

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4920085号
(P4920085)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int.Cl. F I
B 2 9 C 65/44 (2006.01) B 2 9 C 65/44
F 1 6 L 9/14 (2006.01) F 1 6 L 9/14
B 2 9 L 23/00 (2006.01) B 2 9 L 23/00

請求項の数 10 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2009-539649 (P2009-539649)	(73) 特許権者	592179160
(86) (22) 出願日	平成19年12月1日(2007.12.1)		ヴィーラント ウェルケ アクチーエン
(65) 公表番号	特表2010-511536 (P2010-511536A)		ゲゼルシャフト
(43) 公表日	平成22年4月15日(2010.4.15)		W I E L A N D - W E R K E A K T I E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/010454		N G E S E L L S C H A F T
(87) 国際公開番号	W02008/067963		ドイツ国 ディー-89070 ウルム
(87) 国際公開日	平成20年6月12日(2008.6.12)		(番地なし)
審査請求日	平成21年11月9日(2009.11.9)	(74) 代理人	100081570
(31) 優先権主張番号	102006057884.8		弁理士 佐藤 彰芳
(32) 優先日	平成18年12月8日(2006.12.8)	(72) 発明者	メーケル ティル
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ドイツ国 ディー-89231 ネウ-ウルム
			アマーウェグ 19
		(72) 発明者	ワーナー ロルフ
			ドイツ国 ディー-89278 ナーシング
			ン フォーレンウェグ 23
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック被覆部を固着させた金属製導管の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチック被覆部を固着させた金属製導管の製造方法において、
 - プラズマ処理またはガスバーナー炎により、活性化させた金属管表面を生じさせ、その際該表面に対する作用時間は3秒未満であり、
 - 活性化させた金属管表面にプラスチック被覆部を被着させ、
 - 前記被覆部を被着させた時点での金属管表面の温度が80 未満である、
 ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

ガスバーナー炎を使用する場合、バーナーガスとしてメタン、プロパン、またはブタン
 を空気過剰方式で使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

バーナーガスが20 - 30 倍の空気過剰を有していることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記被覆部を被着させる時点での金属管表面の温度が、室温から最大で50 までの値であることを特徴とする、請求項 1 から3 までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

前記被覆部を被着させる前に、金属管表面に定着剤を備えさせることを特徴とする、請求項 1 から4 までのいずれか一つに記載の方法。

10

20

【請求項 6】

定着剤として、無水マレイン酸またはイオノマーによって機能化させたポリマーを使用することを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

定着剤を箔として被着させることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

定着剤の被着と前記被覆部の被着とを、時間的に且つ場所的に独立の 2 つのプロセスを介して行なうことを特徴とする、請求項 5 または 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

活性化させた金属管表面が 45 ないし 75 mN/m の表面張力を有していることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 10】

活性化させた金属管表面が 55 ないし 75 mN/m の表面張力を有していることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、請求項 1 の前文に記載の、プラスチック被覆部を固着させた金属製導管の製造方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

通常、この種の導管とは、互いに溶着させた金属成分とプラスチック成分とから成る管である。たとえば、特許文献 1 からは、液体および気体用の導管が知られており、この導管は、熱可塑性ポリマーから成る被覆部を固着させた薄壁の銅管から成っている。被覆部はプラスチックバンドの押し出しまたは巻回によって形成させることができる。プラスチックと金属との間の付着は、外被部としての熱可塑性物質を使用して直接接着させることで生じるか、或いは、接着性バンドによって生じる。これに関連して、コモノマーから成る改質ポリエチレンと、良好な付着に有効な官能基としてのアクリラートとを含有させる。

【0003】

30

プラスチック被覆部を固着させた薄壁の銅管または銅管の改良形は、特許文献 2 から知られている。金属とプラスチックとの間の付着を改善するため、金属表面が定着剤としての反応物で処理される。反応物のベースはベンゾトリアゾールである。この場合、該表面を錫めっきすることによって付着特性を改善させることも提案される。

【0004】

さらに、たとえば特許文献 3 からは、定着剤層と内側および外側のポリマーカバー層とをそれぞれ備えた内側にある銅箔から成っている複合管が知られている。この場合、内側にある銅箔は、イオン形成またはイオン移動を阻止するために内側および外側に非有機性コーティング部を備えている。該コーティング部は浸漬または電解析出により被着され、有利にはニッケルから成っている。

40

【0005】

他の文献では、金属とプラスチックとの間の付着に関して、および、その影響に対する処置に関して論じられることが多い。表面を粗くすることにより、或いは、目的に応じて溝を刻設することにより、プラスチックと金属との間の機械的結合を改善することも記載されている。また、付着性の悪い酸化層を除去するようにして非酸化性酸で予処理することによっても金属表面上での付着が改善される。同時に、くぼみ状の微小粗面を生成させる。酸化性酸を使用する場合には、さらに付着性に優れた、特殊な厚さの酸化層を補助的に被着させることもある。しかしながらこの酸化層は、金属格子の物理学的構造と、異なる原子間での化学結合という本性とによって、強い極性を有している。したがって、たとえばポリエチレンのような非極性のポリマーは金属に対する付着性が非常に悪い。非極性

50

のポリマー基質のなかにたとえばイオノマーのような極性のある官能基を含んでいる定着剤は、中間層として使用される。しかしながら、定着剤と極性のある金属表面との間の結合機構の化学的事象に関しては、完全に明白であるとはいえない。推測されるのは、有機分子の共有結合と塩のイオン結合との間で結合エネルギーが転移しているような結合があることである。これら２つの極端なケースのうちどちらのケースが化学的現実をより正確に表しているかに関係なく、明白なことは、付着性を改善するには、金属表面は少なくとも部分的に酸化されていなければならないということである。この点を基本的に考慮したうえで、金属表面には、塗装工程で有機コーティングする前にたとえば重クロム酸処理が施される。

【０００６】

10

以上の説明から明らかなことは、金属から成る管表面に固着性のポリマーコーティングを備えさせるような工程が必要なことである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】独国特許出願公開第１６７５３３８号明細書

【特許文献２】国際公開第２００６／００５２９７Ａ１号パンフレット

【特許文献３】欧州特許第０７９４３７６Ｂ１号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【０００８】

それ故、本発明の課題は、金属製導管へのプラスチック被覆部の付着を改善する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明は、請求項１の構成によって記述される。他の従属項は、本発明の有利な他の構成に関わるものである。

【００１０】

本発明は、プラスチック被覆部を固着させた金属製導管の製造方法に関わり、この場合 - プラズマ処理またはガスバーナー炎により活性化させた金属管表面を生じさせ、その際 30

該表面に対する作用時間は３秒以下であり、
- むき出しの活性化させた金属管表面にプラスチック被覆部を被着させ、
- 前記被覆部を被着させた時点での金属管表面の温度は８０ 未満である。

【００１１】

この場合、本発明は、プラスチック被覆部を備えた導管の前記製造方法は、その前段階の管調製方法ステップから切離しできるという考慮からも出発している。管調製に属するものとしては、通常、巻回した管の巻き戻し、或いは、ケージまたは前段階の製造ステップからの管の搬出、および冷却、場合によっては次の段階で冷間成形を行う冷却が挙げられる。本発明による方法によって、被覆部を被着させる直前に金属管表面を活性化させて、優れた付着性が得られるように調整する。

40

【００１２】

３秒以下の処理時間で行なう、表面に対するガスバーナー炎の作用は、温度瞬間処理として実施する。短い接触時間により表面の加熱が回避され、この場合の温度上昇は、管の送りを適宜選定すれば、３０ 未満である。半秒未満の処理時間であれば、すでに十分活性化した表面を得ることができる。

【００１３】

金属がむき出しになっている活性化させた表面の準備は、プラズマ前処理により確実に且つ生産速度とは十分独立に実現することができる。出発材料がすでにある程度の表面品質最小条件を満たしていれば、幅広のベルト状の管素材をケージ内で巻回状態で或いはまっすぐな長さ状態で使用可能である。発生した、金属がむき出しになっている活性化させ

50

た表面は、測定方法およびその感度を介して操作的に定量化することができる。このため、表面品質を測定するための判断基準として、清浄度を表わす量としての表面張力を考慮することができる。さらに、表面上には、薄膜試験を介して検証可能な炭素薄膜が存在してはならない。粒子による汚染は、白い布地を用いたふき取り試験を介して処理中に簡単に検査することができる。所定の条件を満たしている管表面は、固着性のプラスチック被膜を備えた被覆部用の素材として適しており、直接に更なる加工を施すことができる。金属がむき出しになっている活性化させた表面の準備は、プロセスシーケンスを切離すための重要な前提でもある。

【 0 0 1 4 】

酸化層を形成させる表面の酸化処理は必要ない。しかしながら、ガスバーナーを使用して、特にリングノズルを備えたガスバーナーを使用して表面の活性化を行なうのがよいことが判明した。活性化により表面の反応性が向上し、その結果被覆部のプラスチック材との反応が該プラスチック材の被着直後に始まり、短い反応時間の後で、金属とプラスチックとの間に優れた付着結合部がすでに形成される。熱的な活性化は、酸素過剰方式または空気過剰方式で作動するガスバーナーを用いれば可能である。これによって500を超え非常に高い温度を達成できるが、この温度は短時間だけ表面付近で作用するにすぎない。同様の活性化作用は、前述したプラズマ処理の物理学的的方法による処理にも対応的に観察される。観察される好ましい効果は、表面のマイクロエッチングと関連している。

【 0 0 1 5 】

格別な効果は、プラズマ処理またはガスバーナー炎を用いた処理により、すぐ次のプロセスで特に付着性に優れた被覆部を被着させることができるように金属表面が活性化されることにある。

【 0 0 1 6 】

本発明の有利な構成では、ガスバーナー炎を使用する場合、バーナーガスとしてメタン、プロパン、またはブタンを空気過剰方式で 사용할 ことができる。有利には、ガスバーナー炎を使用する場合、バーナーガスは20 - 30 倍の空気過剰を有してよい。

【 0 0 1 7 】

本発明の有利な構成では、被覆部を被着させる時点での金属管表面の温度は、室温から最大で50 までの値である。活性化させた管が所定の比較的低い表面温度で押し出し機に進入すれば、特に優れた付着結果が常に得られる。

【 0 0 1 8 】

本発明の有利な構成では、被覆部を被着させる前に、金属管表面に定着剤を備えさせる。定着剤と被覆材とを1回の作業ステップで管に被着させるため、押し出し機に進入する直前の管調製とは実質的に異なる方法ステップの種々の組み合わせが可能である。定着剤は薄いフィルムとして表面に被着させる。加工温度は定着剤の種類および組成に応じて適合させ、この場合ポリマーマトリックスの耐熱性および溶融点も重要な役割を果たす。定着剤はフィルムとして表面に被着させるが、その際表面を最大限湿潤させ、よって、官能基と金属との間の化学的反応のために最大限に提供される実際の表面を活用する。

【 0 0 1 9 】

有利には、定着剤として、マトリックスをたとえば無水マレイン酸またはイオノマーによって機能化させたポリマーを使用することができる。また、定着剤に、活性化作用をする他の物質を構成成分として混入させてもよい。このためには、特に、有機物または非有機物をベースにした過酸化物が適している。

【 0 0 2 0 】

定着剤と被覆材とを適当に組み合わせて、被覆材が定着剤を加熱させて過酸化物の分解を引き起こさせるような熱さで被覆材を被着させる。このとき過酸化物は表面を酸化させる。過酸化物の濃度を介して表面の酸化度を制御することができる。定量的解除反応を保証するには、過酸化物の配量は正確に行なわなければならない。同時に、前記濃度は、ポリマーマトリックスの酸化損傷が生じるほど高くあってはならない。それ故、定着剤に、過酸化物の量に等価の量の抗酸化剤を添加するのが有利なことが明らかになった。このよ

10

20

30

40

50

うにすると、金属とポリマーとの接触面に対する定着剤の酸化作用を制限することができるとともに、ポリマーの酸化損傷を十分に抑止させることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の有利な構成では、定着剤を箔として被着させることができる。定着剤の被着と被覆部の被着とは、有利には、時間的に且つ場所的に独立の2つのプロセスを介して行なうことができる。これにより個々のプロセスステップを互いに切離すことができる。

【 0 0 2 2 】

銅表面を被覆する場合には、 40 mN/m より上の値ですでに確実な付着が生じることが明らかになった。他の有利な実施態様では、活性化させた金属管表面は 45 ないし 75 mN/m の表面張力を有することができ、特に有利には 55 ないし 75 mN/m の表面張力を有することができる。金属とポリマーとの表面エネルギーは、DIN 53364によるテストインクを介して簡単に測定することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ザンカー マックス

ドイツ国 デイ - 8 9 2 5 7 イラーティッセン ザーシード 1

審査官 大村 博一

(56)参考文献 米国特許第4732632 (US, A)

国際公開第2007/017508 (WO, A1)

特開2003-305804 (JP, A)

特開平07-290641 (JP, A)

特開2002-053982 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 63/00-63/48

B29C 65/00-65/82

B29C 47/00-47/96

F16L 9/00-11/18