンまたは類似の化合物などの上記の特許出願中で特定された非フルオロポリマーのいずれでも良い。高度に軟質の製品のためには、THV層およびポリウレタン層を含有する本発明の多層組成物が特に好ましい。連続してつながったキューブコーナーまたは分離したキューブコーナーのどちらかを含む微小構造要素が、好ましくは非フルオロポリマー層上に微細複製できる。代案としては、多層組成物が微小構造要素に付着できる。理解されるように、例えば、傾角、ティルト、特別な形状、色、または無色のキューブコーナー要素の配列をはじめとするあらゆる従来の形態の再帰反射性微小構造物要素を使用することができる。

同様に本発明に従った多層組成物を、ベース層中に微小球を含む再起反射シート製品と共に使用することができる。発明の特定の実施例としては、全て本願明細書に引用した米国特許番号第4,896,943号、米国特許番号第4,025,159号、または米国特許番号第5,066,098号に従った再帰反射性製品が挙げられ、そこでは米国特許番号第4,896,943号または第4,025,159号のカバーフィルム、または米国特許番号第5,066,098号のカバーシートは、本発明に従った多層組成物によって構成される。本発明の多層組成物は、それ自体もフルオロポリマーまたは非フルオロポリマー層に組み込まれた透明な微小球などの再帰反射性微小要素をさらに含むことができ、例えば本発明のさらに別の実施例では、本発明に従った多層組成物のフルオロポリマー層は、本願明細書に引用した米国特許番号第3,551,025号の

10

20

30

40

50

連続したオーバーレイする透明なトップコートを構成しても良く、非フルオロポリマー層が、該トップコートのバインダーを構成しても良い。

以下の実施例は、本発明の理解を助けるために提供され、その範囲を限定することは意図されない。とくに断りのない限りあらゆる部および百分率は重量を基準とする。

実施例

試験手順

粘度測定

粘度測定は全て、193 で、直径25mmの平行板を使用し、歪み10%で100ラジアン/秒の剪断速度で操作されるRheometric Dynamic AnalyserTM 700 (ニュージャージー州ピスカタウェイのRheometric Scientificより入手可能) を使用して行った。粘度データはポアズで記録した。 10

剥離強度

ラミネートされたサンプルの剥離強度は、「接着剤剥離抵抗性のための標準試験法」と題され、より一般的には「T形剥離」試験として知られるASTM D-1876で述べられた試験手順に従って測定した。特に断りのない限りT形剥離サンプルは、つなぎ層調合物のフィルムを厚さ1mmのTHV 200フィルムにラミネートして調製した。ラミネート構造物は、つなぎ層組成物のフィルムとTHV 200フィルムとを表1に示した温度と時間で、およそ1kgf/cm²の初期圧力下で圧迫して調製した。ラミネートの2枚のフィルム構成成分をつかむためのタブは、ポリ(テトラフルオロエチレン) (PTFE) のストリップをつなぎ層シートとTHV 200シートの間の一部に、ラミネート構造物の一端に沿って挿入して、2枚の材料が共に結合するのを防止して提供された。ラミネートしたサンプルを剥離試験のために2.54cm (1インチ) 幅のストリップに切断した。10.4cm/分のクロスヘッド速度で操作されるSintechTM Tester 20 (ミネソタ州イーデンプレーリーのMTS Systems Corporationより入手可能) を使用して、剥離データを得た。剥離データを2.54cm幅当たりのkgで記録した。 20

つなぎ層 / THV 200ラミネート構造物、およびポリウレタンフィルム / つなぎ層 / THV 200ラミネート構造物の剥離強度の相関は、実施例2、7、および8のつなぎ層組成物から提供され、そこではつなぎ層 / THV 200と、ポリウレタンフィルム / つなぎ層 / THV 200構造物の剥離強度は、実験誤差の範囲内であった。

THV 200 / つなぎ層 / THV 200ラミネート、およびつなぎ層 / THV 200ラミネートまたはポリウレタン / つなぎ層 / THV 200ラミネートの剥離強度の相関は、実施例2および8のつなぎ層組成物から提供される。 30

実施例1~15

ナイロンおよびジアミンを溶融混合操作中に予備反応させ、続いて予備反応させたナイロン / ジアミン混合物をポリウレタン樹脂と共に溶融混合して「つなぎ層」組成物を生成する二段工程で「つなぎ層」組成物を調製した。

ナイロン12 (ニュージャージー州ピスカタウェイの

Hüls America, Inc.

より入手可能なVestamidTM L2101F Natural) および1,12-ジアミノドデカン (ウィスconsin州ミルウォーキーのAldrich Chemical Co. Incより入手可能) をプラスチコーダーミキサー (ニュージャージー州サウスハッケンサックのC.W. Brabender Instruments, Inc. より入手可能なローラーブレードを装着した内部ボールミキサー) を使用して、230 で10分間溶融混合して予備反応させた。次に予備反応させたナイロン / ジアミン配合物の一部をMorthaneTM L424.167ポリウレタン樹脂 (メルトイインデックス30、ニューハンプシャー州シーブルックのMorton International, Inc. より入手可能) に添加して、表1で示した重量 / 重量 / 重量割合のポリウレタン / ナイロン / ジアミンつなぎ層組成物を製造し、プラスチコーダーミキサーを使用して混合物を193 で10分間溶融混合した。上に述べたようにして測定した配合物の粘度を表1に示す。加熱プレス (193 でおよそ30秒間、初期圧力およそ1kgf/cm²) を使用して混合物の一部をおよそ1mm厚さのフィルム上に圧迫して、つなぎ層組成物のフィルムを調製した。得られるフィルムをおよそ1kgf/cm²の初期圧力の下、表1に示した温度と時間で、THV 200フィルムの上にラミネートした。フィルム 40

間の接着結合の剥離強度データを上の剥離試験手順で述べたようにして測定し、表1に示す。

実施例16

1,12-ジアミノドデカンの代わりに4,4'-メチレンジアニリン (Aldrich Chemical Co., Inc.より入手可能な芳香族アミン) を使用したこと以外は、実施例2に述べたようにして本発明のつなぎ層組成物を調製した。上の剥離試験手順で述べたようにして測定されたフィルム間の接着結合の剥離強度データを表1に示す。

実施例17

1,12-ジアミノドデカンの代わりに3,9-ビス-(3アミノプロピル)-2,4,8,10-テトロキサピノ [5,5] ウンデカン (F-100、ニュージャージー州ティーネックのAjinomoto USA, Inc.より入手可能な脂環式アミン) を使用したこと以外は、実施例2で述べたようにして本発明のつなぎ層組成物を調製した。上の剥離試験手順で述べたようにして測定されたフィルム間の接着結合の剥離強度データを表1に示す。

実施例18

1,12-diアミノドデカンの代わりにポリオキシエチレンジアミン (JeffamineTM EDR-148、テキサス州ベレアのTexaco Chemical Co.より入手可能なオリゴマー脂肪族アミン) を使用したこと以外は、実施例2で述べたようにして本発明のつなぎ層組成物を調製した。上の剥離試験手順で述べたようにして測定されたフィルム間の接着結合の剥離強度データを表1に示す。

実施例19

1部の臭化テトラブチルホスホニウム (Aldrich Chemicalより入手可能) を組成物に添加したこと以外は、実施例13で述べたようにして本発明のつなぎ層組成物を調製した。

比較実施例C-1

Morthane L424.167樹脂 (およそ1mm厚さ) からプレスしたフィルムをTHV 200フィルムに193で1、2、3、および10分間、約1kgf/cm²の初期圧力の下でラミネートし、上の剥離試験手順で述べたようにして、フィルム間の接着結合の剥離強度を測定した。上の剥離試験手順で述べたようにして測定したフィルム間の接着結合の剥離強度データを表1に示す。

比較実施例C-2

Morthane L424.167ポリウレタン樹脂およびナイロン12を90/10の重量比で193で10分間、プラスチコーダーミキサー内で溶融混合し、続いて実施例1で述べたようなおよそ1mm厚さのフィルムにプレスした。得られるフィルムを比較実施例C-1で述べたようにして、THV 200フィルムにラミネートした。フィルム間の接着結合の剥離強度を上の剥離試験手順で述べたようにして測定し、対応する結果を表1に示した。

比較実施例C-3

Morthane L424.167ポリウレタン樹脂および1,12-ジアミノドデカンを99.5/0.5の重量比で193で10分間、プラスチコーダーミキサー内で溶融混合し、続いて比較実施例C-1で述べたようなおよそ1mm厚さのフィルムにプレスした。得られるフィルムを実施例1で述べたようにして、THV 200フィルムにラミネートし、フィルム間の接着結合の剥離強度を上の剥離試験手順で述べたようにして測定した。

比較実施例C-4

Morthane L424.167ポリウレタン樹脂および1,12-ジアミノドデカンを98.0/2.0の重量比で193で10分間、プラスチコーダーミキサー内で溶融混合し、続いて比較実施例C-1で述べたようなおよそ1mm厚さのフィルムにプレスした。得られるフィルムを実施例1で述べたようにして、THV 200フィルムにラミネートし、フィルム間の接着結合の剥離強度を上の剥離試験手順で述べたようにして測定した。

比較実施例C-5

Morthane L424.167ポリウレタン樹脂、ナイロン12、および1,12-ジアミノドデカンを90.0/9.0/1.0の重量比で193で10分間、プラスチコーダーミキサー内で溶融混合し、続いて比較実施例C-1で述べたようなおよそ1mm厚さのフィルムにプレスした。得られるフィルムを実施例1で述べたようにして、THV 200フィルムにラミネートし、フィルム間の接着結合

10

20

30

40

50

の剥離強度を上の剥離試験手順で述べたようにして測定した。

表 1

つなぎ層粘度および引きはがし粘着力データ

実施例	PU/ナイロン/ ジアミン	粘度 (ボアズ)	剥離強度(kg/2.54 cm 幅) ラミネーション条件(°C/分)				
			193°C x 1分	193°C x 2分	193°C x 3分	193°C x 10分	230°C x 2分
1	74.5/25/0.5	16,330	-	0.1	-	-	-
2	73/25/2	6,560	-	9.6 ^a ^b	-	-	-
3	70/25/5	1,330	-	21.1	-	-	-
4	68/25/7	250	-	21.7 ^c	-	-	-
5	65/25/10	80	-	6.3 ^c	-	-	-
6	96/2/2	2,470	-	9.2	-	-	-
7	86/12/2	4,950	-	11.4 ^d	-	-	-
8	66/32/2	7,330	-	5.5 ^e ^f	-	-	-
9	48/50/2	14,100	-	2.8	-	-	-
10	90/9/1	11,800	3.3	5.7	7.2	-	-
11	95/4.5/0.5	9,230	-	0.1	0.2	5.6	-
12	89.1/8.9/2	4,690	3.9	4.8	11.8	-	-
13	88.2/8.8/3	1,580	7.2	-	-	-	-
14	95/4/1	12,000	1.5	2.9	4.2	-	-
15	80/19/1	16,200	0.8	3.6	4.4	-	-
16	73/25/2	-	-	1.7	-	-	5.6
17	73/25/2	-	-	11.5	-	-	15.9
18	73/25/2	-	-	0.5	-	-	5.9
19	88.2/8.8/2/1 ^g	1,490	3.8	6.7	-	-	-
C-1	100/0/0	17,600	-	-	-	-	-
C-2	90/10/0	-	-	-	0.2	0.3	-
C-3	99.5/0/0.5	9,311	0.6	-	-	-	-
C-4	98/0/2	940	-	9.9	-	-	-
C-5	90/9/1	547	3.3	7.3	9.2	-	-

a - PU//73/25/2//THV 200 ラミネート (193°C x 2 分) に対する T 形剥離は 9.0 kg/2.54 cm であった。

b - THV 200//73/25/2//THV 200 ラミネート (193°C x 2 分) に対する T 形剥離は 9.4 kg/2.54 cm であった。

c - つなぎ層組成物の低結合力のために、T 形剥離強度は THV 200//つなぎ層//THV 200 ラミネートを使用して測定した。

d - PU//86/12/2//THV 200 ラミネート (193°C x 2 分) に対する T 形剥離は 11.1 kg/2.54 cm であった。

e - PU//66/32/2//THV 200 ラミネート (193°C x 2 分) に対する T 形剥離は 5.9 kg/2.54 cm であった。

f - THV 200//66/32/2//THV 200 ラミネート (193°C x 2 分) に対する T 形剥離は 4.9 kg/2.54 cm であった。

g - 1 部の臭化テトラブチルホスホニウム (Aldrich Chemical より入手可能) を組成物に添加。

本発明のつなぎ層組成物(90/9/1)を次のようにして調製した。

開放供給ポートをゾーン1に、真空ポートをゾーン8に有する40:1の長さ対直径比を有するバーストロフ40mm径共転二軸スクリュー押出し機を使用した。順方向および逆方向混練ブロック、およびブリストーリング要素がゾーン3および8の間につけ加えられるバレルの全長にわたり、19rpmで回転する二条完全かみ合いスクリューを使用した。160mmの各ゾーンの温度プロフィールは次のようにあった。ゾーン1=25、ゾーン2=200、ゾーン3からゾーン7=250、ゾーン8=200、ゾーン9=200、ゾーン10=175、エンドキャップ=175、および溶融ポンプ=175。全ての反応体の供給ストリームは窒素ガス下に保持された。1,12-ジアミノドデカンを0.45kg/時間の速度で押出し機のゾーン1中に供給した。約71で操作されるNovatecTM商業乾燥機内の乾燥空気で、およそ12時間乾燥させたナイロン12ペレット

(VestamidTM L2101F、Hüls America, Inc.より入手可能)

を4.1kg/時間の速度でゾーン1中に供給した。ゾーン8の真空ポートは、イソプロパノール/ドライアイス冷却真空トラップに接続して、648mmHgで操作した。11.5rpmで操作される溶融ポンプを使用して、反応したナイロン/ジアミン組成物の均質な流れを提供し、2.5m径のストランドを形成して、それをFluorinertTM(ミネソタ州セントポールの3Mより入手可能な過フルオロ化合物不活性液体)/ドライアイス浴中に押出して、ペレット化した。このナイロン/ジアミン組成物をポリウレタンマトリックス中で分散相として使用して、乾燥混合法により、または成分ペレットとの押出し配合加工を通じて、反応性つなぎ層組成物を提供した。押出し配合では、以下の温度プロフィールを有する押出しデザインを使用した。ゾーン1=25、ゾーン2からゾーン10=200、エンドキャップ=200、および溶融ポンプ=200。予備反応させたナイロン/ジアミンペレットを0.91kg/時間の速度でゾーン1中に供給した。約49で操作されるNovatecTM商業乾燥機内の乾燥空気で、およそ12時間乾燥させたポリウレタンペレット(MorthaneTM L424.167)を、8.18kg/時間の速度でゾーン1中に供給した。押出し機スクリューを30rpmで、溶融ポンプを23rpmで回転させ、上で述べたようにゾーン8における真空は648mmHgで操作した。押出し配合されたポリウレタン/ナイロン/ジアミン組成物を上で詳細に述べたようにペレット化した。

組成物のポリマーべレットをPETシートの間で70.31kgf/cm²および177で1分間加熱プレスして、つなぎ層組成物のフィルムを調製した。PETシートの間にサンドイッチされたつなぎ層およびTHV 200またはポリウレタンの双方の間に1.0~2.54cmのリリースタブを配置して、THV 200(~10ミル厚さ)のフィルム、つなぎ層(~10ミル厚さ)、およびポリウレタン(MorthaneTM L424.167、~20ミル厚さ)をプレスし、ラミネートが上下プラテンの双方にわずかに接触する程度に本質的に加圧ゼロになるよう、ラミネートを加熱プレスのホットプラテンの間に配置して、ラミネート構造物を177で3分間加熱して複合ラミネートを調製した。ラミネートを剥離強度分析のために2.54cm x 17.78cmの試験サンプルにダイカットして、InstronTM分析で次のように測定した。リリースタブを除去し、THV 200(上側ジョー)およびポリウレタン(下側ジョー)を2.54cmの全般的ジョーギャップで圧締めし10.4cm/分の速度で剥離値を測定した。上で述べたようにして調製したポリウレタン/ナイロン/ジアミンつなぎ層は、1.4~2.9kg/cmの範囲の引き剥がし粘着力を与えた。

実施例21

本発明のつなぎ層組成物(80/16/4)を以下の修正を加え、実質的に実施例20に述べたようにして調製した。順方向および逆方向混練ブロック、およびブリストーリング要素がゾーン3および8の間につけ加えられ、ゾーン9および10中で順方向混練ブロックが使用されるバレルの全長にわたり、30rpmで回転する二条完全かみ合いスクリューを使用した。160mmの各ゾーンの温度プロフィールは次のようにあった。ゾーン1=25、ゾーン2=200、ゾーン3からゾーン4=250、ゾーン5からゾーン6=255、ゾーン7=250、ゾーン8からゾーン10=200、エンドキャップ=200、および溶融ポンプ=200。1,12-ジアミノドデカンを6.82g/分の速度でゾーン1中に供給した。ナイロン12ペレットを27.27g/分の速度でゾーン1に供給した。

10

20

30

40

50

ーン1中に供給した。ゾーン8の真空ポートは、648mmHgで操作した。水冷供給口の温度プロフィールが、ゾーン1からゾーン2=210、ゾーン3からエンドキャップ=220、ネックチューブ=230である、3:1の圧縮比の汎用コンベヤースクリューを装着したプラベンダー一軸スクリュー押出し機を、ゾーン9中にハード配管した。プラベンダー押出し機を42rpmで操作して、40mm二軸スクリュー押出し機中に、136g/分のポリウレタン(MorthaneTM L432.27)の溶融ストリームフロー速度を提供した。17rpmで操作されるバーストロフ40mm二軸スクリュー押出し機溶融ポンプを使用して、反応したポリウレタン/ナイロン/ジアミン組成物の均一なフローを提供し、2.5mm径のストランドを形成して、それをFruoriner^tTM /ドライアイス浴中に押出してペレット化した。この予備反応させたポリウレタン/ナイロン/ジアミン組成物を実施例20について述べたようにして、ラミネート構造物中で評価したところ、2.7~3.4kg/cmの範囲の引きはがし粘着力値を与えた。 10

実施例22

実施例20で述べたようにしてつなぎ層組成物(90/9/1)を調製してから再押出して、三層共押出しのポリウレタン:つなぎ層:THV 200構造物を製造した。C-A-Bセレクタプラグを装着したCloerenTM三層共押出しフィードブロック(テキサス州オレンジのCloeren Co.より入手可能)を使用して、既述の共押出し構造物を調製した。圧縮比3:1のマドック混合スクリューおよび40-80-80-40のスクリーンパックをそれぞれ装着した3台のKillionTM 32mm一軸スクリュー押出し機を使用して、共押出し構造物のためのポリマー溶融ストリームを提供した。およそ49で操作されるDespatch商業乾燥機内で、およそ12時間乾燥させたポリウレタン(MorthaneTM L424.167)を34:1のL/Dを有し、21.1rpmのスクリュー速度で操作されるスクリューを装着した押出し機Cから、外層として押出した。使用した温度プロフィールは次のようであった。ゾーン1=154、ゾーン2=166、ゾーン3=177、ゾーン4=188、ゾーン5=193、およびネックチューブ=193で、溶融温度189。ポリウレタン/ナイロン/ジアミンつなぎ層材料を24:1のL/Dを有し、13.3rpmのスクリュー速度で操作されるスクリュー装着した押出し機Aから押出した。使用した温度プロフィールは次のようであった。ゾーン1=154、ゾーン2=177、ゾーン3=193、およびネックチューブ=193で、溶融温度202。THV 200はPETライナー被覆クロムキャスチングロール上に、24:1のL/D比を有する押出し機Bから基層として押出した。押出し機Bのスクリューは21.7rpmで操作され、使用した温度プロフィールは次のようであった。ゾーン1=193、ゾーン2=216、ゾーン3=227、およびネックチューブ=227で、溶融温度220。3つのポリマーストリームを193に加熱されるCloerenTMフィードブロックの別々のポート内にそれぞれ供給した。4.1m/分で操作されるPETライナー被覆クロムチルロール上に、融解三層フィルムをキャストするために使用される199に加熱された46cm EDITMダイ(ウィスコンシン州チペワフォールズのExtrusion Dies, Inc.より入手可能)中に、フィードブロックを充填し、完成スリット幅が36cmで約3ミルの共押出し構造物を提供した。得られる三層共押出しフィルムは、反復するフィルムの屈曲の下で良好な層間接着を示した。 20

実施例23

実施例23では、1.0kgのアミン変性ナイロン12と考えられるEMS GrilamidTM 4943、および0.9Kgの無水物官能化高密度ポリエチレン(AM-HDPE)であるDupont BynelTM 4003を入れた2ガロン容器を最初にタンブラー内でおよそ30分間混合して、上記ペレット化材料を含有する配合物を調製した。次に混合した材料をHaake Buchler Instruments Inc.より入手可能な強力スクリュー付きRheomixTM TW 100円錐二軸スクリュー押出し機中に、共押出しによって溶融混合した。予備混合した配合物を二軸スクリュー押出し機にAccurateTM固体供給装置によって供給し、220および200rpmでおよそ2Kg/時間の押出し量を与えて、ストランドとして押出した。押出し物を水浴中で急冷してペレット化した。得られる押出し機-混合高密度ポリエチレン/アミン-変性ナイロン配合物を次にこれもHaake Buchler Instruments, Inc.より入手可能なRheomexTM 254一軸スクリュー押出し機を使用して、フィルムにキャストした。200および50rpmで配合物をフィルムとして押出した。得られる13cm(5.25インチ)幅のフィルムを240の鋼ロール上に最終厚さ0.025cm(0.01インチ)でキャストした。 30

1.25cm x 5.08cm (0.5インチ x 2インチ) の押出し機混合接着フィルムサンプル、およびDyneon LLCからTHV 500として入手可能な樹脂からできたテトラフルオロエチレン (TFE) 、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) およびフッ化ビニリデン (VDF) のターポリマーの厚さ0.064cm (0.025インチ) シートの2.54cm x 7.62cm (1インチ x 3インチ) の2つの層を用いて複合材を製造した。2.54cm x 7.62cm (1インチ x 3インチ) の厚さ0.32cm (125ミル) のPetromontTM DMDA 6147高密度ポリエチレンシートを押出し機混合接着フィルムの別の面にのせて、高密度ポリエチレン層、押出し機混合Grilamid 4943-Bynel 4003配合物の中心層、および2枚の0.064cm (25ミル) のTHV 500シートの第3の層の最終構造物を与えた。既述の剥離強度試験による試験を容易にするために、0.00762cm (3ミル) の過フッ化エチレン-プロピレン (FEP) フィルムのシートを、THVと高密度ポリエチレン層の間に置いた。FEPフィルムを2.54cm x 7.62cm (1インチ x 3インチ) サンプルの短い方の端に沿って、約1.25cm (0.5インチ) だけ挿入した。FEPフィルムはどちらの層にも付着せず、試験装置のジョーに挿入するためのTHV「タブ」およびポリエチレン「タブ」を作るためにだけ使用した。

Wabash Hydraulic Press Co.の加熱プラテンプレスを230 および686kPa (100p.s.i.) で3分間使用して、3つの同一の複合材を圧力下で同時に加熱した。サンプルをプレスから出して室温に冷ました。サンプルの剥離強度を測定した。クロスヘッド速度を100mm/分に設定したInstron Corp.より入手可能なInstronTM Model 1125テスターを試験装置として使用した。剥離試験中に測定された平均負荷として剥離強度を計算した。測定された実施例23からの剥離強度を表2に示す。

実施例24

実施例24では、Haake Buchler Instruments Inc.より入手できるローラーブレードを装着したRheomixTM 600内部ボールミキサーを使用して、温度を220 に設定しミキサーローターを50rpmに設定して、0.4g Dyneon FX 5166、塩化トリブチルアリルホスホニウム触媒化合物、および0.4gの水酸化カルシウム粉末 (C.P. Hall Co.より入手可能) を、実施例23で述べた1.0Kg EMS GrilamidTM 4943とDupont BynelTM 4003のペレット化配合物40gに添加して、さらに変性した。ペレット化接着剤配合物を最初に混合ボール内でおよそ1分間溶融し、続いてFX-5166および水酸化カルシウムを添加して、組成物全体をさらに10分間混合した。次に内部ボールで混合した接着剤化合物をミキサーから取り出して、10ミルのシムストックおよびWabash Hydraulic Press Co.の加熱プラテンプレスを使用して、230

でおよそ10ミルの (0.00254cm) シートに成形した。冷却後、中心接着剤層が、ホスホニウム-水酸化カルシウム触媒を含有する上述の内部ボール混合接着剤配合物の1.25cm x 5.04cm (0.5インチ x 2インチ) シートから成ったこと以外は、実施例23と同様に複合材を調製して試験した。実施例24の試験結果を表2に要約する。

比較実施例C-6

比較実施例C-6では、Petromontより入手可能な20gのDMDA 6147高密度ポリエチレン (HDPE) 、およびHulsより入手可能な20gのVestamideTMポリアミド12 (PA12) を温度220 に設定し、ミキサーローター設定が50rpmのローラーブレードを装着したRheomix 600内部ボールミキサーを使用して混合した。2つの成分のペレットをミキシングボールに入れて3分間混合した。次に内部ボール混合化合物をミキサーから取り出して、10ミルのシムストックおよびWabash Hydraulic Press Co.の加熱プラテンプレスを使用して、230 でおよそ10ミル (0.0254cm) のシートに成形した。冷却後、中心接着剤層が、上述の内部ボール混合PA12-HDPE配合物の1.25cm x 5.04cm (0.5インチ x 2インチ) シートから成ったこと以外は、実施例23と同様に複合材を調製して試験した。このサンプルについては測定可能な結合は観察されなかった。

比較実施例C-7

比較実施例C-7では、EMS GrilamidTM 4943アミン変性ナイロンの厚さ10ミル (0.025cm) のシートを10ミルのシムストックおよびWabash Hydraulic Press Co.の加熱プラテンプレスを使用して、230 でおよそ0.0254cm (10ミル) のシートに成形した。冷却後、中心接着剤層が、厚さ0.0254cm (10ミル) のGrilamid 4943アミン変性ナイロンの1.25cm x 5.08

10

20

30

40

50

cm (0.5インチx 2インチ) のシートから成ったこと以外は、実施例23と同様に複合材を調製して試験した。このサンプルについては測定可能な結合は観察されなかった。

比較実施例C-8

比較実施例C-8では、Dupontより入手可能な40gの無水物変性高密度ポリエチレン (AM HDPE) であるBynelTM 4003とAldrich Chemical Co.より入手可能な0.2gのドデシルジアミン (DDDA) を温度180 に設定し、ミキサーローター設定が30rpmのローラーブレードを装着したRheomix 600内部ボールミキサーを使用して混合した。2つの成分のペレットをミキシングボールに入れて15分間混合した。次に内部ボール混合化合物をミキサーから取り出して、10ミルのシムストックおよびWabash Hydraulic Press Co.の加熱プラテンプレスを使用して、230 でおよそ10ミル (0.0254cm) のシートに成形した。冷却後、中心接着剤層が、上述の内部ボール混合アミン変性MA HDPE化合物の1.25cm x 5.04cm (0.5インチx 2インチ) シートから成ったこと以外は、実施例23と同様に複合材を調製して試験した。比較実施例C-8の試験結果を表2に示す。

実施例25

実施例25では、20gのGrilamid 4943アミン変性ナイロン、およびMitsui Petrochemicals America Co.より入手可能な20gのAdmerTM nf500Aポリオレフィンベース樹脂を温度220 に設定し、ミキサーローター設定が50rpmのローラーブレードを装着したRheomix 600内部ボールミキサーを使用して混合した。2つの成分のペレットをミキシングボールに入れて3分間混合した。次に内部ボール混合化合物をミキサーから取り出して、10ミルのシムストックおよびWabash Hydraulic Press Co.の加熱プラテンプレスを使用して、230 でおよそ10ミル (0.0254cm) のシートに成形した。冷却後、中心接着剤層が、上述の内部ボール混合アミン変性ナイロン / ポリオレフィン配合物の1.25cm x 5.04cm (0.5インチx 2インチ) シートから成ったこと以外は、実施例23と同様に複合材を調製して試験した。実施例25の試験結果を表2に示す。

実施例26

実施例26では、20gのGrilamid 4943アミン変性ナイロン、およびMitsui Petrochemicals America Co.より入手可能な20gのAdmerTM sf600ポリオレフィンベース樹脂を温度220 に設定し、ミキサーローター設定が50rpmのローラーブレードを装着したRheomix 600内部ボールミキサーを使用して混合した。2つの成分のペレットをミキシングボールに入れて3分間混合した。次に内部ボール混合化合物をミキサーから取り出して、10ミルのシムストックおよびWabash Hydraulic Press Co.の加熱プラテンプレスを使用して、230 でおよそ10ミル (0.0254cm) のシートに成形した。冷却後、中心接着剤層が、上述の内部ボール混合アミン変性ナイロン / ポリオレフィン配合物の1.25cm x 5.04cm (0.5インチx 2インチ) シートから成ったこと以外は、実施例23と同様に複合材を調製して試験した。実施例26の試験結果を表2に示す。

実施例27

実施例27では、20gのGrilamid 4943アミン変性ナイロン、およびPetromontより入手可能な20gのDMDA 6147高密度ポリエチレン (HDPE) を温度220 に設定し、ミキサーローター設定が50rpmのローラーブレードを装着したRheomix 600内部ボールミキサーを使用して混合した。2つの成分のペレットをミキシングボールに入れて3分間混合した。次に内部ボール混合化合物をミキサーから取り出して、10ミルのシムストックおよびWabash Hydraulic Press Co.の加熱プラテンプレスを使用して、230 でおよそ10ミル (0.0254cm) のシートに成形した。冷却後、中心接着剤層が、上述の内部ボール混合アミン変性ナイロン-HDPE配合物の1.25cm x 5.04cm (0.5インチx 2インチ) シートから成ったこと以外は、実施例23と同様に複合材を調製して試験した。実施例27の試験結果を表2に示す。

実施例28

実施例28では、押出し機混合接着フィルムが0.33kgのGrilamid 4943および1.0kgのBynel 4003から調製されたこと以外は、実施例23と同様に複合材サンプルを調製して試験した。実施例28の試験結果を表2に示す。

実施例29

10

20

30

40

50

実施例29では、押出し機混合接着フィルムが1.0kgのGrilamid 4943および0.3kgのBynel 4003から調製されたこと以外は、実施例23と同様に複合材サンプルを調製して試験した。実施例29の試験結果を表2に示す。

表 2

実施例番号	複合構造物	剥離 (Kg/2.54 cm)	破損界面
23	1: THV 500 2: 53% Grilamid™ + 47% MAHDPE 3: HDPE	5.2	HDPE
24	1: THV 500 2: 52% Grilamid + 46% Bynel + 1% FX5166 + 1% 水酸化カルシウム 3: HDPE	9.1	HDPE
C-6	1: THV 500 2: 50% PA12 + 50% HDPE 3: HDPE	0	---
C-7	1: THV 500 2: Grilamide 4943 3: HDPE	0	HDPE
C-8	1: THV 500 2: MAHDPE + 0.5% DDDA 3: HDPE	2.9	THV
25	1: THV 500 2: 50% Grilamid 4943 + 50% Admer nf500A 3: HDPE	5.1	THV
26	1: THV 500 2: 50% Grilamid 4943 + 50% Admer sf600 3: HDPE	3.9	THV
27	1: THV 500 2: 50% Grilamid 4943 + 50% HDPE 3: HDPE	3.4	THV
28	1: THV 500 2: 25% Grilamid 4943 + 75% MAHDPE 3: HDPE	4.3	THV
29	1: THV 500 2: 75% Grilamid 4943 + 25% MAHDPE 3: HDPE	0.5	HDPE

本発明の範囲と精神を逸脱することなく、本発明の様々な修正と変更ができるることは、当業者には明らかであり、本発明は本願明細書に記載の例示を意図する実施例によって制限されないものとする。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジン , ネイヨン
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427
- (72)発明者 ブロング , トーマス イー .
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427
- (72)発明者 パーソネイジ , エドワード イー .
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427
- (72)発明者 ヤマナカ , ケイゾー
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427
- (72)発明者 ナム , セーユン
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427
- (72)発明者 ネルソン , コンスタンス ジェイ .
アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427

審査官 佐藤 健史

- (56)参考文献 国際公開第96/005965 (WO , A1)
特開平07-125154 (JP , A)
特開平08-252891 (JP , A)
特開昭59-070561 (JP , A)
特表平10-507702 (JP , A)
米国特許第4421878 (US , A)
特表昭56-501323 (JP , A)
特表平09-505006 (JP , A)
特表平10-504601 (JP , A)
特開平01-097639 (JP , A)
特開平07-053824 (JP , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B32B 1/00 ~ 43/00