

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6802293号
(P6802293)

(45) 発行日 令和2年12月16日 (2020. 12. 16)

(24) 登録日 令和2年11月30日 (2020. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 27/32 (2006. 01)	B 3 2 B 27/32 E
B 3 2 B 27/00 (2006. 01)	B 3 2 B 27/00 B
F 1 6 L 59/02 (2006. 01)	F 1 6 L 59/02
C 0 8 J 9/36 (2006. 01)	C 0 8 J 9/36 C E R
B 6 5 D 65/40 (2006. 01)	C 0 8 J 9/36 C E Z

請求項の数 16 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-563667 (P2018-563667)	(73) 特許権者	514184658
(86) (22) 出願日	平成29年7月11日 (2017. 7. 11)		ブルック ロール アクチェンゲゼルシャ
(65) 公表番号	特表2019-524477 (P2019-524477A)		フト ホールディング
(43) 公表日	令和1年9月5日 (2019. 9. 5)		スイス国, ツェーハー 5 2 0 0 ブルッ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/067413		ク, インドゥストリーシュトラーセ 2 1
(87) 国際公開番号	W02018/015215		, ペー 1 2
(87) 国際公開日	平成30年1月25日 (2018. 1. 25)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	令和2年5月21日 (2020. 5. 21)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	00936/16	(74) 代理人	100123582
(32) 優先日	平成28年7月20日 (2016. 7. 20)		弁理士 三橋 真二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	スイス (CH)	(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則
早期審査対象出願		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

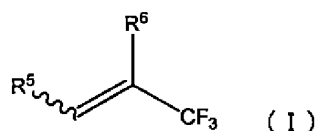
(54) 【発明の名称】 バリア層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガス用のバリア材料 (1) としてのポリマー層の使用であって、
 前記ポリマー層 (1) が複合材料 (1 0) の一部であり、
 前記ポリマー層の層の厚さが、 0 . 0 3 ~ 0 . 5 mm の範囲であり、
 前記ポリマー層のポリマーが、エチレンおよびビニルアルコールのコポリマー、またはエチレンおよび一酸化炭素のコポリマー、またはエチレンおよび一酸化炭素およびプロピレンのコポリマーを含み、
 前記ガスが、式 (I) の化合物を含み、 0 超の沸点を有するハイドロフルオロオレフィンの群から選択されることを特徴とし、

【化 1】



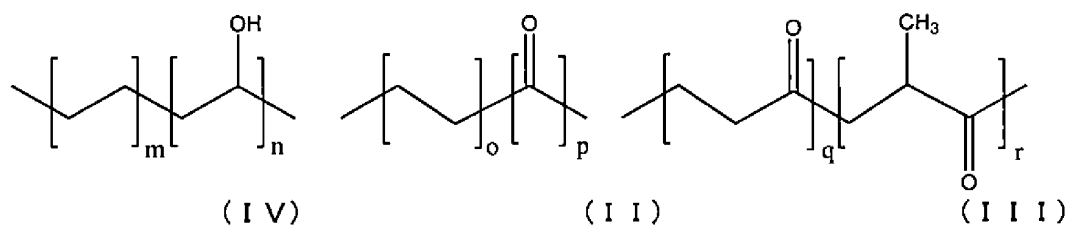
式中、 R^5 および R^6 は、互いに独立して、H、F、Cl、 CF_3 を表す、使用。

【請求項 2】

前記ポリマーが、50 ~ 100 重量 % の式 (I I) または (I I I) または (I V) の

構造単位を含有することを特徴とし、

【化 2】



10

式中、

mは、1～10を表し、

nは、2～20を表し（m/nは、30/100～50/100である）、

oは、1または2を表し、

pは、1または2を表し、

qは、1～20を表し、

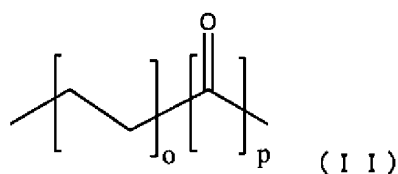
rは、1～20を表す、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

前記ポリマーが、90～100重量%の式（II）の構造単位を含有することを特徴とし、

20

【化 3】

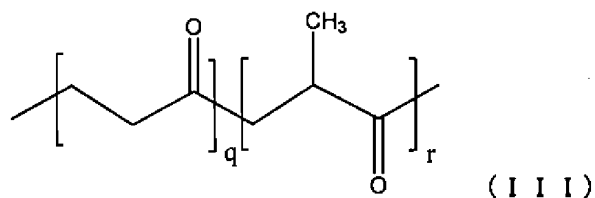


式中、oおよびpは、1を表し、前記ポリマーは、好ましくは20,000超の分子量Mwを有するか、または

30

90～100重量%の式（III）の構造単位を含有することを特徴とし、

【化 4】

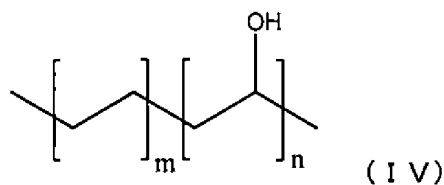


40

式中、qおよびrは、それぞれ独立して、1～20を表し、前記ポリマーは、20,000超の好ましい分子量Mwを有するか、または

90～100重量%の式（IV）の構造単位を含有することを特徴とし、

【化 5】



式中、 m は、1～10を表し、 n は、2～20を表し、前記 m/n の比は、3/10～5/10であり、前記ポリマーは好ましくは20,000超の分子量 M_w を有する、請求項1に記載の使用。

【請求項4】

前記ハイドロフルオロオレフィンが、1233z dおよび1336m z zの群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の使用。

【請求項5】

前記HFOが、0超の沸点を有する、請求項4で定義されたハイドロフルオロオレフィンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の使用。

【請求項6】

前記ガスが、発泡材料の気泡ガス(21)であることを特徴とする、請求項1に記載の使用。

【請求項7】

前記気泡ガス(21)が、10～100体積%のHFOおよび0～50体積%の(シクロ)アルカンおよび0～50体積%の CO_2 を含む混合物であることを特徴とする、請求項6に記載の使用。

【請求項8】

前記発泡材料が、ポリウレタン(PU)、ポリイソシアヌレート(PIR)、熱可塑性ポリエステル(PET)、および熱可塑性ポリオレフィンの群から選択されるポリマー(22)であることを特徴とする、請求項6に記載の使用。

【請求項9】

前記発泡材料(ポリマー(22)および気泡ガス(21))が、以下の基準を満たすことを特徴とする、請求項6に記載の使用。

- 50～100体積%の1233z dおよび0～50体積%のシクロペンタン(Cp)を含有するPU、

- 50～100体積%の1336m z zおよび0～50体積%のCpを含有するPU、

- 50～100体積%の1233z dおよび0～50体積%のCpを含有するPIR、

- 50～100体積%の1336m z zおよび0～50体積%のCpを含有するPIR、

- 50～100体積%の1233z dおよび0～50体積%のCpを含有するPET、

- 50～100体積%の1336m z zおよび0～50体積%のCpを含有するPET、

- 50～100体積%の1233z dおよび0～50体積%のCpを含有するPE、および/または

- 50～100体積%の1336m z zおよび0～50体積%のCpを含有するPE。

【請求項10】

前記ポリマー層が、以下の拡散係数を有することを特徴とする、請求項1に記載の使用。

- $5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パールより小さなHFO}$ 、

- $20 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パールより小さな} O_2$ 、

- $5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パールより小さな} N_2$ 、

- $0.5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パールより大きな} CO_2$ 、および

- $0.4 \text{ g} / \text{m}^2 \times \text{日より大きな} H_2O$ (ガス)。

【請求項 1 1】

前記複合材料（1 0）は、以下の層状構造、熱可塑性ポリマー（3）、任意の接着促進剤（2）、請求項 1 に記載のバリア材料としてのポリマー層（1）、任意の接着促進剤（2'）、任意の熱可塑性ポリマー（3'）を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 1 2】

前記複合材料（1 0）は、以下の層状構造：熱可塑性ポリマー（3）、任意の接着促進剤（2）、請求項 1 に記載のバリア材料としてのポリマー層（1）を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 1 3】

前記熱可塑性ポリマー（3、3'）が、高密度 P E（H D P E）、低密度 P E（L D P E）、直鎖状低密度 P E（L L D P E）からなる群から選択され、0 . 0 1 ~ 1 mm の層の厚さを有し、および / または

前記接着促進剤（2、2'）は、少なくとも 1 つの他の成分を有する P E グラフトコポリマーからなる群から選択され、0 . 0 1 ~ 1 mm の層の厚さを有することを特徴とする、請求項 1 2 に記載の使用。

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載のポリマー層または請求項 1 1 に記載の複合材料の使用であって、ラギング用のバリア材料としての、ならびに / または包装用のバリア材料としての、ならびに / または容器およびタンク用のバリア材料としての、使用。

【請求項 1 5】

地方および地域熱供給のための管システム用、建物冷却のための管システム用、冷却された媒体を輸送するための管システム用、産業用途における管システム用、ガス、液体、または固体の輸送のための管システム用のバリア材料としての、請求項 1 4 に記載の使用。

【請求項 1 6】

プラスチック媒体管システム（P M P）およびプラスチックジャケット管システム（P J P）の群からの熱絶縁管システム用の請求項 1 4 又は 1 5 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

説明

本発明は、バリア層、特に複合材料中のバリア層としての特別なポリマーの使用に関する。これらのバリア層は、異なるガスに関して選択的なバリア効果を呈し、バリア効果は、H F O に関して特に効果的である。これらの特性のため、かかるバリア層は、例えば熱絶縁管において絶縁特性に良い影響を与えることができる。

【背景技術】

【0 0 0 2】

絶縁用の発泡体は、既知の材料である。かかる発泡体は、特に熱絶縁用の多数の用途を有し、したがって、多数の用途において重要な構成要素である。発泡体の絶縁特性は、いくつかのパラメータに依存して、特に、気泡ガスの組成物に依存する。

【0 0 0 3】

発泡体の既知の種類は、ポリオールおよびイソシアネートからなるポリウレタン発泡体（P U）である。これらの発泡体を製造するために、別の物理的発泡剤も通常は添加され、典型的にはポリオール成分中に攪拌され、その後、2 成分混合物（2 C）が計量される直前に、高圧混合ヘッド中でイソシアネートと混合される。この物理的発泡剤は、P U 発泡体中の気泡ガスの第 1 の構成要素である。ポリオール成分は、典型的には、0 . 5 ~ 1 . 5 重量% の典型的な範囲で特定の量の水を含有する。この水は、以下の反応をもたらす。a) イソシアネートとの反応であって、カルバミン酸を形成するが、これは不安定であり、二酸化炭素が分離した場合、直ちに崩壊して対応するアミンを形成する反応、b) 別

10

20

30

40

50

のイソシアネート分子との、このように製造されたアミンの反応であって、対応する尿素を形成する反応。

【0004】

この反応は、PU発泡体におけるさらなる気泡ガスの形成をもたらし、したがって発泡プロセスを補助する。製造された尿素は、製造された発泡体の熱安定性に有利である。それに関する詳細は、Oertel et al (Polyurethane, editor Gunter Oertel, 3rd edition 1993, Hanser Verlag, p. 13; p. 94)に記載されている。

【0005】

クロロフルオロカーボン(HFC)とは著しく対照的に、ハイドロフルオロオレフィン(HFO)は、それらの低い地球温暖化係数(GWP)で既知の化合物の既知の種類である。HFOが可燃性ではないため、それらは、例えば、WO 2016/094762に記載されるように、発泡剤として使用される。HFOは、発泡体の絶縁特性に良い影響を与える。

【0006】

ポリマー材料は、一般に、全ての種類の浸透物(ガス状または液体)に対する、ある程度の浸透性を有する。しかしながら、ポリマーは、各ケースにおける単位時間当たりの所与の材料を介して移動する特定の浸透物の量によって著しく異なる。空気中のガス、特に窒素(N₂)、酸素(O₂)、二酸化炭素(CO₂)、および水(H₂O)のためのバリア層としてのポリマー材料の使用は、本来既知である。したがって、EP 1355103は、CO₂、N₂、およびO₂ガスの拡散を低減するが、同時に水に浸透性があるEVOHまたはPVCに基づくバリアを記載している。EP 2340929は、O₂およびCO₂に関するバリアとしてEVOH層を記載している。WO 92/13716は、HFCに関するバリアとしてEVOH層を記載している。上に提示されるように、HFCは、HFOと比較して、原理的に異なる特性を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

これを鑑みて、改善された絶縁特性を有する発泡体を提供することが所望されることが明らかである。

【0008】

また、バリア特性を有する、特に選択的なバリア特性を有する材料を提供することが所望されることが明らかである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上に概説される目的は、独立請求項に従って解決される。従属請求項は、有利な実施形態を構成する。追加の有利な実施形態が、説明および図面で見出され得る。本発明に関連して与えられる一般的な、好ましい、および特に好ましい実施形態、範囲などのいずれかが、互いに組み合わせられ得る。同様に、個々の定義、実施形態などは、省略され得るか、または関連しなくてもよい。

【0010】

本発明は、以下に詳細に記載される。以下に開示および記載される様々な実施形態、選好、および範囲のうちのいずれかが組み合わせられ得ることは言うまでもない。加えて、実施形態に応じて、具体的な定義、選好、および範囲は使用されない場合がある。さらに、「含む」という用語は、「含有する」および「からなる」の意味を含む。

【0011】

本発明で使用される用語は、当業者に理解される通常の意味で使用される。直接接続は、別の意味を有しないが、以下の用語は、特に、本明細書で与えられる意味/定義を有する。

【0012】

本発明は、また、図によって例示される。以下の記載に加えて、本発明のさらなる実施形態が、これらの図に見出され得る。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】発泡体ラギング(20)における本発明による複合材料(10)の構造の断面概略図である。この図において、ラギング(20)のポリマー(22)および(21)は、ラギング(20)のHFO含有気泡ガスである。バリア(1)の様々な実施形態が示される。(a)自立型構造要素(1)として、(b)外側バリア(1)、接着促進剤(2)、および熱可塑性物質(3)を有する複合材料(10)として、(c)内側バリア(1)、接着促進剤(2、2')、および熱可塑性物質(3、3')を有する複合材料(10)として。

10

【発明を実施するための形態】

【0014】

したがって、本発明は、ガス用のバリア(1)としてのポリマー層の使用に関し、ポリマー層のポリマーは、エチレンおよびビニルアルコールからなるコポリマー、またはエチレンおよび一酸化炭素からなるコポリマー、またはエチレンおよび一酸化炭素およびプロピレンからなるコポリマーを含み、このガスはハイドロフルオロオレフィンの一群から選択される。

【0015】

特に発泡体(22)中の気泡ガス(21)としてのハイドロフルオロオレフィンHFOは、このポリマー層(1)によって非常に効果的に留められることが見出されている。その結果、発泡体中のこれらの気泡ガスの経時的な損失は、例えば、長期間にわたってこの発泡体の熱絶縁効果を保存するために、最小化され得る。

20

【0016】

また、本明細書に記載のポリマー層(1)は、二酸化炭素に対して比較的高度な浸透性を有することが見出されている。ポリウレタン発泡体(PU)が形成されたときに生成された二酸化炭素は、したがって、例えば、拡散手段によってポリマー層(1)を経時的に離れることができる。

【0017】

また、本明細書に記載の使用のための製造方法は、単純かつ費用効果の高い様式で実装され、連続するプロセスに統合され得ることが見出されている。

30

【0018】

この使用および個々の特徴は、以下に説明されるものとする。

【0019】

バリア(1)：拡散バリアは、いくつかの技術分野において、例えば、導管/管システムの分野において、既知である。

【0020】

本発明によれば、バリア(1)は、層の形態である。本発明によれば、バリアは、単一層として、またはいくつかの別個の層として提供され得る。

【0021】

ポリマー材料の浸透性の値は、因数 10^{-5} より大きな非常に広い範囲にわたって異なる。バリア効果の存在に関する基準は、異なる浸透物に対して異なる。

40

【0022】

O_2 、 N_2 、および CO_2 の測定値(ISO15105-1によって決定される)は、通常は $cm^3/m^2 \times 日 \times パール$ で与えられる。値が20よりも小さい場合、バリア効果は良好であり、ポリマーは不浸透性で見なされる。値が100よりも大きい場合、バリア効果はもはや提供されず、ポリマーは浸透性で見なされる。それらの間の値について、ポリマーは半浸透性で見なされる。

【0023】

HFO(ISO15105-1:2007-10によって決定される)、Cp(ISO

50

15105-2:2003-02によって決定される)、および水(ISO15105-3:2003-01によって決定される)の測定値は、通常は $\text{ml}/\text{m}^2 \times \text{日}$ で与えられる。値が3よりも小さい場合、バリア効果は良好であり、ポリマーは不浸透性で見なされる。値が20よりも大きい場合、バリア効果はもはや存在せず、ポリマーは浸透性で見なされる。それらの間の値について、ポリマーは半浸透性で見なされる。

【0024】

また、本発明は、ガス用の選択的なバリア(1)としてのポリマー層の使用に関し、ポリマー層のポリマーは、エチレンおよびビニルアルコールからなるコポリマー、またはエチレンおよび一酸化炭素からなるコポリマー、または本明細書に記載されるエチレンおよび一酸化炭素およびプロピレンからなるコポリマーを含み、このバリアは、好ましくは、

H₂Oの群からのガスに対して不浸透性であり、

水および水蒸気に対して浸透性であり、

二酸化炭素に対して半浸透性であり、

周囲領域からのガス、特に窒素および酸素および空気に対して不浸透性であるか、または、

このバリアは、好ましくは、

H₂Oの群からのガスに対して不浸透性であり、

水および水蒸気に対して半浸透性であり、

二酸化炭素に対して不浸透性であり、

周囲領域からのガス、特に窒素および酸素および空気に対して不浸透性である。

【0025】

本明細書に記載のバリア(1)は、非常に良好にこれらの要件を満たすことが見出されている。

【0026】

ポリマー層(1)は、有利に以下の拡散係数を有する。

$3 \text{ ml}/\text{m}^2 \times \text{日}$ より小さなH₂O

$3 \text{ ml}/\text{m}^2 \times \text{日}$ より大きなH₂O(ガス)

$20 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パール}$ より大きなCO₂

$20 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パール}$ より小さなO₂

$20 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パール}$ より小さなN₂

【0027】

これらの値は、特にポリマーおよび/または層の厚さを選択することによって、達成され得る。かかる値は、多数の用途にとって、特に、例えば導管用のラギングの分野において、有利であることが証明されている。

【0028】

H₂Oに関するバリア効果：その熱伝導性の低度により、H₂Oはラギングにおいて有利な気泡ガスである。したがって、これは、絶縁材料中にこのガスを留めるために有利である。本明細書に記載される層は、層(1)を通るH₂Oの拡散が低減されることを可能にする。この特性は、例えば、長期間にわたる導管/管システムの絶縁能力を確実にするために重要である。

【0029】

水蒸気に関するバリア効果：この水蒸気の拡散の防止は、これが、そうでなければこの水蒸気がラギング中に蓄積し、したがって熱伝導率を損なう危険性があるため、大きすぎるべきではない。

【0030】

加えて、ラギングにおける水分の蓄積も、このラギングを損傷する危険性がある。有利な実施形態において、本明細書に記載される層は、また、水がラギングから拡散するのを可能にする。この特性は、導管/管システムにとって特に重要であり、その媒体管はプラスチック材料で作製される。かかる導管/管システムで水性媒体が輸送される場合、水は、媒体から導管を通してラギング内に移送され、したがって、絶縁能力を低減し、発泡体

ラギングを損傷し得る。

【 0 0 3 1 】

二酸化炭素に関するバリア効果：有利な実施形態では、本明細書に記載される層は、また、 CO_2 に対するある程度の浸透性を提供する。 CO_2 浸透性の特に好適な値は、 $0.5 \sim 100 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{バールの範囲である}$ 。

【 0 0 3 2 】

酸素に関するバリア効果： O_2 は、特に、プラスチックジャケット管（PJP）におけるような高温での使用において、絶縁材料の酸化的損傷をもたらし得る。したがって、気泡ガスは、 O_2 を含有しないべきであり、ラギング内へのそれらの拡散は回避されるべきである。

10

【 0 0 3 3 】

窒素に関するバリア効果：まず第1に、 N_2 は、PU発泡体に有害な効果を有すると予期されないが、 $26 \text{ mW} / \text{m} \times \text{K}$ の N_2 の熱伝導率は、他の気泡ガスよりも著しく高い。結果として、PU発泡体におけるその存在は、また、それらの熱伝導率を増大するが、これは望ましくない。

【 0 0 3 4 】

バリア層は、したがって、所望の要件プロファイルに適合され得る。可能な限り低い熱伝導率を有する発泡体を製造するために、また、長期間にわたってこの低い熱伝導率を維持するために、このバリア層は、酸素および窒素ガスが発泡体内に拡散することを防止し、発泡体からの CO_2 の拡散を可能にし、発泡体からの HFO の拡散を防止することを目的とする。これがより効果的であるほど、発泡体の特性はより良好である。

20

【 0 0 3 5 】

HFO の群からの気泡ガス（21）と、本明細書に記載される式（II）、（III）、および（IV）によるバリア層（1）との組み合わせは、熱絶縁導管における特に良好な優加法的絶縁特性をもたらす。これらの構成要素間のかかる良い相互作用は、驚くべきことである。いかなる理論にも束縛されるものではないが、この優加法的効果は、式（II）、（III）、および（IV）による材料のバリア特性に帰することができる。

【 0 0 3 6 】

ポリマー：示されるように、バリアは、一酸化炭素（いわゆるポリケトン）またはビニルアルコール（いわゆるエチレンビニルアルコール）のいずれかを有するエチレンからなるコポリマーを含む。

30

【 0 0 3 7 】

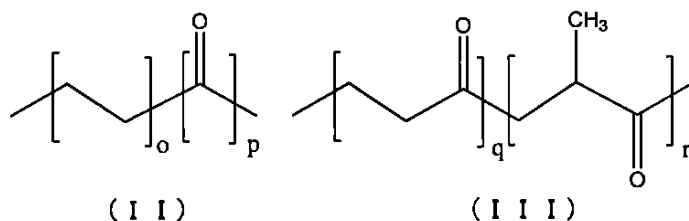
ポリケトン（PK）：有利な実施形態では、バリアは、ポリケトン（複数可）を含有するか、またはそれからなるポリマーを含む。ポリマー層は、したがって、ポリケトンおよびポリケトンのブレンドを含む。ポリケトンは、本来既知の材料であり、ポリマー鎖におけるケト基（ $\text{C}=\text{O}$ ）によって特徴付けられる。

【 0 0 3 8 】

この実施形態では、ポリマーは、 $50 \sim 100$ 重量%、好ましくは $80 \sim 100$ 重量% の式（II）または式（III）の構造単位を有利に含む。

【化1】

40



式中、

o は、1 または 2、好ましくは 1 を表し、

50

p は、1 または 2、好ましくは 1 を表し、
 q は、1 ~ 20 を表し、
 r は、1 ~ 20 を表す。

【0039】

一実施形態において、ポリマーは、90 ~ 100 重量%の式 (II) の構造単位を含有し、式中、o および p は 1 を表す。

【0040】

一実施形態において、ポリマーは、90 ~ 100 重量%の式 (III) の構造単位を含有し、式中、q および r は、互いに独立して 1 ~ 20 を表す。

【0041】

一実施形態において、式 (II) のポリマーは、20, 000 よりも大きな、特に 50, 000 ~ 500, 000 の分子量 Mw を有する。一実施形態において、式 (III) のポリマーは、20, 000 よりも大きな、特に 50, 000 ~ 500, 000 の分子量 Mw を有する。

【0042】

一実施形態において、式 (II) または式 (III) のポリマーは、200 を超える融解温度を有する (DSC を使用して測定され、ISO 11357-1/3 によれば 10 K/分)。

【0043】

一実施形態において、式 (II) または式 (III) のポリマーは、DIN EN ISO 62:2008-05 によって測定される、低い、好ましくは 3% 未満の吸水度を有する (23 の水中で飽和)。

【0044】

ポリケトン は、プロペン および / または エテン などの対応するアルケン との一酸化炭素の触媒変換によって得ることができる。かかるポリケトン は、脂肪族ポリケトンとも称される。これらのポリマーは、例えば、ポリケトンコポリマー (式 II) またはポリケトンターポリマー (式 III) として Hyosung から市販されている。かかるポリケトン は、また、商標名 Akrotek (登録商標) PK で市販されている。

【0045】

EVOH (IV) と比較して、PK (II、III) は、O₂ および N₂ に関してより不良なバリア特性ならびに H₂O および CO₂ に関してより不良なバリア効果を有する。したがって、これらのバリア材料のうちの 1 つは、計画された使用に応じて有利であり得る。例えば、プラスチック材料で作製された媒体管が使用される場合、水分の移動を可能にすることが、PU 発泡体におけるその蓄積を防止するために、より重要である。金属から作製された媒体管が使用される場合、輸送されている温水から発泡体内への移動の効果は、顕著ではない。この場合、典型的に使用される KMR 管は、好ましくは伝統的な地域熱供給で使用され、大量のエネルギーが輸送され、損失が最小化されなければならないため、長期間にわたって発泡体の熱伝導率が可能な限り低く保持されることが、より重要であり得る。

【0046】

エチレンビニルアルコール (EVOH) : 別の有利な実施形態では、バリアは、エチレンビニルアルコールを含有するか、またはそれからなるポリマーを含む。

【0047】

この実施形態では、ポリマーは、50 ~ 100 重量%、好ましくは 80 ~ 100 重量%の式 (IV) の構造単位を含み、

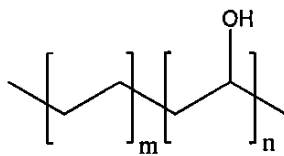
10

20

30

40

【化 2】



(IV)、

式中、

mは、1～10を表し、

nは、2～20を表す。

10

【0048】

好適なEVOHは、特にランダムコポリマーであり、比m/nは、30/100～50/100である。

【0049】

好適なEVOHは、特に、20,000よりも大きな、特に50,000～500,000の分子量M_wを有する。

【0050】

EVOHは、例えば、EVAL F PシリーズまたはEPシリーズとしてKurarayから市販されている。これらは良好な加工性によって特徴付けられ、その熔融粘度および熔融温度が同様の範囲にあるため、特に、通常は共押出によって使用されるジャケット材料ポリエチレン(PE)と共に加工することが非常に容易である。

20

【0051】

PK(II、III)と比較して、EVOH(IV)は、O₂およびN₂に関してより良好なバリア特性ならびにH₂OおよびCO₂に関してより良好なバリア効果を示す。したがって、これらの材料は、特に、H₂Oおよび/またはCO₂がほとんどない使用に好適である。PKに関して提示される考慮事項は、同様に本明細書に適用される。

【0052】

ガス：上述のように、ガスは、ハイドロフルオロオレフィン(HFO)の群から選択される。このガスは、発泡体、例えば、特に発泡体ラギング(20)の気泡ガス(21)であり得る。このガスは、HFOからなるか、またはそれを含有し得る。ガスの典型的な追加の構成要素は、特に(シクロ)アルカン、CO₂、N₂、O₂、およびH₂Oである。

30

【0053】

ハイドロオレフィン：HFOは既知であり、市販されているか、または既知の方法を使用して製造され得る。この用語は、炭素、水素、およびフッ素のみを含む化合物と、(HFCとも称される)塩素も含有する化合物との両方を含み、各々は分子中に少なくとも1つの不飽和結合を含有する。HFOは、異なる成分の混合物、または純粋な成分であり得る。また、HFOは、異性体、特にE異性体/Z異性体の混合物、または異性体の純粋な化合物であり得る。

40

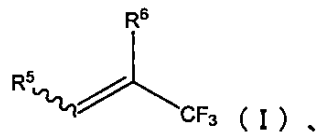
【0054】

本発明の文脈内で、特に好適なHFOは、0より高い沸点を有する。

【0055】

本発明の文脈内で、特に好適なHFOは、式(I)の化合物を含む群から選択され、

【化 3】



式中、 R^5 は、 H 、 F 、 Cl 、 CF_3 、好ましくは Cl 、 CF_3 を表し、 R^6 は、 H 、 F 、 Cl 、 CF_3 、好ましくは H を表す。

10

【0056】

特に好適な HFO は、1233zd（例えば、HoneywellからのSolstice LBA）および1336mzz（例えば、DuPontからのFormcel 1100）である。

【0057】

ラギング（20）の気泡ガス（21）が、少なくとも10体積%、好ましくは少なくとも30体積%、特に好ましくは50体積%の HFO を含有する場合、および、本明細書に記載されるようにラギングがバリア（1）によって囲まれている場合、熱絶縁導管は絶縁挙動を向上することが驚くべきことに見出されてきた。

【0058】

20

（シクロ）アルカン：これらは熱絶縁管におけるラギングの気泡ガスとして既知である。このアルカンまたはシクロアルkanは、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、およびシクロヘキサンを含む群から有利に選択される。（シクロ）アルkanを HFO と組み合わせることによって、生成物の特性は、細かく調整され得て、かつ/または製造効率が改善され得て、かつ/または費用が品質の妥当な損失と共に低減され得る。この（シクロ）アルkanは、純粋な化合物または混合物であり得て、脂肪族アルkanは、異性体の純粋な化合物または異性体の混合物であり得る。特に好適な（シクロ）アルkanは、シクロペンタン（Cp）である。

【0059】

二酸化炭素（ CO_2 ）：これは熱絶縁管におけるラギングの気泡ガスとして既知である。これは、製造プロセスの副産物として形成され得るか、または特定の量で添加され得る。気泡ガスの CO_2 含有量は、典型的には50体積%未満である。

30

【0060】

窒素（ N_2 ）、酸素（ O_2 ）：製造プロセスは、構成要素を大気/周囲空気から気泡ガスに進入させることができる。これらは、実質的に N_2 および/または O_2 、例えば空気である。気泡ガス含有量は、製造時点で典型的に5体積%未満である。

【0061】

水（ H_2O ）：これは、ガスまたは液体の形態であり得る。 H_2O は、典型的には、結露によって周囲領域から、または浸透によって媒体を運搬している要素から、ラギング気泡ガスに進入する。

40

【0062】

一実施形態において、本発明は、したがって、本明細書に記載の使用に関し、気泡ガス（21）は、10～100体積%の HFO および0～50体積%の（シクロ）アルkanおよび0～50体積%の CO_2 を含む混合物である。

【0063】

発泡体：上述のように、ガスは、発泡体、特に発泡体ラギング（20）の気泡ガス（21）であり得る。

【0064】

かかる発泡体は、本来既知である。以下の標準を満たす発泡体、DIN EN 253 : 2015 - 12（特にPJPについて） und EN 15632 - 1 : 2009 / A

50

1 : 2 0 1 4、E N 1 5 6 3 2 - 2 : 2 0 1 0 / A 1 : 2 0 1 4、および E N 1 5 6 3 2 - 3 : 2 0 1 0 / A 1 : 2 0 1 4 (特に P M P について) が、特に好適である。この用語は、硬質発泡体および軟質発泡体を含む。発泡体は、例えば、独立気泡または連続気泡、特に標準的な D I N E N 2 5 3 : 2 0 1 5 - 1 2 に示されるように好ましくは独立気泡であり得る。かかる発泡体は、好ましくは、ポリウレタン (P U)、ポリイソシアヌレート (P I R)、熱可塑性ポリエステル (特に P E T)、および熱可塑性ポリオレフィン (特に P E および P P) の群から選択される。

【 0 0 6 5 】

したがって、本発明は、また、本明細書に記載されるガス用のバリア (1) としてのポリマー層の使用に関し、ガスは発泡体の気泡ガスであり、この発泡体 (ポリマー (2 2) および気泡ガス (2 1)) が以下の基準を満たすことを特徴とする。

5 0 ~ 1 0 0 体積 % の 1 2 3 3 z d および 0 ~ 5 0 体積 % の C p を含有する P U 、
5 0 ~ 1 0 0 体積 % の 1 3 3 6 m z z および 0 ~ 5 0 体積 % の C p を含有する P U 、
5 0 ~ 1 0 0 体積 % の 1 2 3 3 z d および 0 ~ 5 0 体積 % の C p を含有する P I R 、
5 0 ~ 1 0 0 体積 % の 1 3 3 6 m z z および 0 ~ 5 0 体積 % の C p を含有する P I R

、
5 0 ~ 1 0 0 体積 % の 1 2 3 3 z d および 0 ~ 5 0 体積 % の C p を含有する P E T 、
5 0 ~ 1 0 0 体積 % の 1 3 3 6 m z z および 0 ~ 5 0 体積 % の C p を含有する P E T

、
5 0 ~ 1 0 0 体積 % の 1 2 3 3 z d および 0 ~ 5 0 体積 % の C p を含有する P E 、お
よび / または

5 0 ~ 1 0 0 体積 % の 1 3 3 6 m z z および 0 ~ 5 0 体積 % の C p を含有する P E 。

【 0 0 6 6 】

一実施形態において、この気泡ガスは、互いを 1 0 0 体積 % まで補う。別の実施形態において、これらの気泡ガスは C O ₂ と相補的であり、1 0 0 % までの空気である。

【 0 0 6 7 】

本発明は、また、このポリマー層 (1) が自立型構造要素である本明細書に記載の使用に関する。したがって、ポリマー層 (1) は、フィルムまたは成形体であり得る。

【 0 0 6 8 】

本発明は、また、このポリマー層 (1) が複合材料 (1 0) の一部である本明細書に記載の使用に関する。かかる複合材料は、本来既知である。本明細書に記載の使用について、この複合材料 (1 0) は、以下の層状構造を有し得る。熱可塑性ポリマー (3)、任意の接着促進剤 (2)、本明細書に記載のバリアとしてのポリマー層 (1)、任意の接着促進剤 (2 ')、任意の熱可塑性ポリマー (3 ')。構成要素 (2) および (3) は、当業者に既知の市販の製品である。

【 0 0 6 9 】

熱可塑性ポリマー (3) : 広範囲の熱可塑性物質が使用され得て、これらは典型的には層 (1) よりも弱いバリア効果を有する。市販型の P E、例えば高密度 P E (H D P E)、低密度 P E (L D P E)、直鎖状低密度 P E (L L D P E) を含む群から選択される熱可塑性ポリマー (3、3 ') が有利に使用される。

【 0 0 7 0 】

接着促進剤 (2、2 ') : 広範囲の接着促進剤が使用され得て、これらは典型的には層 (1) よりも弱いバリア効果を有する。接着促進剤 (2、2 ') は、少なくとも 1 つの他の成分、例えば無水マレイン酸を有する P E グラフトコポリマーの群から有利に選択される。かかる物質は、例えば、商標名 A m p l i f y (商標) で D o w から、または A d m e r (商標) で M i t s u i から市販されている。

【 0 0 7 1 】

この個々の層の厚さは、広範囲にわたって異なり得て、個々の浸透物に関して所望されるバリア効果、材料、ならびに最後には特に製造および費用の考慮事項に依存する。以下の値が好適であると証明された。ポリマー層 (1) の層の厚さは、有利に 0 . 0 1 ~ 1 m

10

20

30

40

50

mの範囲、好ましくは0.03～0.5 mmの範囲、特に好ましくは0.05～0.3 mmの範囲である。接着促進剤層(2、2')の層の厚さは、各々の場合で、有利に0.01～1 mmの範囲、好ましくは0.05～0.5 mmの範囲、特に好ましくは0.1～0.3 mmの範囲である。熱可塑性ポリマー(3、3')の層の厚さは、各々の場合で、有利に0.01～1 mmの範囲、好ましくは0.05～0.5 mmの範囲、特に好ましくは0.1～0.3 mmの範囲である。

【0072】

本発明は、また、多数の技術分野において、本明細書に記載されるように、ガス用のバリア(1)としてのポリマー層または複合材料(10)の使用に関する。本発明による使用は、単一の使用に限定されないが、代わりに、HFOに関するバリア効果が有用であるかまたは所望されるすべての分野において使用され得る。

【0073】

本発明は、同様に、

ラギング用、特に冷却装置用、地方および地域熱供給のための管システム用、建物冷却のための管システム用、冷却された媒体を輸送するための管システム用、産業用途における管システム用、ガス、液体、または固体の輸送のための管システム用のバリア材料として、および/または

包装用、特に医薬品、食品、および電気部品用のバリア材料として、および/または容器およびタンク用のバリア材料としての、本明細書に記載されるポリマー層(1)または本明細書に記載される複合材料(10)の使用に関する。

【0074】

ラギング：この用語は、特に、プラスチック媒体管システム(PMP)およびプラスチックジャケット管システム(PJP)の群からの熱絶縁管システムを含む。これらは、加熱されたまたは冷却された媒体、特に水または水溶液を輸送するために使用される。しかしながら、それらは、また、他の物質および化学物質を輸送するために使用され得る。

【実施例】

【0075】

本発明は、以下の非限定的な例に基づいて、より詳細に説明される。

【0076】

ポリウレタンの種類からの発泡体では、製造プロセスの終わりに多数の気泡ガスが存在する。発生し得る気泡ガスおよびそれらの本質的な特性の要約を表に示す。実施例として与えられる発泡体の種類に対する記述される量は、老化していない製造したての発泡体の値に関する。

【表1】

気泡ガス	熱伝導性	発泡体の種類1における含有量	発泡体の種類2における含有量
	[mW/m×K]	[体積%]	[体積%]
N ₂	26.0	1～2	1～2
O ₂	26.3	1～2	1～2
CO ₂	16.8	58	32
Cp	11.5	38	0
HFO 1233zd	10.0	0	65

【0077】

実施例1：ポリマーフィルムを通した拡散

異なるポリマーフィルムを通したO₂、N₂、CO₂、HFO 1233zd、Cp、およびH₂Oの拡散を、規定された標準で記載した様式で実験的に判定した。その結果を表に要約する。

【表 2】

浸透物	O ₂	N ₂	CO ₂	HF01233zd	Cp	H ₂ O
単位	[cm ³ /m ² ×日×パール]			[ml/m ² ×日]		
方法	ISO15105-1、			ISO15105-1	ISO15105-2	ISO15106-3
温度	23℃			23℃	23℃	23℃
湿度	0%RH			—	—	85%RH
	実験的に					
LDPE	7. 600	2' 343	31' 106	69' 950	12' 150	4. 00
PK	9. 90	3. 30	60. 3	2. 45	<0. 002	12. 4
PAN	4. 05	0. 48	12. 9	<0. 07	<0. 002	11. 7
EVOH	0. 25	0. 07	0. 9	<0. 02	<0. 002	0. 5

10

【 0 0 7 8 】

Cp：シクロペンタン、PK：脂肪族ポリケトン、EVOH：エチレンおよびビニルアルコールからなるコポリマー、PAN：ポリアクリロニトリル、LDPE：低密度ポリエチレン。

【 0 0 7 9 】

上の定義によれば、EVOHは、観察した全ての浸透物について良好なバリアである。LDPEは、実質的にバリア効果を有さず、水に関して部分的なバリア効果を有するだけである。脂肪族PKおよびPANは、O₂、N₂、HFO、およびCpに関して良好なバリア効果、ならびにCO₂およびH₂Oに関して部分的なバリア効果を有する。

20

【 0 0 8 0 】

実用的な用途に関して、PANは加工が難しく、脆弱であり、商業的に入手困難であるという事実は、不利となる。EVOHおよびPKは、容易に加工され得て、市販されている。

【 0 0 8 1 】

実施例 2：異なる環境条件下での老化の後、発泡体の気泡ガスを測定

20～30cmの幅を有するフィルムウェブを溶接して、約8リットルの体積を有する袋を形成した。これらの袋を、発泡剤としてシクロペンタンを含有するPU発泡体で充填した。発泡プロセスが完了した後、袋をまた上端部で溶接した。

30

【 0 0 8 2 】

次いで、各袋を最初に切断し、気泡ガスの組成物を判定した(0日目)。他の試料を2つの気候室内で老化し、気候室のうち1つの温度は70℃であり、相対気湿(RH)は10%であり、他の室の温度は70℃であり、相対気湿(RH)は90%であった。

【 0 0 8 3 】

個々のガスの値を体積%で表に提示する。

【 0 0 8 4 】

材料EVOHおよびPANについて、バリア効果が周囲領域の湿度に大きく依存することを明確に見ることができる。

40

【 0 0 8 5 】

実施例 1の結果から、HFOおよびCpについて同様の結果が予想される。したがって、EVOHおよびPKは、これらのガスのための妥当なバリア層である。

【表 3】

	O ₂		N ₂		CO ₂		Cp		日
RH	10%	90%	10%	90%	10%	90%	10%	90%	
LDPE	1. 1	1. 1	3. 2	3. 2	45. 0	45. 0	50. 7	50. 7	0
	21. 4	14. 6	16. 0	15. 5	2. 7	1. 3	59. 9	68. 6	128
	20. 9	15. 8	40. 3	28. 2	0. 6	7. 5	38. 3	48. 5	190
PK	0. 5	0. 5	1. 8	1. 8	54. 7	54. 7	43. 0	43. 0	0
	4. 9	0. 9	5. 2	9. 0	28. 2	4. 6	61. 7	77. 4	128
	14. 3	16. 5	22. 0	21. 5	9. 5	1. 6	54. 3	60. 4	190
PAN	0. 7	0. 7	2. 5	2. 5	55. 2	55. 2	41. 7	41. 7	0
	1. 5	10. 1	2. 3	12. 0	60. 6	6. 5	45. 6	71. 4	128
	4. 3	16. 1	10. 3	21. 4	51. 8	2. 4	33. 7	6. 0	190
EVOH	1. 0	1. 0	3. 3	3. 3	44. 7	44. 7	51. 0	51. 0	0
	1. 1	10. 9	2. 9	11. 4	64. 6	2. 8	31. 4	74. 9	128
	3. 2	16. 7	9. 1	26. 6	56. 9	0. 9	30. 8	55. 8	190

10

【 0 0 8 6 】

本出願が、本発明の好ましい実施形態を記載する一方で、本発明はこれらの実施形態に
限定されず、以下の特許請求の範囲内で異なる設計を有してもよいことは、指摘されるべ
きである。

20

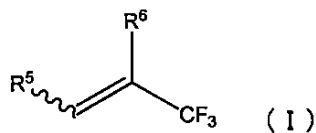
本開示は以下の態様も包含する。

【 1 】

ガス用のバリア材料（ 1 ）としてのポリマー層の使用であって、
前記ポリマー層の層の厚さが、 0 . 0 3 ~ 0 . 5 mm の範囲であり、
前記ポリマー層のポリマーが、エチレンおよびビニルアルコールのコポリマー、またはエ
チレンおよび一酸化炭素のコポリマー、またはエチレンおよび一酸化炭素およびプロピレ
ンのコポリマーを含み、
前記ガスが、式（ I ）の化合物を含み、 0 超の沸点を有するハイドロフルオロオレフィ
ンの群から選択されることを特徴とし、

30

【化 1】



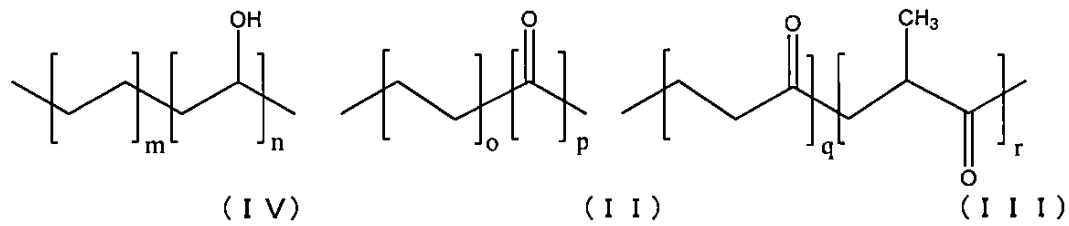
式中、R⁵ および R⁶ は、互いに独立して、H、F、Cl、CF₃ を表す、使用。

【 2 】

前記ポリマーが、50 ~ 100 重量%の式（ II ）または（ III ）または（ IV ）の
構造単位を含有することを特徴とし、

40

【化 2】



式中、

m は、1 ~ 10 を表し、

n は、2 ~ 20 を表し (m / n は、30 / 100 ~ 50 / 100 である)、

o は、1 または 2 を表し、

p は、1 または 2 を表し、

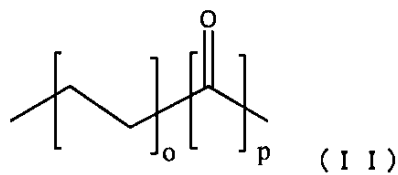
q は、1 ~ 20 を表し、

r は、1 ~ 20 を表す、上記態様 1 に記載の使用。

[3]

前記ポリマーが、90 ~ 100 いずれかの重量%の式 (II) の構造単位を含有することを特徴とし、

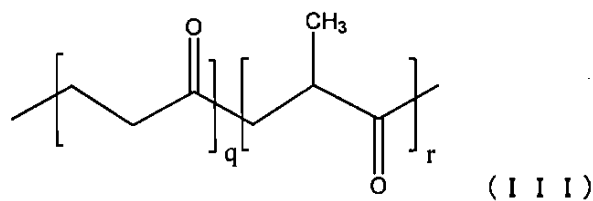
【化 3】



式中、o および p は、1 を表し、前記ポリマーは、好ましくは 20,000 超の分子量 M_w を有するか、または

90 ~ 100 重量%の式 (III) の構造単位を含有することを特徴とし、

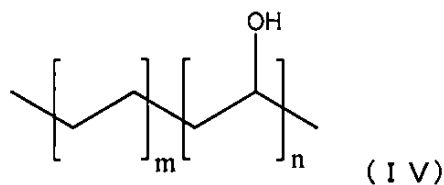
【化 4】



式中、q および r は、それぞれ独立して、1 ~ 20 を表し、前記ポリマーは、20,000 超の好ましい分子量 M_w を有するか、または

90 ~ 100 重量%の式 (IV) の構造単位を含有することを特徴とし、

【化 5】



式中、 m は、1～10を表し、 n は、2～20を表し、前記 m/n の関係は、3/10～5/10であり、前記ポリマーは好ましくは20,000超の分子量 M_w を有する、上記態様1に記載の使用。

10

[4]

前記ハイドロオレフィンが、1233z dおよび1336m z zの群から選択されることを特徴とする、上記態様1に記載の使用。

[5]

前記HFOが、0 超の沸点を有する、上記態様4で定義されたハイドロフルオロオレフィンからなる群から選択されることを特徴とする、上記態様1に記載の使用。

[6]

前記ガスが、発泡体の気泡ガス(21)であることを特徴とする、上記態様1に記載の使用。

20

[7]

前記気泡ガス(21)が、10～100体積%のHFOおよび0～50体積%の(シクロ)アルカンおよび0～50体積%のCO₂を含む混合物であることを特徴とする、上記態様6に記載の使用。

[8]

前記発泡体が、ポリウレタン(PU)、ポリイソシアヌレート(PIR)、熱可塑性ポリエステル(PET)、および熱可塑性ポリオレフィンの群から選択されるポリマー(22)であることを特徴とする、上記態様6に記載の使用。

[9]

前記発泡体(ポリマー(22)および気泡ガス(21))が、以下の基準を満たすことを特徴とする、上記態様6に記載の使用。

30

- 50～100体積%の1233z dおよび0～50体積%のシクロペンタン(Cp)を含有するPU、

- 50～100体積%の1336m z zおよび0～50体積%のCpを含有するPU、

- 50～100体積%の1233z dおよび0～50体積%のCpを含有するPIR、

- 50～100体積%の1336m z zおよび0～50体積%のCpを含有するPIR、

- 50～100体積%の1233z dおよび0～50体積%のCpを含有するPET、

- 50～100体積%の1336m z zおよび0～50体積%のCpを含有するPET、

- 50～100体積%の1233z dおよび0～50体積%のCpを含有するPE、および/または

40

- 50～100体積%の1336m z zおよび0～50体積%のCpを含有するPE。

[10]

前記ポリマー層が、以下の拡散係数を有することを特徴とする、上記態様1に記載の使用。

- $5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パールより小さなHFO}$ 、

- $20 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パールより小さなO}_2$ 、

- $5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パールより小さなN}_2$ 、

- $0.5 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \times \text{日} \times \text{パールより大きなCO}_2$ 、および

- $0.4 \text{ g} / \text{m}^2 \times \text{日より大きなH}_2\text{O}$ (ガス)。

50

[1 1]

前記ポリマー層(1)が複合材料(1 0)の一部であること、または自立型構造要素であることを特徴とする、上記態様 1 に記載の使用。

[1 2]

前記複合材料(1 0)は、以下の層状構造、熱可塑性ポリマー(3)、任意の接着促進剤(2)、上記態様 1 に記載のバリア材料としてのポリマー層(1)、任意の接着促進剤(2 ')、任意の熱可塑性ポリマー(3 ')を有することを特徴とする、上記態様 1 1 に記載の使用。

[1 3]

前記熱可塑性ポリマー(3、3 ')が、高密度 P E (H D P E)、低密度 P E (L D P E)、直鎖状低密度 P E (L L D P E) からなる群から選択され、0 . 0 1 ~ 1 m m の層の厚さを有し、および / または
前記接着促進剤(2、2 ')は、少なくとも 1 つの他の成分を有する P E グラフトコポリマーからなる群から選択され、0 . 0 1 ~ 1 m m の層の厚さを有することを特徴とする、上記態様 1 2 に記載の使用。

10

[1 4]

上記態様 1 に記載のポリマー層または上記態様 1 1 に記載の複合材料の使用であって、ラギング用、特に冷却装置用、地方および地域熱供給のための管システム用、建物冷却のための管システム用、冷却された媒体を輸送するための管システム用、産業用途における管システム用、ガス、液体、または固体の輸送のための管システム用のバリア材料として、および / または
包装用、特に医薬品、食品、および電気部品用のバリア材料として、および / または容器およびタンク用のバリア材料としての、使用。

20

[1 5]

プラスチック媒体管システム(P M P)およびプラスチックジャケット管システム(P J P)の群からの熱絶縁管システム用の上記態様 1 4 に記載の使用。

【 図 1 】

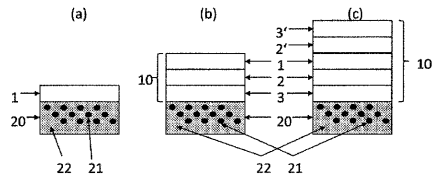


Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 5 D 65/40 D

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 ユルゲン クレス

スイス国, 8 9 6 6 オーバービール - リーリ, ロスバイトシュトラッセ 8

(72)発明者 クリスティアン ダムボービー

スイス国, 5 4 1 2 ゲベンシュトルフ, ビルケンベーク 1 6 ベー

審査官 相田 元

(56)参考文献 国際公開第9 2 / 0 1 3 7 1 6 (W O , A 1)
国際公開第2 0 1 1 / 1 2 5 7 3 6 (W O , A 1)
特表2 0 0 8 - 5 4 6 8 9 2 (J P , A)
特表2 0 1 5 - 5 0 0 3 6 2 (J P , A)
特表2 0 1 6 - 5 1 6 1 0 6 (J P , A)
欧州特許出願公開第0 2 3 4 0 9 2 9 (E P , A 1)
欧州特許出願公開第0 1 3 5 5 1 0 3 (E P , A 1)
特開2 0 0 7 - 0 3 2 7 2 5 (J P , A)
国際公開第2 0 1 6 / 1 2 7 2 6 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

B 6 5 D 6 5 / 4 0

C 0 8 J 9 / 3 6

F 1 6 L 5 9 / 0 2