

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-522696

(P2006-522696A)

(43) 公表日 平成18年10月5日(2006.10.5)

(51) Int.Cl.

B 3 2 B 27/36

(2006.01)

F I

B 3 2 B 27/36

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2006-508723 (P2006-508723)	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1 番
(86) (22) 出願日	平成16年2月12日 (2004. 2. 12)	(74) 代理人	100093908 弁理士 松本 研一
(85) 翻訳文提出日	平成17年10月18日 (2005. 10. 18)	(74) 代理人	100105588 弁理士 小倉 博
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/004178	(74) 代理人	100106541 弁理士 伊藤 信和
(87) 国際公開番号	W02004/085102	(74) 代理人	100129779 弁理士 黒川 俊久
(87) 国際公開日	平成16年10月7日 (2004. 10. 7)		
(31) 優先権主張番号	10/371, 755		
(32) 優先日	平成15年2月21日 (2003. 2. 21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	10/737, 944		
(32) 優先日	平成15年12月16日 (2003. 12. 16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐候性多層物品及びその製造方法

(57) 【要約】

(i) 1 種以上の 1, 3 - ジヒドロキシベンゼン及び 1 種以上の芳香族ジカルボン酸から誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートからなるコーティング層、(ii) カーボネート構造単位を含むポリマーからなる第 2 の層、(iii) 1 種以上のアルケニル芳香族化合物及び 1 種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有するコポリマーからなる接着結合層、並びに(iv) 基材層を含んでなる耐候性多層物品が開示されている。ここで、コーティング層は第 2 の層と連続接触しており、接着結合層は第 2 の層及び基材層と連続接触している。また、多層物品の製造方法も開示されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 1 種以上の 1, 3-ジヒドロキシベンゼン及び 1 種以上の芳香族ジカルボン酸から誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートを含んでなるコーティング層、

(ii) カーボネート構造単位を含むポリマーを含んでなる第 2 の層、

(iii) 1 種以上のアルケニル芳香族化合物及び 1 種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有するコポリマーを含んでなる接着結合層、並びに

(iv) 基材層

を含んでなり、コーティング層が第 2 の層と連続接触しており、接着結合層が第 2 の層及び基材層と連続接触している、多層物品。 10

【請求項 2】

コーティング層が、非置換レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール及びこれらの混合物からなる群から選択される 1 種以上の 1, 3-ジヒドロキシベンゼンを含む、請求項 1 記載の物品。

【請求項 3】

1, 3-ジヒドロキシベンゼンが非置換レゾルシノールである、請求項 2 記載の物品。

【請求項 4】

芳香族ジカルボン酸が、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 記載の物品。 20

【請求項 5】

芳香族ジカルボン酸がイソフタル酸及びテレフタル酸の混合物である、請求項 4 記載の物品。

【請求項 6】

イソフタル酸から誘導された構造単位とテレフタル酸から誘導された構造単位の比が約 0.25 ~ 4.0 : 1 である、請求項 5 記載の物品。

【請求項 7】

イソフタル酸から誘導された構造単位とテレフタル酸から誘導された構造単位の比が約 0.40 ~ 2.5 : 1 である、請求項 5 記載の物品。

【請求項 8】

コポリエステルカーボネートが約 10 ~ 約 99 重量%のアリーレートブロックを含む、請求項 1 記載の物品。 30

【請求項 9】

コポリエステルカーボネートが約 60 ~ 約 98 重量%のアリーレートブロックを含む、請求項 1 記載の物品。

【請求項 10】

コポリエステルカーボネートのカーボネート部分がビスフェノール A から誘導された構造単位を含んでなる、請求項 1 記載の物品。

【請求項 11】

第 2 の層がビスフェノール A ポリカーボネートを含んでなる、請求項 1 記載の物品。 40

【請求項 12】

第 2 の層がさらに、染料、顔料、金属フレーク、及びガラスフレークからなる群から選択される 1 種以上の着色剤を含んでいる、請求項 1 記載の物品。

【請求項 13】

接着結合層コポリマーがスチレン及びブタジエンから誘導された構造単位を含んでなる、請求項 1 記載の物品。

【請求項 14】

接着結合層コポリマーが水素化された構造単位を含んでいる、請求項 13 記載の物品。

【請求項 15】

接着結合層コポリマーがスチレン及びイソプレンから誘導された構造単位を含んでいる、 50

請求項 1 記載の物品。

【請求項 16】

結合層コポリマーが約 50% 以上のイソプレン結合を 1, 2 又は 3, 4 結合として含んでいる、請求項 15 記載の物品。

【請求項 17】

結合層コポリマーが約 10% より多く約 30% 未満のスチレンから誘導された単位を含んでいる、請求項 15 記載の物品。

【請求項 18】

接着結合層コポリマーが水素化された構造単位を含んでいる、請求項 15 記載の物品。

【請求項 19】

結合層が、ポリスチレンーbーポリ（スチレンーブタジエン）ーbーポリスチレン（SーS／BーS）ブロックコポリマー、水素化されたポリスチレンーbーポリ（イソプレン）ーbーポリスチレン（SーIーS）ブロックコポリマー、SーS／BーS ブロックコポリマーとポリカーボネートのブレンド、及び水素化されたSーIーS ブロックコポリマーとポリカーボネートのブレンドからなる群から選択される 1 種以上の構成員を含んでなる、請求項 1 記載の物品。

【請求項 20】

接着結合層が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、フマル酸、リンゴ酸、並びにマレイン酸及びフマル酸と一価アルコールのモノエステルからなる群から選択される 1 種以上の極性官能化剤で変性された 1 種以上のコポリマーを含んでなる、請求項 1 記載の物品。

【請求項 21】

接着結合層が無水マレイン酸で変性されたポリスチレンーbーポリ（エチレンーブチレン）ーbーポリスチレンコポリマーを含んでなる、請求項 20 記載の物品。

【請求項 22】

700 ニュートン／メートル以上の 90 度剥離力を示す、請求項 1 記載の物品。

【請求項 23】

1700 ニュートン／メートル以上の 90 度剥離力を示す、請求項 22 記載の物品。

【請求項 24】

基材層が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、金属、セラミック、ガラス、及びセルロース材料からなる群から選択される 1 種以上の材料を含んでなる、請求項 1 記載の物品。

【請求項 25】

基材層が、縮合ポリマー、ポリカーボネート、芳香族ポリカーボネート、ビスフェノール A ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアリーレンエーテル、ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリアリーレンエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアミド、コポリアミド、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、ポリエステルカーボネート、ポリ（アルキレンジカルボキシレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（1, 4ーブチレンテレフタレート）、ポリ（トリメチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ（ブチレンナフタレート）、ポリ（シクロヘキサンジメタノールテレフタレート）、ポリ（シクロヘキサンジメタノールーコーエチレンテレフタレート）、ポリ（1, 4ーシクロヘキサンジメチルー1, 4ーシクロヘキサンジカルボキシレート）、ポリアリーレート、ビスフェノール A、テレフタル酸、及びイソフタル酸から誘導された構造単位を含むポリアリーレート、付加ポリマー、ホモー及びコポリマー性脂肪族オレフィン及び官能化オレフィンポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、熱可塑性ポリオレフィン、エチレンープロピレンコポリマー、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（塩化ビニルーコー塩化ビニリデン）、ポリ（フッ化ビニル）、ポリ（フッ化ビニリデン）、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルブチラール）、ポリ（アクリロニトリル）、アクリルポリマー、ポリ（メタ）アクリル

10

20

30

40

50

アミド、ポリアルキル（メタ）アクリレート、ポリ（メタクリル酸メチル）、アルケニル芳香族化合物のポリマー、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）、及びアクリロニトリル-スチレン-アクリレート（ASA）コポリマー、並びにこれらのブレンドからなる群から選択される１種以上の熱可塑性樹脂を含んでなる、請求項２４記載の物品。

【請求項２６】

層の厚さが、コーティング層約２～２５００ミクロン、第２の層約２～２５００ミクロン、及び接着結合層約８～２５００ミクロンである、請求項１記載の物品。

【請求項２７】

OVAD装置、航空機、自動車、トラック、軍用車両用の外装若しくは内装部品、軍用自動車、軍用航空機、軍用水上車両、スクーター、オートバイ、例えば、パネル、クォーターパネル、ロッカーパネル、垂直パネル、水平パネル、トリム、ピラー、センターポスト、フェンダー、ドア、デッキリッド、トランクリッド、フード、ボンネット、屋根、バンパー、フェイスア、グリル、ミラーハウジング、ピラーアップリケ、クラッディング、ボディサイドモールディング、ホイールカバー、ホイールキャップ、ドアハンドル、スポイラー、窓枠、ヘッドランプベゼル、ヘッドランプ、テールランプ、テールランプハウジング、テールランプベゼル、ナンバープレートエンクロージャ、ルーフラック、若しくはステップ、屋外車両及び装置用のエンクロージャ、ハウジング、パネル、若しくは部品、電気若しくは通信機器用のエンクロージャ、屋外用家具、航空機部品、船用外装若しくは内装部品又は海洋設備品、例えばトリム、エンクロージャ、若しくはハウジング、船外モーターハウジング、水深測定器のハウジング、水上バイク、ジェットスキー、プール、温泉、温水浴槽、階段、階段カバー、建築若しくは建造用途、例えばグレイジング、屋根、窓、床、装飾用窓取付具若しくは処置、写真、絵画、ポスター、若しくは表示項目用処理済みガラスカバー、光学用レンズ、眼科用レンズ、矯正用眼科レンズ、植え込み型眼科用レンズ、壁板若しくはドア、カウンター甲板、保護された地図、屋外若しくは屋内用標示、現金自動預入支払機（ATM）のエンクロージャ、ハウジング、パネル、若しくは部品、芝地若しくは庭園トラクター、芝刈り機、若しくは用具用のエンクロージャ、ハウジング、パネル、若しくは部品、例えば芝地若しくは庭園用具、窓若しくはドアトリム、スポーツ用設備品若しくは玩具、スノーモービル用のエンクロージャ、ハウジング、パネル、若しくは部品、レクリエーション用ピークル用パネル若しくは部品、運動場設備品、靴紐、プラスチック-木材合成品、ゴルフコースマーカー、ユーティリティーピットカバー、コンピューターハウジング、デスクトップコンピューターハウジング、ポータブルコンピューターハウジング、ラップトップコンピューターハウジング、パームヘルドコンピューターハウジング、モニターハウジング、プリンターハウジング、キーボード、FAX機ハウジング、複写機ハウジング、電話機ハウジング、電話機ベゼル、携帯電話ハウジング、ラジオ発信器ハウジング、ラジオ受信器ハウジング、照明設備、照明器具、反射機、ネットワークインターフェース装置ハウジング、変圧器ハウジング、エアコンディショナーハウジング、公共輸送機関用クラッディング若しくは座席、列車、地下鉄、若しくはバス用のクラッディング若しくは座席、計器ハウジング、アンテナハウジング、衛星受信アンテナ用のクラッディング、個人保護用設備のコーテッドヘルメット若しくは品目、コーテッド合成若しくは天然繊維製品、コーテッド写真用フィルム若しくは写真用印画、コーテッド塗装物品、コーテッド染色物品、コーテッド蛍光性物品、又はコーテッド発泡物品である、請求項１記載の物品。

【請求項２８】

(i) 非置換レゾルシノール、イソフタル酸とテレフタル酸の混合物、及びビスフェノールAから誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートを含んでなるコーティング層、(ii) 場合により１種以上の着色剤を含有していてもよいビスフェノールAポリカーボネートを含んでなる第２の層、(iii) 無水マレイン酸により変性されたポリスチレン-b-ポリ（エチレン-ブチレン）-b-ポリスチレンコポリマー、ポリスチレン-b-ポリ（スチレン-ブタジエン）-b-ポリスチレンコポリマー、及び水素化さ

れたポリスチレンーbーポリ（イソプレン）ーbーポリスチレンコポリマーからなる群から選択される接着結合層、並びに（iv）熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、金属、セラミック、ガラス、及びセルローズ材料からなる群から選択される基材層を含んでなる多層物品であって、コーティング層が第2の層と連続接触しており、接着結合層が第2の層及び基材層と連続接触しており、多層物品が700ニュートン／メートル以上の90度剥離力を示す、前記物品。

【請求項29】

（i）非置換レゾルシノール、イソフタル酸とテレフタル酸の混合物、及びビスフェノールAから誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートを含んでなるコーティング層、（ii）場合により1種以上の着色剤を含有していてもよいビスフェノールAポリカーボネートを含んでなる第2の層、（iii）無水マレイン酸により変性されたポリスチレンーbーポリ（エチレンーブチレン）ーbーポリスチレンコポリマー、ポリスチレンーbーポリ（スチレンーブタジエン）ーbーポリスチレンコポリマー、及び水素化されたポリスチレンーbーポリ（イソプレン）ーbーポリスチレンコポリマーからなる群から選択される接着結合層、並びに（iv）硬化、一部硬化及び未硬化熱硬化性樹脂からなる群から選択される基材層を含んでなる多層物品。

10

【請求項30】

熱硬化性樹脂が硬化又は少なくとも一部が硬化している、請求項29記載の物品。

【請求項31】

熱硬化性樹脂が未硬化である、請求項29記載の物品。

20

【請求項32】

多層物品が、熱硬化性樹脂基材の硬化後に700ニュートン／メートル以上の90度剥離力を示す、請求項29記載の物品。

【請求項33】

（i）1種以上の1，3－ジヒドロキシベンゼン及び1種以上の芳香族ジカルボン酸から誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートを含んでなるコーティング層、（ii）カーボネート構造単位を含むポリマーを含んでなる第2の層、並びに（iii）1種以上のアルケニル芳香族化合物及び1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有するコポリマーを含んでなる接着結合層を含んでなるフィルムアセンブリ。

【請求項34】

30

（i）非置換レゾルシノール、イソフタル酸とテレフタル酸の混合物、及びビスフェノールAから誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートを含んでなるコーティング層、（ii）場合により1種以上の着色剤を含有していてもよいビスフェノールAポリカーボネートを含んでなる第2の層、並びに（iii）無水マレイン酸により変性されたポリスチレンーbーポリ（エチレンーブチレン）ーbーポリスチレンコポリマー、ポリスチレンーbーポリ（スチレンーブタジエン）ーbーポリスチレンコポリマー、及び水素化されたポリスチレンーbーポリ（イソプレン）ーbーポリスチレンコポリマーからなる群から選択される接着結合層を含んでなるフィルムアセンブリ。

【請求項35】

（i）1種以上の1，3－ジヒドロキシベンゼン及び1種以上の芳香族ジカルボン酸から誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートを含んでなるコーティング層、（ii）カーボネート構造単位を含むポリマーを含んでなる第2の層、（iii）1種以上のアルケニル芳香族化合物及び1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有するコポリマーを含んでなる接着結合層、並びに（iv）基材層を含んでなり、コーティング層が第2の層と連続接触しており、接着結合層が第2の層及び基材層と連続接触している多層物品の製造方法であって、

40

（a）コーティング層と第2の層のアセンブリを製造し、（b）基材層上に設けられた接着結合層に隣接して前記アセンブリを形成する段階を含んでなる、前記方法。

【請求項36】

コーティング層及び第2の層のアセンブリを共押出又は押出コーティングによって形成す

50

る、請求項 35 記載の方法。

【請求項 37】

接着結合層に隣接して前記アセンブリを形成する段階を積層によって実施する、請求項 35 記載の方法。

【請求項 38】

コーティング層が、非置換レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール及びこれらの混合物からなる群から選択される1種以上の1, 3-ジヒドロキシベンゼンを含んでいる、請求項 35 記載の方法。

【請求項 39】

芳香族ジカルボン酸が、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 36 記載の方法。 10

【請求項 40】

芳香族ジカルボン酸がイソフタル酸とテレフタル酸の混合物であり、イソフタル酸から誘導された構造単位とテレフタル酸から誘導された構造単位の比が約 0.25 ~ 4.0 : 1 である、請求項 39 記載の方法。

【請求項 41】

芳香族ジカルボン酸がイソフタル酸とテレフタル酸の混合物であり、イソフタル酸から誘導された構造単位とテレフタル酸から誘導された構造単位の比が約 0.40 ~ 2.5 : 1 である、請求項 39 記載の方法。

【請求項 42】

コポリエステルカーボネートが約 10 ~ 約 99 重量%のアリーレートブロックを含む、請求項 35 記載の方法。 20

【請求項 43】

コポリエステルカーボネートが約 60 ~ 約 98 重量%のアリーレートブロックを含む、請求項 35 記載の方法。

【請求項 44】

コポリエステルカーボネートのカーボネート部分がビスフェノール A から誘導された構造単位を含む、請求項 35 記載の方法。

【請求項 45】

第2の層がビスフェノール A ポリカーボネートからなる、請求項 35 記載の方法。 30

【請求項 46】

第2の層がさらに、染料、顔料、金属フレーク、及びガラスフレークからなる群から選択される1種以上の着色剤を含む、請求項 35 記載の方法。

【請求項 47】

接着結合層コポリマーが、スチレンとブタジエンの両者、及びスチレンとイソプレンの両者からなる群から選択されるモノマーから誘導された構造単位を含む、請求項 35 記載の方法。

【請求項 48】

接着結合層コポリマーが水素化された構造単位を含む、請求項 47 記載の方法。

【請求項 49】

結合層コポリマーがスチレン及びイソプレンから誘導された構造単位を含んでおり、イソプレン結合の約 50 % 以上が 1, 2 又は 3, 4 結合からなる、請求項 47 記載の方法。 40

【請求項 50】

結合層コポリマーがスチレン及びイソプレンから誘導された構造単位を含んでおり、約 10 % より多くて約 30 % 未満の単位がスチレンから誘導されている、請求項 47 記載の方法。

【請求項 51】

接着結合層が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、フマル酸、リンゴ酸、並びにマレイン酸及びフマル酸と一価アルコールのモノエステルからなる群から選択される1種以上の極性官能化剤により変性された1 50

種以上のコポリマーを含んでなる、請求項 3 5 記載の方法。

【請求項 5 2】

結合層が、ポリスチレンーbーポリ（スチレンーブタジエン）ーbーポリスチレン（SーS／BーS）ブロックコポリマー、無水マレイン酸により変性されたポリスチレンーbーポリ（エチレンーブチレン）ーbーポリスチレンブロックコポリマー、水素化されたポリスチレンーbーポリ（イソプレン）ーbーポリスチレン（SーIーS）ブロックコポリマー、SーS／BーSブロックコポリマーとポリカーボネートのブレンド、無水マレイン酸変性ポリスチレンーbーポリ（エチレンーブチレン）ーbーポリスチレンコポリマーとポリカーボネートのブレンド、及び水素化されたSーIーSブロックコポリマーとポリカーボネートのブレンドからなる群から選択される1種以上の構成員を含んでなる、請求項 3 5 記載の方法。 10

【請求項 5 3】

多層物品が700ニュートン／メートル以上の90度剥離力を示す、請求項 3 5 記載の方法。

【請求項 5 4】

多層物品が1750ニュートン／メートル以上の90度剥離力を示す、請求項 5 3 記載の方法。

【請求項 5 5】

基材層が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、金属、セラミック、ガラス、及びセルロース材料からなる群から選択される1種以上の材料からなる、請求項 3 5 記載の方法。 20

【請求項 5 6】

基材層が、硬化、一部硬化及び未硬化熱硬化性樹脂からなる群から選択される、請求項 5 5 記載の方法。

【請求項 5 7】

層の厚さがコーティング層約2～2500ミクロン、第2の層約2～2500ミクロン、及び接着結合層約8～2500ミクロンである、請求項 3 5 記載の方法。

【請求項 5 8】

（i）1種以上の1，3ージヒドロキシベンゼン及び1種以上の芳香族ジカルボン酸から誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートを含んでなるコーティング層、（ii）カーボネート構造単位を含むポリマーを含んでなる第2の層、（iii）1種 30
以上のアルケニル芳香族化合物及び1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有するコポリマーを含んでなる接着結合層、並びに（iv）基材層を含んでなり、コーティング層が第2の層と連続接触しており、接着結合層が第2の層及び基材層と連続接触している多層物品の製造方法であって、

（a）コーティング層、第2の層、及び接着結合層のアセンブリを製造し、（b）基材層に隣接して前記アセンブリを形成する段階を含んでなる前記方法。

【請求項 5 9】

コーティング層、第2の層、及び接着結合層のアセンブリを共押出又は押出コーティングにより形成する、請求項 5 8 記載の方法。

【請求項 6 0】

基材層に隣接して前記アセンブリを形成する段階を積層により実施する、請求項 5 8 記載の方法。 40

【請求項 6 1】

コーティング層が、非置換レゾルシノール、2ーメチルレゾルシノール及びこれらの混合物からなる群から選択される1種以上の1，3ージヒドロキシベンゼンを含んでいる、請求項 5 8 記載の方法。

【請求項 6 2】

芳香族ジカルボン酸が、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンー2，6ージカルボン酸及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 8 記載の方法。

【請求項 6 3】

芳香族ジカルボン酸がイソフタル酸とテレフタル酸の混合物であり、イソフタル酸から誘導された構造単位とテレフタル酸から誘導された構造単位の比が約 0.25～4.0 : 1 である、請求項 62 記載の方法。

【請求項 64】

芳香族ジカルボン酸がイソフタル酸とテレフタル酸の混合物であり、イソフタル酸から誘導された構造単位とテレフタル酸から誘導された構造単位の比が約 0.40～2.5 : 1 である、請求項 62 記載の方法。

【請求項 65】

コポリエステルカーボネートが約 10～約 99 重量 % のアリーレートブロックを含む、請求項 58 記載の方法。

10

【請求項 66】

コポリエステルカーボネートが約 60～約 98 重量 % のアリーレートブロックを含む、請求項 58 記載の方法。

【請求項 67】

コポリエステルカーボネートのカーボネート部分がビスフェノール A から誘導された構造単位を含む、請求項 58 記載の方法。

【請求項 68】

第 2 の層がビスフェノール A ポリカーボネートを含んでなる、請求項 58 記載の方法。

【請求項 69】

第 2 の層がさらに、染料、顔料、金属フレーク、及びガラスフレークからなる群から選択される 1 種以上の着色剤を含む、請求項 58 記載の方法。

20

【請求項 70】

接着結合層コポリマーが、スチレンとブタジエンの両者、及びスチレンとイソプレンの両者からなる群から選択されるモノマーから誘導された構造単位を含んでなる、請求項 58 記載の方法。

【請求項 71】

接着結合層コポリマーが水素化された構造単位を含む、請求項 70 記載の方法。

【請求項 72】

結合層コポリマーがスチレン及びイソプレンから誘導された構造単位を含んでおり、イソプレン結合の約 50 % 以上が 1, 2 又は 3, 4 結合からなる、請求項 70 記載の方法。

30

【請求項 73】

結合層コポリマーがスチレン及びイソプレンから誘導された構造単位を含んでおり、約 10 % より多くて約 30 % 未満の単位がスチレンから誘導されている、請求項 70 記載の方法。

【請求項 74】

接着結合層が、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、フマル酸、リンゴ酸、並びにマレイン酸及びフマル酸と一価アルコールのモノエステルからなる群から選択される 1 種以上の極性官能化剤により変性された 1 種以上のコポリマーを含んでなる、請求項 58 記載の方法。

【請求項 75】

結合層が、ポリスチレンー b ポリ (スチレンーブタジエン) ー b ポリスチレン (SーS/BーS) ブロックコポリマー、無水マレイン酸により変性されたポリスチレンー b ポリ (エチレンーブチレン) ー b ポリスチレンブロックコポリマー、水素化されたポリスチレンー b ポリ (イソプレン) ー b ポリスチレン (SーIーS) ブロックコポリマー、SーS/BーS ブロックコポリマーとポリカーボネートのブレンド、無水マレイン酸変性ポリスチレンー b ポリ (エチレンーブチレン) ー b ポリスチレンコポリマーとポリカーボネートのブレンド、及び水素化された SーIーS ブロックコポリマーとポリカーボネートのブレンドからなる群から選択される 1 種以上の構成員を含んでなる、請求項 58 記載の方法。

40

【請求項 76】

50

多層物品が700ニュートン／メートル以上の90度剥離力を示す、請求項58記載の方法。

【請求項77】

多層物品が1750ニュートン／メートル以上の90度剥離力を示す、請求項76記載の方法。

【請求項78】

基材層が、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、金属、セラミック、ガラス、及びセルロース材料からなる群から選択される1種以上の材料からなる、請求項58記載の方法。

【請求項79】

基材層が、硬化、一部硬化及び未硬化熱硬化性樹脂からなる群から選択される、請求項78記載の方法。 10

【請求項80】

層の厚さが、コーティング層約2～2500ミクロン、第2の層約2～2500ミクロン、及び接着結合層約8～2500ミクロンである、請求項58記載の方法。

【請求項81】

(i) 1種以上の1, 3-ジヒドロキシベンゼン及び1種以上の芳香族ジカルボン酸から誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートを含んでなるコーティング層、(ii) カーボネート構造単位を含むポリマーを含んでなる第2の層、(iii) 1種以上のアルケニル芳香族化合物及び1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有するコポリマーを含んでなる接着結合層、並びに(iv) 未硬化熱硬化性樹脂を含んでなる基材層を含んでなり、コーティング層が第2の層と連続接触しており、接着層が第2の層及び基材層と連続接触している多層物品の製造方法であって、
(a) コーティング層、第2の層、接着層、及び基材を組み合わせ、(b) 熱硬化性材料が硬化する条件下に前記アセンブリを付す段階を含んでなる前記方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐候性多層樹脂物品とその製造に関し、より特定のには、保護性ブロックコポリエステルカーボネートコーティング、カーボネート構造単位を含むポリマーからなる第2の層、基材、及び第2の層と基材の間の1以上の接着結合層を含んでなる多層物品に関する。 30

【背景技術】

【0002】

各種樹脂物品は長期の色不安定性の問題を抱えている。これはポリマー樹脂の黄変を起こし、場合によってはその透明性及び魅力を減じる。また、光沢の損失も望ましくない長期的現象である。

【0003】

ポリマーの黄変は紫外線の作用によって起こることが多く、これがかかる黄変がしばしば「光黄変」といわれる所以である。光黄変を抑制するために数多くの手段が使用され、また提案されて来ている。これらの多くでは、紫外線吸収性化合物(UVA)をポリマー中に混入する。殆どの場合、UVAは低分子量化合物であり、ポリマーの衝撃強さや加熱撓み温度に反映される高温特性のような物理的性質の低下を避けるために比較的レベル、通例1重量%以下で使用しなければならない。かかるレベルは十分な保護を与えるのに不適当なことがある。 40

【0004】

光黄変や光沢の損失から樹脂物品を保護する一つの方法は耐候性の第2のポリマーのコーティングを設けることであり、この用語「耐候性」は本明細書で使用する場合かかる現象に対する抵抗性を意味する。この目的に適切な耐候性ポリマーには、レゾルシノールイソフタレート／テレフタレートコポリアリーレートがある。これは、CohenらのJ. Poly. Sci., Part A-1、第9巻、第3263～3299頁(1971年 50

）、並びにMonsanto Companyの米国特許第3444129号、同第3460961号、同第3492261号及び同第3503779号を始めとする幾つかの関連する米国特許の主題である。同一出願人の国際公開第00/61664号は1, 3-ジヒドロキシベンゼンオルガノジカルボキシレートから誘導された構造単位を含むコーティング層を有する耐候性多層物品に関する。同一出願人の米国特許第6306507号は1以上のコーティング層からなるコーティング層を有する耐候性多層物品に関し、このコーティング層は界面法で製造された、ポリマー連鎖の2以上の構成単位を連結する無水物結合を実質的に含まないレゾルシノールアリーレートポリエステル連鎖構成員を含む熱的に安定なポリマーからなる。

【0005】

10

特開平1-199841号公報は、90モル%以上のポリ（エチレンテレフタレート）を含む基材層と、レゾルシノールとイソフタル酸のポリエステルであって、場合によりテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸又はその他各種の具体的に指定されたジカルボン酸のような他のジカルボン酸から誘導されたコポリエステル単位を含んでいてもよいガスバリア性のコーティング層とを有する物品を開示している。この開示された物品は、本質的に完全に溶融体中で実施される共射出成形を含む一連の操作によって製造することができ、そのため上述した溶液コーティングの欠陥が克服される。しかし、開示されている物品の種類は、共射出成形されたパリソンからその後のブロー成形により製造されるボトルのみである。それより大きい、外部自動車本体部品のような屋外用途向けの物品は開示されていないし、その製造法も示唆されていない上、基材層がポリ（エチレンテレフタレート）

20

【特許文献1】米国特許第3444129号明細書

【特許文献2】米国特許第3460961号明細書

【特許文献3】米国特許第3492261号明細書

【特許文献4】米国特許第3503779号明細書

【特許文献5】国際公開第00/61664号パンフレット

【特許文献6】米国特許第6306507号明細書

【特許文献7】特開平1-199841号公報

【非特許文献1】Cohenら、J. Poly. Sci., Part A-1、第9巻第3263～3299頁（1971年）

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、自動車のような屋外車両及び装置用の本体部品のような多様な目的に使用することができ、各種層間の適当な接着力を示す耐候性多層物品を製造する方法を開発することが相変わらず重要である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、下にある層を風化作用から保護すると共に各種層間の優れた接着力を示すコーティング層を有する多層物品を発見した。本発明は、その実施形態の一つにおいて、（i）1種以上の1, 3-ジヒドロキシベンゼンと1種以上の芳香族ジカルボン酸から誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートからなるコーティング層、（ii）カーボネート構造単位を含むポリマーからなる第2の層、（iii）1種以上のアルケニル芳香族化合物と1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有するコポリマーからなる接着結合層、及び（iv）基材層を含んでなり、コーティング層が第2の層と連続接触しており、接着結合層が第2の層及び基材層と連続接触している多層物品からなる。

40

【0008】

本発明のその他の各種特徴、局面、及び利点は以下の説明及び特許請求の範囲を参照することによりさらに明らかとなろう。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

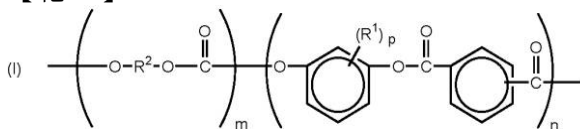
以下の説明及び特許請求の範囲中で多くの用語を使用するが、以下の意味をもつものとして定義される。単数形態は、前後関係から明らかに別の意味を示さない限り、複数形態も含む。「任意」又は「場合により」とは、それに続いて記載されている事象又は状況が起こってもよいし起こらなくてもよいことを意味し、その記載はその事象が起こる場合と起こらない場合を含む。本明細書で使用する場合、用語「層」は用語「フィルム」及び「シート」と同義であり、互換性がある。

【0010】

本発明の多層物品中のコポリエステルカーボネートフィルムは、交互にカーボネートブロックとアリーレートブロックを含む1種以上のブロックコポリエステルカーボネートからなる。かかるブロックコポリエステルカーボネートとしては、式(I)の1,3-ジヒドロキシベンゼン構造単位と芳香族ジカルボン酸構造単位を含むポリマーがある。

【0011】

【化1】



【0012】

式中、各 R^1 は独立してハロゲン又は $C_{1 \sim 12}$ アルキルであり、 p は0～3であり、各 R^2 は独立して二価有機基であり、 m は1以上であり、 n は約4以上である。幾つかの実施形態において n は約10以上であり、他の実施形態においては約20以上、さらに他の実施形態においては約30～150である。幾つかの実施形態において m は約3以上であり、他の実施形態においては約10以上、さらに他の実施形態においては約20～200である。他の実施形態において m は約20～50である。本発明において、「交互のカーボネートブロックとアリーレートブロック」とは、そのコポリエステルカーボネートが1以上のカーボネートブロックと1以上のアリーレートブロックを含むことを意味している。特定の実施形態においてブロックコポリエステルカーボネートは1以上のアリーレートブロックと2以上のカーボネートブロックとを含んでいる。別の特定の実施形態においてブロックコポリエステルカーボネートは1以上のアリーレートブロック（「B」）と2以上のカーボネートブロック（「A」）を有するA-B-A構造からなる。

【0013】

アリーレートブロックは非置換でも置換されていてもよい1,3-ジヒドロキシベンゼン部分からなる構造単位を含有している。アルキル置換基は、存在する場合、直鎖又は枝分かれアルキル基であることが多く、両方の酸素原子に対してオルト位に位置することが最も多いが、他の環位置も考えられる。適切な $C_{1 \sim 12}$ アルキル基としては、限定されることはないが、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ノニル、デシル、及びアリールー置換アルキル、例えばベンジルがある。幾つかの実施形態においてはいずれかのアルキル置換基がメチルである。適切なハロゲン置換基としてはブromo、クロロ、及びフルオロがある。アルキルとハロゲン置換基の混合物を含有する1,3-ジヒドロキシベンゼン部分も適切である。 p の値は一つの実施形態において0～3、別の実施形態において0～2、さらに別の実施形態において0～1であり得る。一つの実施形態において、1,3-ジヒドロキシベンゼン部分は2-メチルレゾルシノールである。多くの実施形態において、1,3-ジヒドロキシベンゼン部分は、 p がゼロである非置換レゾルシノールである。1,3-ジヒドロキシベンゼン部分の混合物、例えば非置換レゾルシノールと2-メチルレゾルシノールの混合物を含有するポリマーも考えられる。

【0014】

アリーレート構造単位中で、前記1,3-ジヒドロキシベンゼン部分は芳香族ジカルボ

ン酸部分に結合しており、この芳香族ジカルボン酸部分はイソフタレート若しくはテレフタレート又はこれらのハロゲン置換誘導体のような単環式部分でも、或いは多環式部分でもよく、多環式部分の具体例としてはビフェニルジカルボキシレート、ジフェニルエーテルジカルボキシレート、ジフェニルスルホンジカルボキシレート、ジフェニルケトンジカルボキシレート、ジフェニルスルフィドジカルボキシレート、又はナフタレンジカルボキシレートがある。幾つかの実施形態において、多環式部分はナフタレン-2, 6-ジカルボキシレート、又は単環式及び／又は多環式芳香族ジカルボキシレートの混合物からなる。多くの実施形態で、芳香族ジカルボン酸部分はイソフタレート及び／又はテレフタレートである。これらの部分のいずれか又は両方が存在し得る。一つの実施形態においては、両方が約0.20～5.0:1の範囲のイソフタレート対テレフタレートのモル比で存在し、別の実施形態においては両方が約0.25～4.0:1の範囲のイソフタレート対テレフタレートのモル比で存在する。イソフタレートとテレフタレートの比が約4.0:1より大きいと、実施形態によっては許容できないレベルの環状オリゴマーが形成されることがある。イソフタレートとテレフタレートの比が約0.25:1未満であると、実施形態によっては許容できないレベルの不溶性ポリマーが形成されることがある。幾つかの実施形態においてイソフタレートとテレフタレートのモル比は約0.40～2.5:1であり、他の実施形態においては約0.67～1.5:1である。

【0015】

様々な実施形態において、コポリエステルカーボネート中のアリーレートブロックセグメントはポリマー連鎖の2以上の構成単位を連結する無水物結合を実質的に含まない。本発明において、無水物結合を実質的に含まないとは、当該コポリエステルカーボネートを約280～290℃の温度に5分間加熱した際にそのコポリエステルカーボネートが示す分子量低下が幾つかの実施形態においては10%未満、他の実施形態においては5%未満であることを意味する。

【0016】

コポリエステルカーボネートのカーボネートブロックで、式(I)の各 R^2 は独立してジヒドロキシ化合物から誘導された有機基である。殆どの場合、このポリマー中の R^2 基の総数の約60%以上が芳香族有機基であり、残りが脂肪族、脂環式、又は芳香族基である。適切な R^2 基としては、m-フェニレン、p-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、4,4'-ビ(3,5-ジメチル)フェニレン、2,2-ビス(4-フェニレン)プロパン、及び(一般的な又は個々の)名称又は式が米国特許第4217438号に開示されているジヒドロキシ置換芳香族炭化水素に対応するもののような類似の基がある。本発明の幾つかの実施形態において、ジヒドロキシ化合物としては、6-ヒドロキシ-1-(4'-ヒドロキシフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般にビスフェノール-Aといわれる)、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-5-ニトロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-3-メトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)エタン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、3,5,3',5'-テトラクロロ-4,4'-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ヒドロキノ、レゾルシノール、 C_{1-3} アルキル置換レゾルシノール、メチルレゾルシノール、

カテコール、1, 4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、4, 4'-オキシジフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 4-ビス(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、3, 3-ビス(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチルフェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、などがある。特定の実施形態において、ジヒドロキシ化合物はビスフェノールAからなる。

10

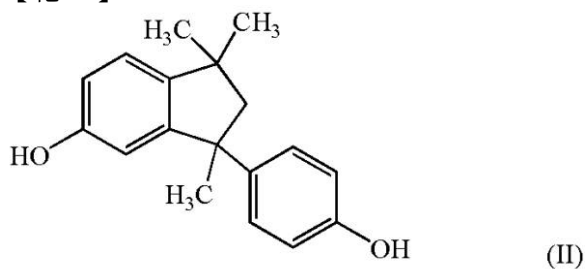
20

【0017】

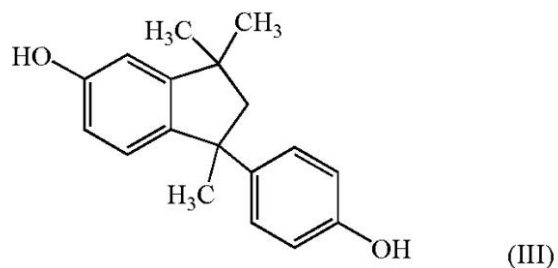
また、適切なジヒドロキシ化合物には、下記式(II)で表される化合物、すなわち3-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 3-トリメチルインダン-5-オール、及び下記式(III)で表される化合物、すなわち1-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン-5-オールのようなインダン構造単位を含有するものもある。

【0018】

【化2】



30



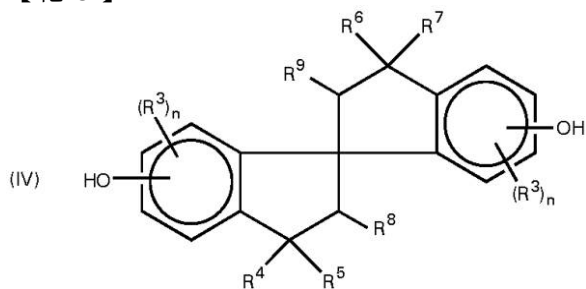
40

【0019】

適切なジヒドロキシ置換芳香族炭化水素の中には、次式(IV)を有する2, 2, 2', 2'-テトラヒドロ-1, 1'-スピロビ[1H-インデン]ジオールが含まれる。

【0020】

【化 3】



10

【0021】

式中、各 R^3 は独立して一価炭化水素基及びハロゲン基から選択され、各 R^4 、 R^5 、 R^6 、及び R^7 は独立して $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、各 R^8 及び R^9 は独立して H 又は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、各 n は独立して 0 ～ 3 の値を有する正の整数から選択される。特定の実施形態において、2, 2, 2', 2'-テトラヒドロ-1, 1'-スピロビ[1H-インデン]-ジオールは 2, 2, 2', 2'-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビ[1H-インデン]-6, 6'-ジオール（「SBI」といわれることがある）である。以上のジヒドロキシ置換芳香族炭化水素のいずれかを 1 種以上含む混合物も使用できる。

20

【0022】

本発明の様々な実施形態において使用する場合、用語「アルキル」とは、炭素原子と水素原子を含有し、場合により炭素と水素に加えて他の原子、例えば周期律表の第 15、16 及び 17 族から選択される原子を含有する線状アルキル、枝分かれアルキル、アラルキル、シクロアルキル、ビスシクロアルキル、トリシクロアルキル及びポリシクロアルキル基を含めて表すことを意図したものである。また、用語「アルキル」はアルコキシド基のアルキル部分も包含する。様々な実施形態において、ノルマル及び枝分かれアルキル基は、1 ～ 約 32 個の炭素原子を含有するものであり、具体的な非限定例として、場合により $C_1 \sim C_{32}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル又はアリールから選択される 1 以上の基により置換されていてもよい $C_1 \sim C_{32}$ アルキル、及び場合により $C_1 \sim C_{32}$ アルキルから選択される 1 以上の基により置換されていてもよい $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキルがある。幾つかの特定の具体例はメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルからなる。シクロアルキル及びビスシクロアルキル基の幾つかの具体的な非限定例としては、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、ビスシクロヘプチル及びアダマンチルがある。様々な実施形態において、アラルキル基は 7 ～ 約 14 個の炭素原子を含有するものであり、限定されることはないが、ベンジル、フェニルブチル、フェニルプロピル、及びフェニルエチルがある。各種の実施形態において、本発明の様々な実施形態で使用するアリール基は 6 ～ 18 個の環炭素原子を含有する置換又は非置換アリール基である。これらのアリール基の幾つかの具体的な非限定例としては、場合により $C_1 \sim C_{32}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{15}$ シクロアルキル又はアリールから選択される 1 以上の基により置換されていてもよい $C_6 \sim C_{15}$ アリールがある。アリール基の幾つかの特定の具体例は置換又は非置換フェニル、ビフェニル、トルイル及びナフチルからなる。ヘテロアリール基は約 3 ～ 約 10 個の環炭素原子を含有するものからなり、限定されることはないが、トリアジニル、ピリミジニル、ピリジニル、フラニル、チアゾリニル及びキノリニルがある。

30

40

【0023】

幾つかの実施形態において各 R^2 は芳香族有機基であり、特定の実施形態においては次式 (V) の基である。

【0024】

50

【化 4】



【0025】

式中、各 A^1 と A^2 は単環式二価アリール基であり、 Y は 1 又は 2 個の炭素原子が A^1 と A^2 を隔てている橋架け基である。式 (V) 中の遊離の原子価結合は通常 A^1 及び A^2 上で Y に対してメタ又はパラ位にある。 R^2 が式 (V) を有する化合物はビスフェノールであり、簡単にするために用語「ビスフェノール」は本明細書中でジヒドロキシ置換芳香族炭化水素を表すのに使用することがある。しかし、ビスフェノールでないこの種の化合物も適当であるものと了解されたい。

10

【0026】

式 (V) で、 A^1 と A^2 は通例非置換フェニレン又はその置換誘導体を表し、(1 以上の) 実例の置換基はアルキル、アルケニル、及びハロゲン (特に臭素) である。多くの実施形態において、 A^1 と A^2 は非置換フェニレン基を表す。 A^1 と A^2 が両方とも p -フェニレンであってもよいが、両方が o -若しくは m -フェニレンであっても、又は一方が o -若しくは m -フェニレンで他方が p -フェニレンであってもよい。

【0027】

橋架け基 Y は、1 又は 2 個の原子が A^1 と A^2 を隔てているものである。特定の実施形態においては、1 個の原子が A^1 と A^2 を隔てている。この種の実例の基は、 $-C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 又は $-SO_2-$ 、メチレン、シクロヘキシルメチレン、2-[2.2.1]-ビシクロヘプチルメチレン、エチレン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、及びアダマンチリデンである。幾つかの実施形態において、かかる基は gem -アルキレン基である。しかし、不飽和の基も含まれる。入手容易性と、本発明の目的に特に適していることから、特定のビスフェノールは、 Y がイソプロピリデンで、 A^1 と A^2 が各々 p -フェニレンである 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (以下ビスフェノール A 又は BPA という) である。

20

【0028】

後述するように未反応の 1,3-ジヒドロキシベンゼン部分が反応混合物中に存在するか否かにより、カーボネートブロック中の R^2 が 1,3-ジヒドロキシベンゼン部分から誘導された基からなることや、又は少なくとも一部が該部分からなることがある。従って、本発明の一つの実施形態において、コポリエステルカーボネートは、ポリアリーレートブロック中の 1 種以上の 1,3-ジヒドロキシベンゼン部分と同じジヒドロキシ化合物から誘導された R^2 基を有するカーボネートブロックを含んでいる。別の実施形態において、コポリエステルカーボネートは、ポリアリーレートブロック中のいかなる 1,3-ジヒドロキシベンゼン部分とも異なるジヒドロキシ化合物から誘導された R^2 基を有するカーボネートブロックを含む。さらに別の実施形態において、コポリエステルカーボネートは、1 種以上がポリアリーレートブロック中の 1,3-ジヒドロキシベンゼン部分と同じであり、1 種以上がそれとは異なるジヒドロキシ化合物から誘導された R^2 基の混合物を含有するカーボネートブロックを含んでいる。ジヒドロキシ化合物から誘導された R^2 基の混合物が存在する場合、ポリアリーレートブロック中に存在するのと同じジヒドロキシ化合物と、ポリアリーレートブロック中に存在するものとは異なるジヒドロキシ化合物とのモル比は通例約 1:999~999:1 である。幾つかの特定の実施形態において、コポリエステルカーボネートは、2 種以上の非置換レゾルシノール、置換レゾルシノール、及びビスフェノール A から誘導された R^2 基の混合物を含有するカーボネートブロックを含んでいる。

30

40

【0029】

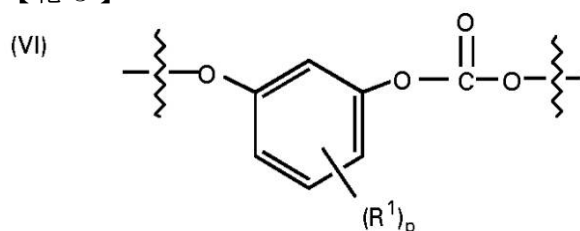
ジブロック、トリブロック、及び多ブロックコポリエステルカーボネートが本発明に包含される。アリーレート連鎖構成員からなるブロックと有機カーボネート連鎖構成員からなるブロックとの間の化学結合は、通例、アリーレート部分のジフェノール残基と有機カ

50

ーボネート部分の $-(C=O)-O-$ 部分との間のカーボネート結合からなるが、エステル及び／又は無水物のような他のタイプの結合も可能である。これらのブロック間の典型的なカーボネート結合を次式 (VI) に示す。

【0030】

【化5】



10

【0031】

式中、 R^1 と p は既に定義した通りである。

一つの実施形態において、コポリエステルカーボネートは、実質的に、アリーレートブロックと有機カーボネートブロックとの間にカーボネート結合を有するジブロックコポリマーからなる。別の実施形態において、コポリエステルカーボネートは、実質的に、アリーレートブロックと有機カーボネート末端ブロックとの間にカーボネート結合を有するトリブロックカーボネートエステルカーボネートコポリマーからなる。アリーレートブロックと有機カーボネートブロックとの間に1以上のカーボネート結合を有するコポリエステルカーボネートは、通例、1以上、しばしば2個のヒドロキシ末端部位を含有する1, 3-ジヒドロキシベンゼンアリーレート含有オリゴマー（以後ヒドロキシ末端終止ポリエステル中間体ということがある）から製造される。

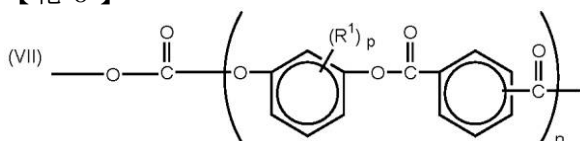
20

【0032】

別の実施形態において、コポリエステルカーボネートは、次式 (VII) に示されるようにカーボネート結合によって連結したアリーレートブロックを含む。

【0033】

【化6】



30

【0034】

式中、 R^1 、 p 、及び n は既に定義した通りであり、アリーレート構造単位は式 (I) について記載した通りである。式 (VII) からなるコポリエステルカーボネートは、ヒドロキシ末端終止ポリエステル中間体とは異なるジヒドロキシ化合物を実質的に存在させないでヒドロキシ末端終止ポリエステル中間体をカーボネート前駆体と反応させて得ることができる。他の実施形態において、コポリエステルカーボネートは、例えば本明細書に記載したような異なる構造単位と異なる構造を有するコポリエステルカーボネートの混合物からなっているもよい。

40

【0035】

本発明で使用するのに適切なコポリエステルカーボネートにおいて、ブロックの分布は、カーボネートブロックに対して目的とする任意の重量割合のアリーレートブロックを有するコポリマーが得られるようなものとして行うことができる。コポリエステルカーボネートは、一つの実施形態において約5～約99重量%のアリーレートブロック、別の実施形態において約20～約98重量%のアリーレートブロック、もう一つ別の実施形態において約40～約98重量%のアリーレートブロック、別の実施形態において約60～約98重量%のアリーレートブロック、もう一つ別の実施形態において約80～約96重量%のアリーレートブロック、さらに別の実施形態において約85～約95重量%のアリーレートブロックを含有する。

50

【0036】

コポリエステルカーボネートフィルムは、限定されることはないが、安定剤、色安定剤、熱安定剤、光安定剤、補助UV遮蔽剤、補助UV吸収剤、難燃剤、ドリップ抑制剤、流動助剤、可塑剤、エステル交換抑制剤、帯電防止剤、離型剤、並びに金属フレーク、ガラスフレーク及びビーズ、セラミック粒子、他のポリマー粒子、染料及び顔料（有機、無機又は有機金属）のような着色剤を始めとして当技術分野で認められている添加剤のような他の成分を含んでいることができる。特定の実施形態において、コポリエステルカーボネートを含む層は実質的に透明である。

【0037】

コーティング層の厚さは、風化作用から、特に、例えば、光沢のような特性の保持により及び着色剤を含む層の色安定性により測定されるように、UV放射線の作用から下にある層を保護するのに充分である。一つの実施形態において、コーティング層の厚さは約2～2500ミクロンの範囲であり、別の実施形態においては約10～250ミクロンの範囲、もう一つ別の実施形態においては約50～175ミクロンの範囲である。

【0038】

所望により、例えば摩耗又は引っ掻きに対する抵抗性を与えるためにコーティング層の上を覆ってオーバーレイヤーを含んでいてもよい。特定の実施形態では、コポリエステルカーボネートを含むコーティング層の上にシリコンオーバーレイヤーを設ける。

【0039】

本発明の多層物品は、カーボネート構造単位を含むポリマーからなる第2の層を含んでいる。一つの実施形態において、第2の層のポリマーは1種以上のホモポリカーボネートからなる。フィルム又はシートに加工処理することができるあらゆるポリカーボネートが適切である。様々な実施形態において、適切なポリカーボネートは、ブロックコポリエステルカーボネートのカーボネートブロックに使用するものとして上記した全てからなる群から選択されるモノマーから誘導された構造単位を有するものからなる。特定の実施形態において、ポリカーボネートフィルムはビスフェノールAホモ又はコポリカーボネートからなる。別の特の実施形態において、ポリカーボネートフィルムはビスフェノールAホモポリカーボネートからなる。他の実施形態において、ポリカーボネートフィルムは、1種以上の第1のポリカーボネートと1種以上の他のポリマー性樹脂とのブレンドからなり、この他の樹脂の例としては、限定されることはないが、構造単位若しくは分子量又はこれら両方のパラメーターの点で前記第1のポリカーボネートと異なる第2のポリカーボネート、又はポリエステル、或いはアクリロニトリルブタジエンスチレンコポリマー若しくはアクリロニトリルースチレンアクリレートコポリマーのような付加ポリマーがある。

【0040】

この第2の層は、限定されることはないが、安定剤、色安定剤、熱安定剤、光安定剤、UV遮蔽剤、UV吸収剤、難燃剤、ドリップ抑制剤、流動助剤、可塑剤、エステル交換抑制剤、帯電防止剤、離型剤、充填材、及び着色剤、例えば金属フレーク、ガラスフレーク及びビーズ、セラミック粒子、他のポリマー粒子、染料及び顔料（有機、無機又は有機金属）を始めとする当技術分野で認められている添加剤のような他の成分を含んでいることができる。特定の実施形態において、第2の層はさらに1種以上の着色剤を含む。別の特の実施形態において、第2の層は、ビスフェノールAポリカーボネートと、染料、顔料、ガラスフレーク、及び金属フレークからなる群から選択される1種以上の着色剤を含む。特定の実施形態において、金属フレークはアルミニウムフレークからなる。別の特の実施形態において、金属フレークは約20～70ミクロンの寸法を有するアルミニウムフレークからなる。着色剤の別の例としては、限定されることはないが、Solvent Yellow 93、Solvent Yellow 163、Solvent Yellow 114/Disperse Yellow 54、Solvent Violet 36、Solvent Violet 13、Solvent Red 195、Solvent Red 179、Solvent Red 135、Solvent O

range 60、Solvent Green 3、Solvent Blue 97、Solvent Blue 104、Solvent Blue 104、Solvent Blue 101、Macrollex Yellow E2R、Disperse Yellow 201、Disperse Red 60、Diarexin Red K、Colorplast Red LB、Pigment Yellow 183、Pigment Yellow 138、Pigment Yellow 110、Pigment Violet 29、Pigment Red 209、Pigment Red 209、Pigment Red 202、Pigment Red 178、Pigment Red 149、Pigment Red 122、Pigment Orange 68、Pigment Green 7、Pigment Green 36、Pigment Blue 60、Pigment Blue 15:4、Pigment Blue 15:3、Pigment Yellow 53、Pigment Yellow 184、Pigment Yellow 119、Pigment White 6、Pigment Red 101、Pigment

【0041】

Green 50、Pigment Green 17、Pigment Brown 24、Pigment Blue 29、Pigment Blue 28、Pigment Black 7、モリブデン酸鉛、クロム酸鉛、硫化セリウム、スルホセレン化カドミウム及び硫化カドミウムがある。具体的な増量及び補強用充填材としては、限定されることはないが、シリカ、シリケート、ゼオライト、二酸化チタン、石粉、ガラス繊維若しくは球、炭素繊維、カーボンブラック、グラファイト、炭酸カルシウム、タルク、雲母、リトポン、酸化亜鉛、ケイ酸ジルコニウム、酸化鉄、珪藻土、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、粉碎石英、カ焼粘土、タルク、カオリン、アスベスト、セルロース、木粉、コルク、綿及び合成繊維、殊にガラス繊維、炭素繊維、及び金属繊維のような補強用充填材がある。

【0042】

この第2の層の厚さは、一つの実施形態において約2～2500ミクロンの範囲、別の実施形態においては約10～1000ミクロンの範囲、もう一つ別の実施形態においては約50～600ミクロンの範囲である。場合により、コポリエステルカーボネートを含むコーティング層とカーボネート構造単位を含む第2の層との間に接着結合層が存在していてもよい。様々な実施形態において、この任意の接着結合層は、カーボネート構造単位を含むポリマーからなる表面又は層に対する接着を提供することが当技術分野で公知のものからなる。幾つかの実施形態においてこの任意の接着結合層は透明であり、他の実施形態においては任意の接着結合層が第2の層と同じ色をもっている。

【0043】

様々な実施形態において、1種以上のアルケニル芳香族化合物と1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有し、本発明の多層物品の接着結合層に使用するのに適切なコポリマーは、カーボネート構造単位を含むポリマーからなる表面又は層に対する接着を提供することが当技術分野で公知のものからなる。特定の実施形態において、アルケニル芳香族化合物は、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-tert-ブチルスチレン、3-tert-ブチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、芳香環上に1～5個のハロゲン置換基を有するスチレン、など、及びこれらの組合せからなる。共役ジエンはブタジエン、イソプレンなどからなる。このコポリマー、特にコポリマーのジエンから誘導された構造単位は水素化されていてもいなくてもよい。適切なコポリマーには、線状、星型、ジブロック、トリブロック又はラジアル構造を有するものが包含され得る。アルケニル芳香族化合物と共役ジエンを含むコポリマーは、ランダムコポリマー、一部ランダムコポリマー又はブロックコポリマー、例えば、限定されることはないが、A-B、A-B-A又はA-B-A-Bブロックコポリマーでよく、ここで「A」及び「B」はそれぞれアルケニル芳香族化合物及び共役ジエンブロックを表す。幾つかの特定の実施形態において、適切なコポリマーはスチレンと1種以上の共役

ジエンから誘導された構造単位を含んでおり、その具体例としては、限定されることはないが、ポリスチレンーbーポリ（ブタジエン）コポリマー（S B）、ポリスチレンーbーポリ（イソプレン）ーbーポリスチレンコポリマー（S I S）、ポリスチレンーbーポリ（ブタジエン）ーbーポリスチレンコポリマー（S B S）、ポリスチレンーbーポリ（エチレンープロピレン）ーbーポリスチレンコポリマー（S E P S）、ポリスチレンーbーポリ（エチレンーブチレン）ーbーポリスチレンコポリマー（S E B S）、及びポリスチレンーbーポリ（エチレンーエチレン／プロピレン）ーbーポリスチレンコポリマー（S E E P S）がある。適切なコポリマーは通例、スチレンのようなアルケニル芳香族化合物から誘導された構造単位を約10～80重量%又は12～70重量%又は12～65重量%含んでいる。特定の実施形態において、接着結合層として適切なコポリマーは、統計的 S/B 配列を含有し、かつスチレンから誘導された構造単位を約65重量%まで含有するエラストマー性のポリスチレンーbーポリ（スチレンーブタジエン）ーbーポリスチレンコポリマー（S-S/B-S）ブロックコポリマーからなる。S-S/B-S ブロックコポリマーの具体例として、B A S F C o r p o r a t i o n から入手可能な S T Y R O F L E X がある。特定の実施形態において、適切な S-S/B-S ブロックコポリマーはブロック長比が15：70：15であり、ここで S/B 中央ブロックはスチレンとブタジエンの統計的又はランダムコポリマーである。別の特定の実施形態において、適切な結合層は、ポリカーボネートと、1種以上のアルケニル芳香族化合物及び1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を含む1種以上のコポリマーとのブレンドからなる。さらに別の特定の実施形態において、適切な結合層は S-S/B-S ブロックコポリマーとビスフェノール A ポリカーボネートとのブレンドからなる。

10

20

【0044】

もう一つ別の特定の実施形態において、結合層として適切なコポリマーは、エラストマー性のポリスチレンーbーポリ（イソプレン）ーbーポリスチレン（S-I-S）又は水素化された S-I-S（h S-I-S）ブロックコポリマーからなり、ここでイソプレン結合は主として1，2又は3，4結合である。かかるコポリマーの具体例は K u r a r a y C o から得られる H Y B R A R からなる。H Y B R A R は、ポリスチレン末端ブロックと、場合により水素化されていてもよいビニル結合したポリイソプレンに富む中央ブロックとからなるブロックコポリマーである。好ましい実施形態において、H Y B R A R 中のポリイソプレン単位を含むブロックは水素化されている。H Y B R A R の中央ブロックはポリプロピレンのようなポリオレフィンと混和性である。通常、S-I-S 及び h S-I-S コポリマーのイソプレン結合の約50%以上が1，2又は3，4結合であり、残りのイソプレン結合が1，4結合である。幾つかの特定の実施形態においては、S-I-S 又は h S-I-S コポリマーのイソプレン結合の約55%又は約70%が1，2又は3，4結合である。好ましい S-I-S 又は h S-I-S コポリマーはスチレンから誘導された単位を約10%より多く約30%未満含み、残りがイソプレンから誘導された構造単位からなる。特に好ましい S-I-S 又は h S-I-S コポリマーはスチレンから誘導された単位を約20%有しており、残りがイソプレンから誘導された構造単位からなる。別の特定の実施形態において、適切な結合層は S-S/B-S 又は S-B-S ブロックコポリマーと S-I-S 又は h S-I-S コポリマーとのブレンドからなる。

30

40

【0045】

他の実施形態において、1種以上のアルケニル芳香族化合物と1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有する適切なコポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、フマル酸、リンゴ酸並びにマレイン酸及びフマル酸と一価アルコールとのモノエステルからなる群から選択される1種以上の極性官能化剤で化学的に変性されているものからなる。幾つかの実施形態において、適切なコポリマーは無水マレイン酸で変性されているものである。特定の実施形態において、適切なコポリマーは、無水マレイン酸がグラフトしている S-E-B-S 型ブロックコポリマーである。適切な結合層は通例、D S C で測定したガラス転移温度が約10℃未満、又は約0℃未満、又は約マイナス15℃未満、又は約マイナス20℃未満、又は約マイナ

50

ス 30℃未満である。本発明における適切な結合層には、ブタジエンのエラストマー性ベースポリマー上にグラフトした熱可塑性の非エラストマー性スチレン-アクリロニトリルコポリマー側鎖を有するアクリロニトリル-ブタジエンスチレン (ABS) 材料は含まれない。

【0046】

様々な実施形態において、接着結合層の厚さは、約 8～約 2500 ミクロンの範囲、他の実施形態においては約 25～約 2000 ミクロンの範囲、他の実施形態においては約 50～約 1500 ミクロンの範囲、別の実施形態においては約 100～約 1300 ミクロンの範囲、さらに他の実施形態においては約 500～約 1300 ミクロンの範囲でよい。その他の幾つかの実施形態において、接着結合層の厚さは、約 10～約 650 ミクロンの範囲、他の実施形態においては約 10～約 400 ミクロンの範囲、さらに他の実施形態においては約 10～約 260 ミクロンの範囲でよい。幾つかの実施形態において、適切な接着結合層はフィルム又はシートの形態でよく、これは様々な実施形態において光学的に澄んだ又は透明であることができる。

【0047】

キャップ層又はコーティング層とその下にある基材の熱膨張係数 (CTE) が一致していないと非常に大きい熱応力が誘発され最終多層物品に層間剥離を起こす可能性があることは周知である。様々な実施形態において、接着結合層は、熱膨張係数 (CTE) が異なる第 2 の層と基材層を有する、例えば、低い CTE の基材上に高い CTE の第 2 の層を有する多層物品に使用するように調製することができる。様々な実施形態において、接着結合層は、室温におけるモジュラスが一つの実施形態では約 10^5 ～約 10^9 パスカルの範囲であり、別の実施形態では約 10^6 ～ 10^8 パスカルの範囲である。

【0048】

本発明の物品中の基材層の材料は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、金属、セラミック、ガラス、及びセルローズ材料からなる群から選択される 1 種以上の材料からなり得る。基材を含む多層物品が最終の所望の形態に加工処理することができるのであれば、基材層の厚さに特に制限はない。特定の実施形態において、基材層の材料は、付加又は縮合のいずれで製造されたものであってもよい 1 種以上の熱可塑性ポリマーとすることができる。熱可塑性ポリマーとしては、限定されることはないが、ポリカーボネート、特に芳香族ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアリーレンエーテル、ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリアリーレンエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリアミド、ポリエステル、液晶ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミド、及びポリエステルカーボネート (本明細書で定義したコーティング層に用いる以外のもの) がある。幾つかの実施形態においては、ポリカーボネート及びポリエステルが好ましい。基材層はさらに、限定されることはないが着色剤、顔料、染料、衝撃改良剤、安定剤、色安定剤、熱安定剤、光安定剤、UV 遮蔽剤、UV 吸収剤、難燃剤、ドリップ抑制剤、充填材、流動助剤、可塑剤、エステル交換抑制剤、帯電防止剤、及び離型剤を始めとして当技術分野で認められている添加剤を含有していてもよい。

【0049】

適切な基材ポリカーボネート (以下「PC」ということがある) は、ブロックコポリエステルカーボネートのカーボネートブロックに使用するものとして上記したものからなる群から選択されるモノマーから誘導された構造単位を有するものからなる。幾つかの実施形態において、ポリカーボネートはビスフェノール A のホモ-及びコポリカーボネートである。他の実施形態において、適切なポリカーボネートは、コポリエステルカーボネートコーティング層と接触するポリカーボネート層とは異なるものである。様々な実施形態において、基材ポリカーボネートの重量平均分子量は約 5000～約 100000 の範囲であり、他の実施形態において基材ポリカーボネートの重量平均分子量は約 25000～約 65000 の範囲である。

【0050】

また、ポリカーボネート基材はコポリエステルカーボネート（本明細書で定義したコーティング層に用いるコポリエステルカーボネート以外のもの）であってもよい。かかるコポリマーは通例、有機カーボネート単位に加えてイソフタレート及び／又はテレフタレートのようなエステル単位を含んでいる。様々な実施形態において、本発明で基材として使用できるコポリエステルカーボネートとそれらの製造方法は、例えば、米国特許第3030331号、同第3169121号、同第3207814号、同第4194038号、同第4156069号、同第4238596号、同第4238597号、同第4487896号、及び同第4506065号に開示されている。

【0051】

ポリエステル基材としては、限定されることはないが、ポリ（アルキレンジカルボキシレート）、殊にポリ（エチレンテレフタレート）（以下「PET」ということがある）、ポリ（1,4-ブチレンテレフタレート）（以下「PBT」ということがある）、ポリ（トリメチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ（ブチレンナフタレート）、ポリ（シクロヘキサンジメタノールテレフタレート）、ポリ（シクロヘキサンジメタノール-コ-エチレンテレフタレート）、及びポリ（1,4-シクロヘキサンジメチル-1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート）がある。ポリアリーレートも包含され、その具体例としてはビスフェノールA、テレフタル酸、及びイソフタル酸から誘導された構造単位を含むものがある。

【0052】

適切な付加ポリマー基材としては、ホモ-及びコポリマー性脂肪族オレフィン並びに官能化されたオレフィンポリマー（すなわち、脂肪族オレフィン若しくは官能化されたオレフィン又は両者から誘導された構造単位を含むホモポリマー及びコポリマー）並びにそれらのアロイ又はブレンドがある。具体例としては、限定されることはないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、熱可塑性ポリオレフィン（TPO）、エチレン-プロピレンコポリマー、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（塩化ビニル-コ-塩化ビニリデン）、ポリ（フッ化ビニル）、ポリ（フッ化ビニリデン）、ポリ（酢酸ビニル）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（ビニルブチラル）、ポリ（アクリロニトリル）、（メタ）アクリルアミド又はポリ（メタクリル酸メチル）（PMMA）のようなアルキル（メタ）アクリレートのようなアクリルポリマー、並びにシンジオタクチックポリスチレンを始めとするポリスチレンのようなアルケニル芳香族化合物のポリマーがある。幾つかの実施形態において、付加ポリマー基材はポリスチレン、殊にいわゆるアクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）及びアクリロニトリル-スチレン-アクリレート（ASA）材料であり、これらはそれぞれブタジエン及びアルキルアクリレートのエラストマー性のベースポリマー上にグラフトした熱可塑性の非エラストマー性スチレン-アクリロニトリルコポリマー側鎖を含有している。

【0053】

以上のポリマーのブレンドもまた基材として使用できる。典型的なブレンドとしては、限定されることはないが、PC/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PC/PET、PC/ポリエーテルイミド、PC/ポリスルホン、ポリエステル/ポリエーテルイミド、PMMA/アクリルゴム、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル-ポリプロピレン、ポリフェニレンエーテル-ポリアミド又はポリフェニレンエーテル-ポリエステルからなるものがある。基材層は他の熱可塑性ポリマーを含んでいてもよいが、上記ポリカーボネート及び／又は付加ポリマーがその主要部を構成することが多い。

【0054】

また、本発明の多層物品中の基材層は1種以上の硬化、未硬化又は少なくとも一部が硬化した熱硬化性樹脂を含んでいてもよく、本明細書において用語「熱硬化性樹脂」を使用するときはこれらの選択肢のいずれかを指す。適切な熱硬化性樹脂基材としては、限定されることはないが、エポキシ、シアネートエステル、不飽和ポリエステル、ジアリルフタ

10

20

30

40

50

レート、アクリル、アルキド、フェノールホルムアルデヒド、ノボラック、レゾール、ビスマレイミド、PMR樹脂、メラミンホルムアルデヒド、尿素ホルムアルデヒド、ベンゾシクロブタン、ヒドロキシメチルフラン、及びイソシアネートから誘導されたものがある。本発明の一つの実施形態において、熱硬化性樹脂基材はRIM材料からなる。本発明の別の実施形態において、熱硬化性樹脂基材はさらに、限定されることはないが、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルイミド、又はポリエステルのような1種以上の熱可塑性ポリマーを含んでいる。この熱可塑性ポリマーは通例、熱硬化性材料の硬化前に熱硬化性材料モノマー混合物と混合する。特定の実施形態において、本発明の基材は、アクリルエステルから誘導されポリフェニレンエーテルを含有する熱硬化性樹脂を含んでいる。別の特定の実施形態において、本発明の熱硬化性樹脂基材は、場合により限定されることはないがポリフェニレンエーテルのような1種以上の熱可塑性樹脂を含有していてもよい、ビニルモノマーを含有する熱硬化性樹脂、具体例としてはスチレンモノマーを含有する熱硬化性樹脂からなる。

10

20

30

40

50

【0055】

本発明の一つの実施形態において、熱可塑性又は熱硬化性基材層はさらに1種以上の充填材及び／又は着色剤を含有する。具体的な増量用及び補強用充填材、並びに着色剤としては、シリカ、シリケート、ゼオライト、二酸化チタン、石粉、ガラス繊維又は球、炭素繊維、カーボンブラック、グラファイト、炭酸カルシウム、タルク、雲母、リトポン、酸化亜鉛、ケイ酸ジルコニウム、酸化鉄、珪藻土、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、粉碎石英、カ焼粘土、タルク、カオリン、アスベスト、セルロース、木粉、コルク、綿及び合成繊維繊維、殊にガラス繊維、炭素繊維、及び金属繊維のような補強用充填材、並びに金属フレーク、ガラスフレーク及びビーズ、セラミック粒子、他のポリマー粒子、染料及び顔料（有機、無機又は有機金属）のような着色剤がある。別の実施形態において、本発明はシートモールディングコンパウンド（SMC）のような充填材含有熱硬化性基材層を含む多層物品を包含する。

【0056】

また、基材層は、限定されることはないが、木材、紙、ボール紙、ファイバーボード、パーティクルボード、合板、工作用紙、Kraft紙、硝酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、及び類似のセルロース含有材料を始めとする1種以上のセルロース材料からなっている。本発明はまた、1種以上のセルロース材料と、1種以上の熱硬化性樹脂（特に接着性熱硬化性樹脂）、又は1種以上の熱可塑性ポリマー（特にPET又はポリカーボネートのようなリサイクル熱可塑性ポリマー）、又は1種以上の熱硬化性樹脂及び1種以上の熱可塑性ポリマーの混合物とのブレンドを包含する。

【0057】

本発明に包含される多層物品にはまた、1以上のガラス層を含むものもある。通例ガラス層は基材層であるが、ガラス層と基材層の間に挟まれたコポリエステルカーボネートコーティング層を含む多層物品も考えられる。コーティング層とガラス層の性質に応じて、1以上の接着結合層をガラス層とコポリエステルカーボネートコーティング層との間に使用することができ、有益であろう。この接着結合層は透明、不透明又は半透明でよい。幾つかの実施形態で、かかる中間層は事実上光学的に透明であり、一般に透過率が約60%より高く、曇り値が約3%未満で、好ましくない色をもたないのが好ましい。

【0058】

UV光に暴露された金属物品は変色及びその他の有害な現象を呈することがある。別の実施形態において、本発明は1以上の金属層を基材層として含む多層物品を包含する。代表的な金属基材としては、黄銅、アルミニウム、マグネシウム、クロム、鉄、鋼、銅、その他の金属若しくは合金からなるもの、又はこれらを含有する物品があり、これらはUV光その他の風化現象からの保護を必要とすることがある。

【0059】

金属を自動車用本体パネルのような用途に使用するためには、金属表面を清浄化するため、例えば化学変換コーティングからなる不活性表面を提供することにより接着を改良す

るため、及び／又は腐食の拡散を防止するために、金属表面の前処理が必要なことがある。金属基材の表面処理法は当技術分野で公知であり、多くの文献、例えば「Automotive

【0060】

Paints and Coatings」、G. Fetti s 編、VCH Publishers 刊、1995年に記載されている。幾つかの実施形態において、前処理は、1) 清浄化(錆落とし、脱脂、濯ぎ)、2) 化学変換コーティング、及び、3) 電着(通常eーコーティングといわれる)を始めとする幾つかの段階で行われる。

【0061】

別の実施形態において、本発明は、本明細書に記載した層構成要素を含む多層物品の製造方法を提供する。幾つかの実施形態においては、ブロックコポリエステルカーボネートからなるコーティング層とカーボネート構造単位を含むポリマーからなる第2の層を、2以上の層からなるコポリエステルカーボネート／カーボネートを含むポリマーアセンブリに形成する。かかるアセンブリは公知の方法で作成することができ、その具体例としては2種類の材料のフィルム又はシートの共押出がある。他の実施形態において、かかるアセンブリは積層、又は溶媒若しくは融解塗装、又は押出コーティングによって作成することができる。特定の実施形態において、コーティング層を第2の層に付けるのは溶融体中で行う。適切な方法としては、コーティング層の別個のシートを製造した後に第2の層に付ける方法、及び両方の層を同時に製造する方法がある。具体的な方法として、成形、圧縮成形、熱成形、共射出成形、共押出、押出コーティング、オーバーモールドイング、マルチショット射出成形、シート成形、並びにコーティング層材料のフィルムを第2の層の表面上に配置した後、通例射出成形装置内で、例えば絵付け成形で2つの層を接着する方法を使用することができる。これらの操作は当技術分野で認められている条件下で行うことができる。

【0062】

コーティング層と第2の層からなるアセンブリはこれらの層の合わせた厚さからなり得る。かかるアセンブリの厚さは、幾つかの実施形態において約10～約2500ミクロンの範囲、他の実施形態において約10～約1000ミクロンの範囲、別の実施形態においては約10～約500ミクロンの範囲、さらに他の実施形態においては約10～約250ミクロンの範囲である。

【0063】

本発明の幾つかの実施形態において、コポリエステルカーボネート／カーボネート含有ポリマーアセンブリは、公知の方法、例えば圧縮成形のように熱と圧力を用いるか又は真空成形や油圧成形のような他の成形技術を用いる積層によって、基材層上の接着結合層に隣接して形成することができる。或いは、第2の層とコーティング層のアセンブリの形成の前又は後に、当技術分野で公知の手段によって、接着結合層を前記第2の層の1以上の面に付け、その後その合わせた層を基材に隣接して形成又は接合してもよい。また、接着結合層を含む基材層に隣接して前記第2の層を形成した後、その第2の層に隣接してコーティング層を形成することができる。既にフィルムの形態にある接着結合層の場合、この接着結合層は、コポリエステルカーボネート／カーボネート含有ポリマーアセンブリを製造する(共押出のような)工程の後か又はその工程中に前記アセンブリに隣接して形成することができ、フィルムアセンブリの一体部品となり、これは記載したような工程を用いて、例えば熱と圧力のような手段を用いることにより基材に隣接して直接形成することができる。或いは、この第2の層を接着フィルムに隣接して、例えばこれらの層と一緒に直接共押出することによって形成した後、積層のような公知の方法を用いてコポリエステルカーボネートコーティング層を有するアセンブリを形成することができる。場合により、コポリエステルカーボネート／カーボネート含有ポリマーアセンブリは、モールド成形の前に物品に近似した形状に熱成形することができる。様々な実施形態において、一つの層を別の層に隣接して形成する段階は積層のような公知の手段によって行うことができる。

【0064】

基材が熱硬化性樹脂である場合、接着結合層は、前記熱硬化性材料が硬化する前、又は前記熱硬化性材料が硬化した後、又は前記熱硬化性材料の少なくとも一部が硬化したときに前記基材に付けることができる。接着結合層は、一体形態で、例えばフィルムとして、又は接着結合層を前記第2の層に隣接して形成した後、又は前記コーティング層と組み合わせられた前記第2の層に隣接して接着結合層を形成した後に、前記熱硬化性基材に付けることができる。

【0065】

一つの特定の実施形態において、(i) 1種以上の1, 3-ジヒドロキシベンゼンと1種以上の芳香族ジカルボン酸から誘導された構造単位を含むブロックコポリエステルカーボネートからなるコーティング層、(ii) カーボネート構造単位を含むポリマーからなる第2の層、(iii) 1種以上のアルケニル芳香族化合物と1種以上の共役ジエンから誘導された構造単位を有するコポリマーからなる接着結合層、及び(iv) 未硬化熱硬化性樹脂からなる基材層を含んでなり、コーティング層が第2の層と連続接触しており、接着層が第2の層及び基材層と連続接触している多層物品は、(a) 何らかの公知の方法によりコーティング層、第2の層、接着層、及び基材を組み合わせアセンブリとし、(b) このアセンブリを、何らかの公知の方法により熱硬化性材料が硬化する条件に供する段階を含んでなる方法によって製造することができる。幾つかの実施形態において、熱硬化性材料が硬化し得る条件には、アセンブリを加熱することが含まれる。他の実施形態において、多層物品は熱硬化性樹脂基材が硬化した後に700ニュートン/メートル以上の90度剥離力を示す。

10

20

【0066】

コーティング層、第2の層、及び接着結合層からなる構造体を溶融体中で基材層に付けることも本発明の範囲内である。これは公知の方法によって行うことができ、例えば一つの実施形態においては、コーティング層、第2の層、及び接着結合層からなる構造体を射出金型に入れ、その後ろに基材を射出する。この方法により、絵付け成形などが可能である。一つの実施形態においては基材層の両面に他の層を設けることができるが、別の実施形態においては基材層の一面のみに設ける。

【0067】

本発明の各種層構成要素を含む多層物品は、通例、改良された初期光沢、改良された初期色、紫外線に対する改良された抵抗性、並びに光沢の維持、改良された衝撃強さ、及び最終用途で遭遇する有機溶媒に対する耐性のような特性により立証される耐候性に加えて、基材層の通常の有益な性質によって特徴付けられる。コーティング層/基材の組合せのような要因に応じて、多層物品はリサイクル能を有していることができ、そのため本発明の物品をさらに生産する際の基材として粉碎再生材料を使用することが可能になる。本発明の多層物品は、層間のCTEの不一致により誘発される内部熱応力が低いことが多い。また、これらの多層物品は優れた環境安定性、例えば熱及び加水分解安定性も有し得る。

30

【0068】

本発明の各種層構成要素を含んで作成することができる多層物品としては、OVAD用途向けの物品、航空機、自動車、トラック、軍用車両（例えば、自動車、航空機、及び水上車両）、スクーター、及びオートバイ向けの外装及び内装用部品、例えばパネル、クォーターパネル、ロッカーパネル、垂直パネル、水平パネル、トリム、フェンダー、ドア、デッキリッド、トランクリッド、フード、ボンネット、屋根、バンパー、フェイスア、グリル、ミラーハウジング、ピラーアップリケ、クラディング、ボディーサイドモールディング、ホイールカバー、ホイールキャップ、ドアハンドル、スポイラー、窓枠、ヘッドランプベゼル、ヘッドランプ、テールランプ、テールランプハウジング、テールランプベゼル、ナンバープレートエンクロージャ、ルーフラック、及びステップ、屋外車両及び装置用のエンクロージャ、ハウジング、パネル、及び部品、電気及び通信装置用エンクロージャ、屋外用家具、航空機部品、船及び海洋設備、例えばトリム、エンクロージャ、及びハウジング、船外モーターハウジング、水深測定器ハウジング、水上バイク、ジェットスキー、プール、温泉、温水浴槽、階段、階段カバー、建築及び建造用途、例えばグレイ

40

50

ジグ、屋根、窓、床、装飾用窓取付具及び処置、写真、絵画、ポスター、及び同様な標示項目用の処理済みガラスカバー、光学用レンズ、眼科用レンズ、矯正用眼科レンズ、植え込み型眼科用レンズ、壁板、及びドア、カウンター甲板、保護性された地図、屋外及び屋内標示、現金自動預入支払機（ＡＴＭ）用のエンクロージャ、ハウジング、パネル、及び部品、芝地及び庭園トラクター、芝刈り機、及び工具用のエンクロージャ、ハウジング、パネル、及び部品、例えば芝地及び庭園用工具、窓及びドアトリム、スポーツ設備及び玩具、スノーモービル用エンクロージャ、ハウジング、パネル、及び部品、レクリエーション用パネル及び部品、運動場設備、靴紐、プラスチック木材合成品、ゴルフコースマーカー、ユーティリティピットカバー、コンピューターハウジング、デスクトップコンピューターハウジング、ポータブルコンピューターハウジング、ラップトップコンピューターハウジング、パームヘルドコンピューターハウジング、モニターハウジング、プリンターハウジング、キーボード、ＦＡＸ機械ハウジング、複写機ハウジング、電話機ハウジング、電話機ベゼル、携帯電話ハウジング、ラジオ発信器ハウジング、ラジオ受信器ハウジング、照明設備、照明器具、ネットワークインターフェース装置ハウジング、変圧器ハウジング、エアコンディショナーハウジング、公共輸送機関用のクラディング又は座席、列車、地下鉄、又はバス用のクラディング又は座席、計器ハウジング、アンテナハウジング、衛星受信アンテナ用クラディング、コーテッドヘルメット及び個人保護用設備、コーテッド合成又は天然繊維製品、コーテッド写真用フィルム及び写真用印刷、コーテッド塗装物品、コーテッド染色物品、コーテッド蛍光物品、コーテッド発泡物品、及び同様な用途がある。本発明はさらに、限定されることはないが、成形、絵付け成形、塗装オープン内でのベーキング、積層、及び／又は熱成形のような前記物品に対する追加の製造操作を包含する。

【００６９】

当業者は、本明細書の記載に基づいて、さらに苦勞することなく本発明を最大限に利用することができると考えられる。以下の実施例は、本発明を実施する上での追加の指針を当業者に提供するために示すものである。これらの実施例は本出願の教示に至った研究の単なる代表例である。従って、これらの実施例は特許請求の範囲に記載の本発明をいかなる意味でも限定するものではない。

【実施例】

【００７０】

以下の実施例で、コポリエステルカーボネートポリカーボネートフィルムアセンブリはコポリエステルカーボネートフィルムの層とポリカーボネートフィルムの層とからなっていた。コポリエステルカーボネートフィルムは、非置換レゾルシノール、イソフタル酸、及びテレフタル酸から誘導されたアリーレート構造単位と、ビスフェノールＡから誘導されたカーボネート構造単位とを有するコポリエステルカーボネートからなっていた。ポリカーボネートフィルムはビスフェノールＡポリカーボネートからなっていた。略号「ＳＭＣ」はシートモールディングコンパウンドを意味する。ＮＯＲＹＬ ＰＸはポリフェニレンエーテルとポリスチレンのブレンドであり、General Electric Plasticsから取得した。ＮＯＲＹＬ ＰＰＸはポリフェニレンエーテルとポリプロピレンのブレンドであり、General Electric Plasticsから取得した。ＣＹＣＯＬＡＣはGeneral Electric Plasticsから取得したアクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）樹脂であった。ＣＹＣＯＬＯＹはGeneral Electric Plasticsから取得したビスフェノールＡポリカーボネートとアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂のブレンドであった。ＧＥＬＯＹはGeneral Electric Plasticsから取得したアクリロニトリルスチレンアクリレート（ＡＳＡ）樹脂であった。ＧＴＸはGeneral Electric Plasticsから取得したポリフェニレンエーテルとポリアミドの商品ブレンドであった。ＶＡＬＯＸはGeneral Electric Plasticsから取得したポリ（ブチレンテレフタレート）であった。

【００７１】

略号「TSN」は、General Electric Plasticsから取得した材料である熱硬化性NORYLを意味する。TSNは主要量のポリフェニレンエーテル及び少量のビニルモノマー組成物、並びに各種量の充填材、添加剤、及び硬化剤からなっていた。ポリフェニレンエーテルは好ましくはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(PPE)又はポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン-コ-2,3,6-トリメチル-1,4-フェニレンエーテル)であった。ここで、5%より多く、より好ましくは50%より多く、最も好ましくは90%より多くのポリフェニレンエーテルのヒドロキシル基が封鎖されていた。この封鎖基は、アクリル、メタクリル又はアリル官能性、好ましくはメタクリル官能性を含有し得る。ポリフェニレンエーテルは、例えば、内部繰返し単位と、ハロゲン化アルケニル又はハロゲン化アルケノイル又は不飽和カルボン酸無水物、例えば臭化アリル、メタクリル酸ハロゲン化物、又はメタクリル酸無水物との反応によって生成した内部オレフィン性基を含有し得る。かかる反応はアミン又はアルキルリチウム試薬のような塩基性試薬の存在下又は不在下で起こり得る。ビニルモノマー組成物は、スチレン系、アクリル系及びアリル系モノマーからなる群から選択される1種以上のモノマー、好ましくは2種以上のこれらのモノマーのブレンド、より好ましくはスチレン系及びアクリル系モノマーのブレンド、最も好ましくはスチレンと多官能性アクリレートのブレンドからなっていた。TSNは0.5~95%、好ましくは5~60%、最も好ましくは10~50重量%のポリフェニレンエーテルを含有し得る。また、TSNは95~0.5重量%のビニルモノマー組成物を含有し得る。かかる組成物はさらに、他の開始剤、着色剤、充填材(いずれもポリマー性、有機又は無機)、離型剤のような添加剤、低収縮剤、などを含有していてもよい。炭酸カルシウムのような無機充填材はTSN組成物を基準にして0~250重量部のレベルで含まれることが多い。熱硬化性NORYL組成物中に可能な各種の組合せがさらに米国特許第6617398号に記載されている。

【0072】

試料を幅2.54センチメートル(cm)の細片に切断し、Instron試験装置(Model 4505)を用い、クロスヘッド分離速度を2.54cm/分として90度剥離試験により接着剤の剥離抵抗性を試験した。この接着試験法は当業者には周知であり、概略が米国特許第3965057号のような文献に記載されている。この試験法の試験装置は、試験片の切断してない長さ全体に沿って一定の90度の角度で試験片を剥離することができる一連の可動ローラー又はサポートからなっていた。この装置は、2つの側部サポートとベースプレートに幾何学的に固定された一連の5つの1.27cmローラーからなっていた。2つの下側ローラーは調節可能であり、そのためこの装置はいろいろな厚さの試験片を受け入れることができた。適切な頂部クランプを用いてプラスチック層を固定した。試験片は長さ15.2cm、幅2.54cmであった。試験片の一部分は結合しないようにした。各接着試料に対して3個以上の試験片を試験した。実際の試験手順では、剥離されたプラスチック層が試験中試験片と90度の角度をなすような位置で取付具を試験機の可動ヘッドに固定した。試験片を取付具内に配置し、遊離の面を確実に固定した。次に、クランプを試験機の頂部ヘッドにピン留めした。次いで、試験片に荷重をかけないで、計量機をゼロに釣り合わせた。10.2cm以上の剥離距離について剥離荷重対ヘッドの変位を自動記録した。最初の2.54cmの剥離は無視し、プラスチック層を剥離するのに要した荷重を自動記録曲線から得た。次に、剥離強度(P)を次式に従って算出した。

$$P = \text{剥離荷重 (ニュートン)} / \text{試験片の幅 (メートル)}$$

さらに、幾つかの試験片を、ASTM D1876に従って行った180度T-剥離試験を用いて評価した。

【0073】

実施例 1

圧縮成形によるポリカーボネート上のSTYROFLEXの積層体

エラストマー性のS-S/B-SブロックコポリマーSTYROFLEX 2G 66樹脂(以下「STYROFLEX」ということがある)はBASF Corporati

onから取得した。寸法が1.6ミリメートル(mm)×102mm×152mmのSTYROFLEXフィルムを射出成形法で作成した。このフィルムを0.5mmのビスフェノールAポリカーボネートフィルム片の上に載せ、全体をCarverプレスに入れた。10.34メガパスカルの圧力下約130℃で4分間両面を加熱した。フィルムは基材によく接着した。90度剥離力は17862ニュートン/メートルであり、ポリカーボネートフィルムは剥離試験で引裂かれた。

【0074】

実施例2

絵付け成形

0.5mm×89mm×102mmのビスフェノールAポリカーボネートフィルムを4.8mm×102mm×102mmのプラーク金型のキャビティー内に入れた。ポリカーボネートフィルムの後ろにSTYROFLEX樹脂を射出成形した。ポリカーボネートフィルムはSTYROFLEX基材に良好に接着した。90度剥離力は約18387ニュートン/メートルであり、ポリカーボネートフィルムは剥離試験で引裂かれた。

【0075】

実施例3

圧縮成形によるSMC上のSTYROFLEXの積層体

1.6mmの厚さのSTYROFLEXフィルムを、ホットプレスを用いて110℃、345キロパスカルで2分間、0.76mmのコポリエステルカーボネートポリカーボネートフィルムアセンブリのポリカーボネート面に積層した。この実施例ではJet Molding Companyから取得したクラスAの不飽和ポリエステル樹脂SMCを使用した。STYROFLEXフィルムをポリカーボネート面に積層したコポリエステルカーボネートポリカーボネートフィルムアセンブリをSMCの上に載せた。次にこのアセンブリをCarverプレスに入れた。13.79メガパスカルの圧力で4分間両面を130℃に加熱してSMCを完全に硬化させた。Jet SMCに対するフィルムの接着強度は2.54cm/minの速度の90度剥離試験で測定して3362ニュートン/メートルであった。破壊モードは凝集性のSMCであった。

【0076】

実施例4～16

絵付け成形

NORYL PPX 7110、7112及び7115樹脂、NORYL PX 0888及び0844樹脂、VALOX 195及び315樹脂、CYCLOLOY MC8002樹脂、並びにGELLOY XP4034樹脂はGE Plasticsから取得した。ポリプロピレンホモポリマーPP1120はGE Polymerlandから取得した。OREVAC SPP SM7-001、すなわち中程度の無水マレイン酸含有率(0.4重量%)を有する化学的に官能化されたシンジオタクチックポリプロピレン(sPP)はAtofinaから取得した。ポリプロピレン構造単位を含むESCORENE PP8224はExxonMobilから取得した。PMMA DQ501はRohm and Hassから取得した。結晶性ポリスチレンPS 1600はNova Chemicalsから取得し、CAPRON 1250 Nylon 6はHoneywellから取得した。1.6mm×102mm×152mmの寸法のSTYROFLEXフィルムを射出成形法で作成した。このSTYROFLEXフィルムを4.8mm×102mm×102mmのプラーク金型のキャビティー内に入れ、表1に挙げた熱可塑性樹脂をその後ろに射出成形してSTYROFLEX層と基材層を有する絵付け成形したプラークを作成した。90度剥離強度を試験した。データは表1に示す。

【0077】

【表 1】
表 1

実施例	材料	剥離強度 (N/m)	破壊モード
4	GELOY XP4034	6427	剥離アーム 伸び/引裂き
5	CYCOLOY MC8002	6935	剥離アーム 伸び/引裂き
6	NORYL PPX 7110	6094	剥離アーム 伸び/引裂き
7	NORYL PPX 7112	7968	剥離アーム 伸び/引裂き
8	NORYL PPX 7115	6129	剥離アーム 伸び/引裂き
9	Nylon 6 CAPRON 1250	7110	剥離アーム 伸び/引裂き
10	Crystal PS Nova 1600	5464	界面
11	PP1120	8266	剥離アーム 伸び/引裂き
12	OREVAC SPP SM7-001	2557	界面
13	ESCORENE PP8224	3520	界面
14	PMMA DQ501	6444	剥離アーム 伸び/引裂き
15	VALOX 195	7968	剥離アーム 伸び/引裂き
16	VALOX 315	7968	界面/剥離アーム 伸び

10

20

30

【0078】

比較例 1～10

比較例は結合層なしで調製した。0.5mm×89mm×102mmのビスフェノール A ポリカーボネートフィルムを4.8mm×102mm×102mmのプラーク金型のキャビティー内に入れた。このポリカーボネートフィルムの後ろに各種の樹脂を射出成形した。実施例 3 に記載した方法と同様にして、0.76mmのコポリエステルカーボネートポリカーボネートフィルムアセンブリのポリカーボネート面の後ろに Jet SMC を成形した。90度剥離強度を試験した。データを表 2 に示す。このコポリエステルカーボネートポリカーボネートフィルムアセンブリは、結合層がないとこれらの基材に対する接着力が弱いことが判明した。

40

【0079】

【表 2】

表 2

比較例	材料	剥離強度 (N/m)
C1	NORYL PPX 7110	N/A*
C2	NORYL PPX 7112	N/A*
C3	NORYL PPX 7115	N/A*
C4	CYCOLAC EPBM 3570	<525
C5	CYCOLAC X37	<525
C6	CYCOLOY MC8002	2224
C7	GELOY XP4025	<525
C8	PP1120	N/A*
C9	ESCORENE PP8224	N/A*
C10	Jet SMC	<525

*フィルムは崩壊し、測定できなかった。

【0080】

実施例 17～19

押出コーティング及び絵付け成形

0.38mmの厚さのSTYROFLEX層を0.5mmの厚さのビスフェノールAポリカーボネートフィルムの裏面に221℃で押出コーティングした。こうして裏面にSTYROFLEXが押出コーティングされたポリカーボネートフィルムを次に4.8mm×102mm×102mmのプラーク金型のキャビティー内に挿入し、STYROFLEXフィルムの後ろにCYCOLOY及びNORYL樹脂を射出成形してポリカーボネート／STYROFLEX／基材多層物品を作成した。90度剥離強度を試験した。データを表3に示す。STYROFLEXはポリカーボネートをこれらの基材に接着するのに有効な結合層として働くことが判明した。

【0081】

【表 3】

表 3

実施例	基材	剥離強度 (N/m)	破壊モード
17	CYCOLOY MC8002	4168	界面
18	NORYL PX 0888	4571	界面
19	NORYL PX 0844	4606	界面

実施例 20

サイクル割れ試験

10

20

30

40

50

【0082】

実施例2と同様にして調製した試料を、上記したフルサイクル割れ抵抗性試験手順に従って温度及び湿度サイクルにかけた。剥離強度の結果は5779～18387ニュートン／メートルの範囲であることが判明した。PCフィルムは剥離試験で引裂かれた。

実施例21～28サイクル割れ試験

【0083】

実施例3～16と同様にして調製した試料を、上記したフルサイクル割れ抵抗性試験手順に従って温度及び湿度サイクルにかけた。90度剥離強度を試験した。データを表4に示す。

【0084】

【表4】

表4

実施例	材料	剥離強度 (N/m)	破壊モード
21	GELOY XP4034	6147	剥離アーム 伸び/引裂き
22	CYCOLOY MC8002	7793	剥離アーム 伸び/引裂き
23	NORYL PPX 7110	6007	剥離アーム 伸び/引裂き
24	NORYL PPX 7112	6567	剥離アーム 伸び/引裂き
25	NORYL PPX 7115	7478	剥離アーム 伸び/引裂き
26	Nylon 6 CAPRON 1250	6672	剥離アーム 伸び/引裂き
27	Crystal PS Nova 1600	5131	剥離アーム 伸び/引裂き
28	SMC	5359	凝集 SMC

【0085】

実施例29

ビスフェノールAポリカーボネート層、KRATON FG1901X（約2重量%の無水マレイン酸をグラフトしたS-E-B-S型ブロックポリマー）の中間層、及びESCORENE PP 8224層をKraton Incで幅191mm×厚さ0.2mmの3層フィルムに共押出した。180度T剥離試験を剥離速度25mm／分で行った。平均180度剥離力は981ニュートン／メートルであることが判明し、破壊はポリカーボネートとKRATONの界面で起こった。剥離試験中、薄いKRATON／ESCORENE層（厚さ0.11mm）は50%伸びた。

【0086】

実施例30

KRATON MB1000、すなわち油と共にコンパウンディングした実験グレード

10

20

30

40

50

の K R A T O N F G 1 9 0 1 X は K r a t o n I n c から取得した。M B 1 0 0 0 ペレットを約 2 0 . 6 8 メガパスカルの圧力、1 0 0 °C で 5 分間圧縮して 0 . 2 5 m m のフィルムにした。0 . 2 5 m m の厚さのポリカーボネートフィルムと 6 4 m m × 1 2 7 m m × 3 . 2 m m の寸法のポリカーボネートプラークを 1 0 5 °C の対流オーブンで一晩乾燥した。K R A T O N M B 1 0 0 0 フィルムを 0 . 2 5 m m のポリカーボネートフィルムと 3 . 2 m m の厚さのポリカーボネートプラークの間に重ね、このアセンブリを C a r v e r プレス内の 6 4 m m × 1 2 7 m m × 3 . 2 m m の T e f l o n フレーム中に入れた。このアセンブリの両面を 1 3 . 7 9 メガパスカルの圧力で 5 分間約 1 2 0 °C に加熱した。このポリカーボネート／K R A T O N／ポリカーボネート構造体の平均 9 0 度剥離力は 1 7 1 6 ニュートン／メートルであることが判明し、破壊はポリカーボネートと K R A T O N 10
の間の界面で起こった。

【0087】

実施例 3 1

K R A T O N M B 1 0 0 0 フィルムとビスフェノール A ポリカーボネートフィルムを
実施例 3 0 と同様にして乾燥した。6 4 m m × 1 2 7 m m × 3 . 2 m m の寸法の E S C O
R E N E P P 8 2 2 4 プラークを 7 0 °C で一晩乾燥した。K R A T O N M B 1 0 0 0
フィルムを 0 . 2 5 m m のポリカーボネートフィルムと 3 . 2 m m の厚さの E S C O R E
N E プラークとの間に重ね、このアセンブリを C a r v e r プレス内の 6 4 m m × 1 2 7
m m × 3 . 2 m m の T e f l o n フレーム中に入れた。このアセンブリの両面を 1 3 . 7
9 メガパスカルの圧力で 5 分間約 1 2 0 °C に加熱した。このポリカーボネート／K R A T 20
O N／E S C O R E N E 構造体の平均 9 0 度剥離力は 1 7 8 6 ニュートン／メートルである
ことが判明した。

【0088】

実施例 3 2 ～ 3 4

K u r a r a y C o . から取得した H Y B R A R H 7 1 2 5 (以下 H Y B R A R と
いう) は、ポリスチレン末端ブロックとビニル結合したポリイソプレンに富む中央ブロッ
クとを含む水素化されたブロックコポリマーであった。寸法 0 . 1 6 c m × 1 0 . 2 c m
× 1 5 . 2 c m の H Y B R A R のフィルムを射出成形法で作成した。この H Y B R A R フ
ィルムを金型のキャビティー内に入れ、H Y B R A R フィルムの後ろに O R E V A C s
P P S M 7 - 0 0 1 又は E S C O R E N E P P 8 2 2 4、又はビスフェノール A ポリ 30
カーボネート樹脂 (B P A - P C) を射出成形した。この H Y B R A R フィルムは各種基
材に良好に接着することが判明した。9 0 度剥離強度値を表 5 に示す。いずれの場合も、
剥離アームは連続的に伸び、層間剥離は観察されなかった。

【0089】

【表 5】
表 5

実施例	材料	剥離強度 (N/m)	見掛けの破壊モード
32	OREVAC sPP	3450	剥離アーム 伸び、 層間剥離なし
33	ESCORENE PP8224	3047	剥離アーム伸び、 層間剥離なし
34	BPA-PC	2977	剥離アーム伸び、 層間剥離なし

10

【0090】

実施例 35～37

20

接着環境安定性試験

多層物品を実施例 32～34と同様にして調製し、様々な温度及び湿度の条件下でフルサイクル割れ抵抗性試験にかけた。各フルサイクルでは、連続的に、84℃に24時間、38℃相対湿度98％に16時間、マイナス29℃に6時間、そして23℃に2時間試料を保持した。各試料を15サイクルにかけた。フルサイクル割れ試験後全ての試料を目視検査したところ、巨視的な層間剥離やその他フィルムに関連した破壊は見られなかった。次に、処理した試料を2.54cm×15.2cmの90度剥離試験用試験片に切断した。測定された剥離強度を表6に示す。これらの結果は、接着強度がフルサイクル割れ試験手順後に優れたままであることから、sPP、インパクトポリプロピレン、及びBPA-PCに対するHYBRARの接着が環境に対して安定であることを示していた。

30

【0091】

【表 6】

表 6

実施例	材料	剥離強度 (N/m)	見掛けの破壊モード
35	OREVAC sPP	2907	剥離アーム 伸び、 層間剥離なし
36	ESCORENE PP8224	3310	剥離アーム 伸び、 層間剥離なし
37	BPA-PC	2942	剥離アーム 伸び、 層間剥離なし

40

【0092】

実施例 38

50

射出成形した1.6mmの厚さのHYBRARフィルムを130℃、0.69メガパスカルで5分間プレスすることにより、0.64mmの厚さのHYBRARフィルムを作成した。次に、このHYBRARフィルムを、0.76mmの厚さのコポリエステルカーボネートポリカーボネートフィルムアSEMBリのポリカーボネート面にホットプレスを用いて130℃、1.38メガパスカルで4分間積層した。この新たなフィルムアSEMBりを4.8mm×102mm×102mmのプラーク金型のキャビティーに入れ、HYBRARフィルムの後ろにESCORENE PP8224を射出成形して、コポリエステルカーボネートポリカーボネートフィルムアSEMBリ、HYBRAR結合層及びESCORENE基材からなる多層物品を作成した。このコポリエステルカーボネートポリカーボネートフィルムアSEMBリと基材との接着は優れていることが判明した。測定された10
 接着強度は約7968ニュートン/メートルであった。破壊モードは凝集基材、凝集結合層、及び界面ポリカーボネート/結合層の組合せであった。

【0093】

実施例39～43

絵付け成形

1.6mm×102mm×152mmの寸法のHYBRAR 7125フィルムを射出成形法で作成した。HYBRARフィルムの個々の試料を4.8mm×102mm×102mmのプラーク金型のキャビティーに入れ、このフィルムの後ろに表6に挙げた熱可塑性樹脂を射出成形してHYBRAR層と基材層を有する絵付け成形したプラークを作成した。90度剥離強度を試験した。データを表6に示す。これらの熱可塑性樹脂はHYBRARフィルムに対して優れた接着を示した。20

【0094】

【表7】

表6

実施例	材料	剥離強度 (N/m)	破壊モード
39	NORYL PPX 7112	5709	剥離アーム伸び/層間剥離なし
40	GELOY XP4034	4589	剥離アーム伸び/層間剥離なし
41	CYCOLOY MC8002	4956	剥離アーム伸び/層間剥離なし
42	CYCOLAC EPBM 3570	4588	剥離アーム伸び/層間剥離なし
43	CYCOLAC X37	5289	剥離アーム伸び/層間剥離なし

【0095】

本発明を典型的な実施形態について例示し説明して来たが、いかなる意味でも本発明の思想から外れることなく様々な修正と置換をなすことができるので、本発明は開示した詳細に限定されるものではない。すなわち、本明細書に開示した本発明のさらなる修正と等価物が日常の実験以上のものを用いることなく当業者には明らかであり、かかる修正と等価物は全て特許請求の範囲に記載の本発明の思想と範囲内に入ると考えられる。本明細書で引用した特許は全て援用により本明細書の内容の一部をなす。40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/004178
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B7/12 C09J153/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	US 2004/142176 A1 (WANG HUA) 22 July 2004 (2004-07-22) paragraphs '0041! - '0044!; claims 16,17,21,26,29,30,33-45,55-61; examples 16,61-63	1-81
E	US 2004/028907 A1 (WANG HUA) 12 February 2004 (2004-02-12) paragraphs '0005!, '0036! - '0038!, '0062!; claims 1,18,19,22,43,44	1-81
Y	WO 00/61664 A (GEN ELECTRIC) 19 October 2000 (2000-10-19) claims 1-49	1-81
Y	EP 0 203 425 A (GEN ELECTRIC) 3 December 1986 (1986-12-03) claims 1-8	1
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C.		☒ Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *A* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 January 2005		Date of mailing of the international search report 27/01/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5018 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Derz, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US2004/004178

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 857 758 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 12 August 1998 (1998-08-12) claims 1,5,10	1-81
A	WO 00/64973 A (GEN ELECTRIC) 2 November 2000 (2000-11-02) claims 1-3,32,36,39	1,27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US2004/004178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004142176 A1	22-07-2004	US 2004028907 A1 EP 1316419 A2	12-02-2004 04-06-2003
US 2004028907 A1	12-02-2004	US 2004142176 A1 EP 1316419 A2	22-07-2004 04-06-2003
WO 0061664 A	19-10-2000	US 6572956 B1 EP 1171513 A1 JP 2002542325 T WO 0061664 A1 US 2003207096 A1 US 2001055671 A1	03-06-2003 16-01-2002 10-12-2002 19-10-2000 06-11-2003 27-12-2001
EP 0203425 A	03-12-1986	EP 0203425 A1 JP 62007750 A	03-12-1986 14-01-1987
EP 0857758 A	12-08-1998	JP 11131037 A JP 10279774 A JP 10286870 A AU 736947 B2 AU 5302798 A DE 69815903 D1 DE 69815903 T2 EP 0857758 A1 US 6214476 B1 JP 11216810 A	18-05-1999 20-10-1998 27-10-1998 09-08-2001 13-08-1998 07-08-2003 15-04-2004 12-08-1998 10-04-2001 10-08-1999
WO 0064973 A	02-11-2000	AU 4064200 A WO 0064973 A1	10-11-2000 02-11-2000

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

T E F L O N

(72)発明者 ワン, ホア

アメリカ合衆国、 1 2 0 6 5、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ジェイミソン・ドライブ、
1 1 番

F ターム(参考) 4F100 AB01D AG00D AK01D AK04D AK11C AK15D AK25C AK25D AK28C AK41A
AK41J AK41K AK43A AK43J AK45A AK45B AK45D AK45J AK46D AK54D
AK56D AK57D AK73C AK73K AK74D AL02A AL02C AL06C AT00D CA13B
EH20 EH23 GB31 GB32 JB13D JL11C