

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4726476号
(P4726476)

(45) 発行日 平成23年7月20日(2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日(2011.4.22)

| | |
|--------------|------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| B 32 B 27/30 | (2006.01) B 32 B 27/30 |
| B 32 B 27/34 | (2006.01) B 32 B 27/34 |
| B 32 B 1/08 | (2006.01) B 32 B 1/08 |
| C 08 G 69/02 | (2006.01) C 08 G 69/02 |

請求項の数 31 (全 17 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2004-359246 (P2004-359246) | (73) 特許権者 | 504236983 エムス-ヒュミー アクチングゼルシャ フト |
| (22) 出願日 | 平成16年12月10日 (2004.12.10) | (74) 代理人 | 100064012 弁理士 浜田 治雄 |
| (65) 公開番号 | 特開2005-170051 (P2005-170051A) | (72) 発明者 | ゲオルグ シュテッペルマン スイス国、7402 ボナドゥーツ、ガッサ ザザブレウン 2 |
| (43) 公開日 | 平成17年6月30日 (2005.6.30) | (72) 発明者 | パウル シュピッター スイス国、8718 シェニス、ケッヒエ ルガッセ (番地なし) |
| 審査請求日 | 平成19年8月27日 (2007.8.27) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 02125/03 | | |
| (32) 優先日 | 平成15年12月12日 (2003.12.12) | | |
| (33) 優先権主張国 | スイス (CH) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱可塑性多層複合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ素重合体を含む少なくとも一つの第一層(1)と、少なくとも一つの別の第二層(2)とを含み、その少なくとも一部の領域が第一層に直接接触し、第二層(2)がポリアミド-ポリアミン共重合体を含む熱可塑性多層複合物(4)であって、第二層(2)のためのポリアミド-ポリアミン共重合体を調製するために使用されるポリアミンが線形又は分岐ポリエチレンイミンに由来するポリアミンであることを特徴とする熱可塑性多層複合物(4)。

【請求項 2】

フッ素重合体がエチレンの有無にかかわらず、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)、ビニルフッ化物(VF)、過フッ素化メチルビニルエーテル(PMVE)又はフッ化ビニリデン(VDF)、又はそれらの混合物を含むフッ素重合体から選択されることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 3】

第一層(1)がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)を含む、或いはポリフッ化ビニリデン(PVDF)を含む層であることを特徴とする請求項1又は2に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 4】

第一層(1)がフッ素重合体を含む層であり、粘着性に関して改変されていないことを特徴とする請求項1乃至3の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 5】

多層複合物が中空体又は被覆物という形態であり、ここで多層複合物が中空体である場合、第一層(1)は中空体の内側に向かって面している層であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 6】

第二層(2)の少なくとも一部の領域がポリアミドを含む第三層(3)とも直接隣接することを特徴とする請求項1乃至5の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 7】

第二層(2)のポリアミド-ポリアミン共重合体及び第三層(3)のポリアミドが類似していることを特徴とする請求項6に記載の熱可塑性多層複合体(4)。 10

【請求項 8】

第二層(2)及び第三層(3)のポリアミド-形成モノマーの少なくとも95%のモノマーが同一であることを特徴とする請求項7に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 9】

多層複合物が中空体であり、ここで第一層(1)は中空体の内側に向かって少なくとも間接的に面しており、ここで第三層(3)は中空体の外側に向かって少なくとも間接的に面しており、そしてここで層(1, 2, 3)は直接全表面に亘り接觸していることを特徴とする請求項6乃至8の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 10】

第二層(2)のポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層(3)のポリアミドが脂肪族ラクタム又は4乃至44の炭素原子を有する-アミノカルボン酸を含む重合体又はポリ縮合物であり、或いは6乃至20の炭素原子を有する芳香族-アミノカルボン酸を含む重合体又はポリ縮合物であることを特徴とする請求項1乃至9の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。 20

【請求項 11】

第二層(2)のポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層(3)のポリアミドが少なくとも一つのジアミン及び少なくとも一つのジカルボン酸を含むポリ縮合物であり、いずれの場合においても2乃至44の炭素原子を有することを特徴とする請求項1乃至10の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 12】

ジアミンが以下の官能基：エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、m-及びp-キシリレンジアミン、シクロヘキシリジメチレンアミン、ビス(p-アミノシクロヘキシリ)メタン及びそれらのアルキル誘導体から選択されるジアミンの少なくとも一つ以上であり、及び/又はジカルボン酸は以下のジカルボン酸：コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸及びナフタレンジカルボン酸の一つ以上であることを特徴とする請求項11に記載の熱可塑性多層複合体(4)。 30

【請求項 13】

第二層(2)のポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層(3)のポリアミドの主成分がPA6、PA11、PA46、PA12、PA1212、PA1012、PA610、PA612、PA69、PA6T、PA6I、PA10T、PA12T、PA12I、これらの混合物又はこれらのポリアミドを含む共重合体から選択されるホモ-及びコ-ポリアミドであることを特徴とする請求項1乃至12の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。 40

【請求項 14】

第二層(2)のポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層(3)のポリアミドのポリアミド主成分がPA6/66、PA6/612、PA6/66/610、PA6/66/12、PA6/6T及びPA6/6Iであることを特徴とする請求項1乃至13の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。 50

【請求項 15】

第二層(2)のポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層(3)のポリアミドは他の重合体が添加され、及び/又は添加物が添加されることを特徴とする請求項1乃至14の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 16】

第二層(2)のためのポリアミド-ポリアミン共重合体を調製するために使用されるポリアミンが500乃至25000g/molの範囲のモル質量を備えた線形又は分岐ポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 17】

第二層(2)の成型組成物が50乃至300μeq/gの範囲のアミノ末端基の濃度を有することを特徴とする請求項1乃至16の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

10

【請求項 18】

第二層(2)の成型組成物が、配管又は容器についてISO1133によって275/5kgにて10乃至50cm³/10分の体積流動指数を有し、又はISO1133によって275/5kgにて50乃至500cm³/10分の体積流動指数を有することを特徴とする請求項1乃至17の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 19】

第一層(1)がカーボンブラック粒子又は黒鉛粒子の混合物によって静電気防止作用を備えていることを特徴とする請求項1乃至18の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

20

【請求項 20】

第二層(2)の成型組成物が、ポリアミド-ポリアミン共重合体中の共通の成分としてポリエチレンイミンを含み、その量は0.2乃至5重量%であり、残りの共重合体の共通のフラクションはポリアミドであることを特徴とする請求項1乃至19の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)。

【請求項 21】

ポリアミド-ポリエチレンイミン共重合体を含む層(2)の使用方法であって、フッ素重合体基板(1)に対する接着層(2)としてフッ素重合体を含む基板(1)とポリアミドを含む層(3)との間の粘着性を提供する使用方法。

30

【請求項 22】

請求項1乃至20の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体(4)の、自動車部門における流体運搬配管又は容器として、又はPMMAを含む光学核を備えた光学導体の被覆物としての使用方法。

【請求項 23】

請求項1乃至20の何れか一項に記載の多層複合体(4)を包含することを特徴とする重合体配管。

【請求項 24】

第一層が導電性添加物の混合物によって静電気防止作用を備えることを特徴とする請求項23記載の重合体配管。

40

【請求項 25】

添加物がカーボンブラック粒子または黒鉛粒子から選択されることを特徴とする請求項24記載の重合体配管。

【請求項 26】

配管はガソリン又はディーゼル用配管であることを特徴とする請求項23乃至25の何れか一項に記載の重合体配管。

【請求項 27】

配管は更なる層は構成せず、且つ第二層は外部層であることを特徴とする請求項23乃至26の何れか一項に記載の重合体配管。

【請求項 28】

50

配管は3つの層を含み、且つ第一層が少なくとも間接的には0.01乃至0.7mmの範囲の厚さの内部層(1)であり、それと接触する第二層が0.05乃至0.3mmの厚さの接着促進層(2)であり、そして第三層が少なくとも間接的には0.2乃至0.8mmの厚さの外部層(3)であることを特徴とする請求項23乃至26の何れか一項に記載の重合体配管。

【請求項29】

少なくとも一つの層が電気伝導性であり及び/又は第一層(1)の内側が別の最内の層を有し、これが導電性であることを特徴とする請求項23乃至28の何れか一項に記載の重合体配管。

【請求項30】

請求項1乃至20の何れか一項に記載の熱可塑性多層複合体を含む中空体の製造方法であって、第二層(2)の成型組成物の調製のためにラクタム、ポリエチレンイミン及びまた水が高温にて第一に均質化され、そして次に更に300℃を越える高温にて二時間以上高圧にて重合され、そしてまた次に大気圧及び低温にし、ポリアミド-ポリアミン共重合体を得ることを特徴とする中空体の製造方法。

【請求項31】

第一層(1)、第二層(2)そしてまた適切な場合、第三層(3)そして適切な場合その他の外部層又は内部層が同時押出成型方法にて接合され、管又は配管又は容器を得ることを特徴とする請求項30記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも一つのフッ素重合体からなる第一層、及びまたその他の少なくとも一つの第二層からなり、少なくともその領域が第一層に直接接觸している熱可塑性多層複合物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアミド単独では多くの用途には適さず、そのことはフッ素重合体単独でもいえる。一例として、ポリアミドは、光照射にて老化し、大気の水分を吸収するので耐候性がない。このことは、変色や、機械特性の悪化をもたらすことが可能である。ポリアミドは非常に好ましい機械特性、例えば好ましい耐久性等を有しているにもかかわらず、極性物質に対するバリア作用は殆んど有しておらず、従って、極性物質はポリアミドを通過して容易に移動することが可能である。一例として、これはアルコール含有燃料のための燃料配管には、止むことなく厳格さが増加する環境規則及び安全規則を考慮すると望ましくない。

【0003】

ポリアミド、特にポリアミド11又は12からなる単層の燃料配管に特にあてはまるその他の欠点は、重合体が燃料の特定成分を吸収する能力を有することを無視できないことであり、そして、このことは膨張をもたらし、その結果、長さの変化や管の厚みの変化をもたらしてしまう。

【0004】

米国で発表される開発では、この種の状況におけるバリア層としてフッ素重合体を使用することが提案されている。これらの重合体は、まず第一に非常に高価で第二に加工が困難であり、廃棄問題が生じてしまい、そして、同時押出によって加工された場合に低粘着性しか有しておらず、実質的にはポリアミドと相性が悪く、多層複合物の製造の間、ラミネート層の間に不十分な粘着性しか生じない。しかしながら、産業上の応用において、熱可塑性多層複合物が強固な結合性を備えていることは、本質的なことである。

【0005】

従って、これらのシステムを改善するために開発事業が遂行された。

【0006】

例えば、独国特許出願公開第4326130号明細書(特許文献1)には、一例として

10

20

30

40

50

多層複合物、特にポリアミドからなる層とポリフッ化ビニリデン（P V D F）からなる別の層とからなる二層複合物が記載されている。強固な結合性という問題点は、ポリメタクリルアミドをP V D Fに添加することによって解決される。つまり、粘着促進層がここで使われておらず、その代わりに、フッ素重合体からなる層がポリアミドからなる層に対して粘着するように改変されている。しかしながら、バリア層としてP V D Fを使用する管の欠点は、柔軟性が低いということと、曲げ半径が小さいときに、管の巻きつぶれ（バックリング）が生じる可能性があることである。

【0007】

10
欧洲特許出願公開第0511094号明細書（特許文献2）では、別の試みが行われており、その上フッ素重合体からなる第一層とポリアミドからなる第二層とを備えた二層複合物が記載されており、これら二つの化学的に非常に異なる層の間の好ましい粘着性はフッ素重合体からなる層のコロナ活性化を経ることでもたらされている。従って、繰り返して言うが、粘着促進層は使われない。

【0008】

米国特許第6,524,671号明細書（特許文献3）には、同様にフッ素重合体（特に、T F Eとの共重合体）からなる第一層とポリアミドからなる第二層とを備えた二層構造が記載されている。これらの二つの層の間に十分な粘着性をもたらすために、本文献では、ポリアミド層の化学的改変が提案されている。このポリアミド層は、一例として無水マレイン酸及び不飽和炭化水素からなるグラフト共重合体の形成を備えた、極性基を用いて改変されている。

20

【0009】

その他の文献には、フッ素重合体からなる第一層とポリアミドからなる第二層との間の十分な粘着性を提供することが可能な特定の粘着促進層について記載されている。

【0010】

一例として、米国特許第5,576,106号明細書（特許文献4）には、電離放射線の照射により粒子の表面にグラフトしたフッ素重合体が粘着促進層として提案されている。ここで使用されるフッ素重合体はE T F E又はP V D Fからなり、とりわけ無水マレイン酸がグラフト試薬として提案されている。

【0011】

30
欧洲特許出願公開第0767190号明細書（特許文献5）には、フッ素重合体からなる内部層とポリアミドからなる外部層を備えた多層複合物であって、完全に重合されたポリアミドと、続いて混合されるジアミン、例えばデカンジアミン（d e c a n e d i a m i n e）とからなる粘着促進層がこれらの間に存在することが記載されている。遊離型のジアミンが更に存在するとアミノ基のカルボキシル基に対する比率が増加するので、好ましい接着性が達成されるということが、ここでは述べられている。

【0012】

米国特許第5,284,184号明細書（特許文献6）には、同様に内部層として、フッ素重合体からなる層を有し、外部層としてポリアミドの層を有する素朴な配管が記載されている。これらの間には熱可塑性粘着促進層が存在し、これについて提供される具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリ酢酸ビニル／ポリウレタンビニル（p o l y v i n y l a c e t a t e / u r e t h a n e）ブレンド及びこれらの混合物である。

30

【0013】

米国特許第5,891,538号明細書（特許文献7）には、フッ素重合体とポリアミドとの間の粘着促進剤として、これらの二つのシステムからなる混合物の提案された多層構造、特にポリアミドとフッ素樹脂及びフッ素ゴムとの混合物が記載されている。

【0014】

米国特許第5,383,087号明細書（特許文献8）には、フッ素重合体内部層とポリアミド6、ポリアミド12又はポリプロピレンからなる外部層とを備える多層管が記載されており、これら二層の間の粘着促進剤としてフッ素重合体／ポリアミドブレンドが使

40

50

われている。

【0015】

しかしながら、フッ素重合体及びポリアミドからなるブレンドで構成される粘着促進剤は、単に物理的な相互作用を利用するのみであり、従って、比較的低い粘着値を有するのみである。更に、長期的にはフッ素重合体がデヒドロフッ素化したりフッ素重合体が分解したりする結果となるので、フッ素重合体／ポリアミドブレンドの使用には問題がある。結果として生じるフッ化水素は呼吸器を刺激する非常に腐食性の強いガスであり、これらの要因の大部分が環境及び安全上の理由のために容認できない。

【0016】

欧洲特許出願公開第0670774号明細書（特許文献9）にも、またこれらの用途に使用可能な接着促進層が記載されており、該接着促進層はポリアミド及びポリフッ化ビニリデンからなるブレンドからもたらされている。

10

【0017】

欧洲特許出願公開第0637509号明細書（特許文献10）には、フッ素重合体、ポリエステル及びポリアミドからなる五層の管が記載されている。二つの粘着促進層は熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルプロックアミド、ポリエステルプロックアミドポリオレフィン及びポリエステル共重合体からなる。

【0018】

【特許文献1】独国特許出願公開第4326130号明細書

20

【特許文献2】欧洲特許出願公開第0511094号明細書

【特許文献3】米国特許第6,524,671号明細書

【特許文献4】米国特許第5,576,106号明細書

【特許文献5】欧洲特許出願公開第0767190号明細書

【特許文献6】米国特許第5,284,184号明細書

【特許文献7】米国特許第5,891,538号明細

【特許文献8】米国特許第5,383,087号明細書

【特許文献9】欧洲特許出願公開第0670774号明細書

【特許文献10】欧洲特許出願公開第0637509号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0019】

本発明は、例えば同時押出プロセス時に熱可塑性で加工に適したフッ素重合体、特にT F E、H F P及びV D Fからなるフッ素重合体に対する強固な粘着性によって直接結合することが可能なポリアミドからなり、そして、更に望ましくはポリアミドからなる層を備えた粘着促進層として役立つ層を提供するという目的に基づいている。更なる目的は、これらのフッ素重合体成型組成物とポリアミド成型組成物とからなる熱可塑性多層複合物を提供することである。そこから生成される成型組成物及び熱可塑性多層複合物は、熱可塑性多層複合物において互いに強く接着し；それらは、特に望ましくは燃料に耐性を示し、十分に低い浸透性を示す。従って、具体的に言うと、本目的は、少なくとも一つのフッ素重合体の第一層そしてまた少なくとも一つの別の層からなる改良された熱可塑性多層複合物を提案することであり、その少なくとも一部の領域は第一層と直接接触している。

40

【課題を解決するための手段】

【0020】

この目的は、第二層がポリアミド-ポリアミン共重合体からなることで達成される。

【0021】

従って、本発明の核心は、接着層としてポリアミド-ポリアミン共重合体を用いることで、フッ素重合体からなる層に対する好ましい粘着性を提供することにある。非常に驚くべきことに、これらの共重合体が著しく好ましい粘着性を示すことが見出された。

【0022】

従って、本発明は、特に、ポリアミドからなる層、又はポリアミド-ポリアミン共重合

50

体からなり、熱可塑性で加工に適したフッ素重合体に対する強固な粘着性によって結合される新規な粘着促進剤、又はポリアミドからなる別の層に対する強固な粘着性によってこれらのフッ素重合体を結合させることを提供する。本発明の粘着促進剤ポリアミド - ポリアミン共重合体組成物からなる層は多層複合物の中間層として使用されることが可能であり、強い粘着性を備えた個別の層の結合を達成する。

【0023】

しかしながら、本発明はまた第三又は更なる層のない多層複合物、すなわち、第二層が表面層（例えば外部層）である多層複合物も提供する。

【0024】

これらのポリアミド - ポリアミン共重合体が粘着促進層のためのブレンド中の構成要素として、従来技術にて以前に言及されていたことも指摘すべきである。一例として、参照として欧洲特許出願公開第1216825号明細書又は、欧洲特許出願公開第1216826号明細書を引き合いに出すと、これら文献はおおむね、ポリアミド（好ましくは、ポリアミド6、ポリアミド66又はポリアミド6/66、又はさもなければこれらの混合物）からなる成型組成物から構成される層であって、状況に応じてポリアミン - ポリアミド共重合体と共に処理され、そしてまた、別のポリアミド（望ましくはポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド612、ポリアミド1012、ポリアミド1212又はさもなければこれらの混合物）の若干の重量と共に処理され、そしてまた、適切な場合、それに隣接するエチレン - ビニルアルコール共重合体（欧洲特許出願公開第1216826号明細書）からなる層を包含する多層複合物が記載されている。ポリアミドからなる層は、管の場合、ここでは望ましくは外側に配置される。ここでの目的は本質的には、ポリアミドからなる成型組成物中の融和剤（compatibilizer）としてポリアミン - ポリアミド共重合体を提供するか、又は、このポリアミン - ポリアミド共重合体がない場合、工程中にアミノ基転移反応が行われ、そして配合工程の間に融和剤の機能を担うポリアミドブロック共重合体をもたらすのに十分高い温度に配合温度を設定することの何れかである。この手段は、望ましくはまた、例えば次亜リン酸、ジブチル錫オキシド、トリフェニルホスフィン又はリン酸のような適切な触媒を添加することを経て支援される。

【0025】

しかしながら、ポリアミド - ポリアミン共重合体、特に混合物中にポリアミドフラクションが更に存在しないポリアミン - ポリアミド共重合体がフッ素重合体層に対して好ましい粘着特性を時々有し得たという効果について如何なるコメントも、これらの文献のどこにも存在しない。そして同様に、それは化学的に完全に異なる層、例えばポリアミド又はエチレン - ビニルアルコール共重合体、に関する粘着促進剤にだけ常に関係するので、その文書によって、フッ素重合体層用の粘着促進剤としての用途と完全に異なる用途が明らかにならない。

【0026】

ポリアミド - ポリアミン共重合体を開示している別の文献、例えば欧洲特許出願公開第1065236号明細書、欧洲特許出願公開第1217041号明細書、欧洲特許出願公開第1216823号明細書、そして更に米国特許第3,442,975号明細書は、欧洲特許出願公開第1216825号明細書及び欧洲特許出願公開第1216826号明細書と同じようにみなされなければならない、なぜならそれらもまたフッ素重合体からなる隣接層の可能性について何ら言及していないからである。

【0027】

多層複合物の第一の好ましい実施の形態としては、フッ素重合体が、エチレンの有無にかかわらず、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）、ビニルフッ化物（VF）、過フッ素化メチルビニルエーテル（PMVE）又はフッ化ビニリデン（VDF）のようなモノマーからなるフッ素重合体、又はそれらの混合物から選択されることを特徴とする。単独又は共重合体を使用してもよい。第一層は、特に好ましくはエチレン - テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）からなる、或いはポリフッ化ビニリデン（PVDF）からなる層である。フッ素重合体はまた、PVDFからなる共

10

20

30

40

50

重合体であってもよい。この層は、第二層に対して好ましい接着性がもたらされるために、例えば表面処理（欧洲特許出願公開第0551094号明細書参照）又はフッ素重合体の化学的改変（独国特許出願公開第4326130号明細書参照）によって（改変しても良いが）改変される必要がない。すなわち、これは望ましくはフッ素重合体からなる層であるが、粘着性に関して改変されていない。

【0028】

冒頭で既に述べたように、この熱可塑性多層複合物の別の好ましい実施の形態において、中空体という形態を取っても良く（ここ及び以下でまた、中空体の特徴を取り上げる）、或いは、被覆物という形態を取っても良い、ここで、多層複合物が中空体である場合、第一層は望ましくは中空体の内側に向かって面している。第二層が第三層に関して粘着促進剤として作用する、すなわち第二層の少なくとも一部の領域を第三層、特に望ましくはポリアミドからなる第三層と直接的に接触させることができるように好ましい。特に、第二層のポリアミド-ポリアミン共重合体及び第三層のポリアミドが少なくともある程度類似している場合、又は、再度好ましくは、第二層及び第三層のモノマーの少なくとも95%が同一である場合、好ましい粘着性が第二層と第三層との間で達成されることが可能である。

10

【0029】

別の好ましい実施の形態の特徴は、多層複合物が中空体であるということであり、ここで、（装置はまた内側の更なる層を有してもよいが）第一層は中空体の内側に向かって少なくとも間接的に面しており、第三層は中空体の外側に向かって少なくとも間接的に面しており、そして好ましくは層は好ましくは本質的に直接全表面に互いに接触している。

20

【0030】

第二層のポリアミドのポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層のポリアミドは脂肪族ラクタム又は4乃至44の炭素原子、好ましくは4乃至18の炭素原子、特に12の炭素原子を有する-アミノカルボン酸からなる重合体又はポリ縮合物（polycondensates）であり、或いは、6乃至20の炭素原子を有する芳香族-アミノカルボン酸からなる重合体又はポリ縮合物（polycondensates）であることが望ましい。代わりに又は加えて、第二層のポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層のポリアミドは、少なくとも一つのジアミン及び少なくとも一つのジカルボン酸からなるポリ縮合体（polycondensates）であっても良く、いずれの場合においても2乃至44炭素原子を有する。ジアミンは以下の官能基：エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン（=ヘキサメチレンジアミン）、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、m-及びp-キシリレンジアミン、シクロヘキシルジメチレンジアミン、ビス（p-アミノシクロヘキシル）-メタン及びそれらのアルキル誘導体から選択されるジアミンの少なくとも一つ以上であり、及び/又はジカルボン酸は以下のジカルボン酸：コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸及びナフタレンジカルボン酸の一つ以上である。しかしながら、特定のラクタム又は-アミノカルボン酸が、ポリアミド-ポリアミン共重合体の準備のためのポリアミン、例えば（分岐）ポリエチレンイミンと共にユニットとして特に好ましい。

30

【0031】

本発明の別の好ましい実施の形態において、第二層のポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層のポリアミドの主成分は、PA6、PA11、PA46、PA12、PA1212、PA1012、PA610、PA612、PA69、PA6T、PA6I、PA10T、PA12T、PA12I、これらの混合物又はこれらのポリアミドからなる共重合体から選択されるホモ-及びコ-ポリアミドであり、特に好ましいものとしてはPA11、PA12、PA1212、PA10T、PA12Tが挙げられ又は上述のポリアミドからなる共重合体、特にPA12T/12、PA10T/12、PA12T/106及びPT10T/106が挙げられる。第二層のポリアミド-ポリアミン共重合体及び/又は第三層のポリアミドの主成分はまた、PA6/66、PA6/612、PA6/66

40

50

/ 610、P A 6 / 66 / 12、P A 6 / 6T 及び P A 6 / 6I であっても良い。これらのポリアミド又はポリアミド - ポリアミン共重合体は他の重合体の添加、特にポリオレフィンからなる、アクリル酸でグラフトされた、又は無水マレイン酸でグラフトされた重合体又は共重合体、及び / 又は U V 安定剤及び熱安定剤、結晶化促進剤、可塑剤、難燃剤、衝撃改質剤及び潤滑油のような添加物の追加を享受しても良い。

【0032】

本発明の別の好ましい実施の形態において、第二層のためのポリアミド - ポリアミン共重合体を準備するために採用されるポリアミンは、ポリビニルアミン、(例えは、独国特許出願公開第 19654058 号明細書に記載されているような交互ポリケトンから調製された) ポリアミン、デンドリマー又は特に好ましくは線形又は分岐ポリエチレンイミンである。それらが線形又は分岐ポリエチレンイミンである場合、これらは望ましくは 500 乃至 25000 g / mol 、特に 800 乃至 5000 g / mol の範囲のモル質量を有する。それらはまた望ましくは、 20 にて約 1200 乃至約 5000 MPa*s の範囲の粘性を特徴とする。

【0033】

概して、第二層 (すなわち、ポリアミド - ポリアミン共重合体) の成型組成物は、 500 乃至 300 μeq / g の範囲のアミノ末端基の濃度を特徴とする。それはまた、好ましくは配管又は容器について 10 乃至 50 cm³ / 10 分、又は光学導体の被覆物について 50 乃至 500 cm³ / 10 分の体積流動指数 (MVR, メルト体積速度) を有する、なおこれは ISO 1133 によって 275 / 5 kg にて測定された。体積流動指数 MVR (メルト体積速度、前の MVI 、メルト体積指数) は体積流動指数であり単位は 10 分当たりの cm³ である、なおこれは標準化された MVR 装置を使用して 275 にて 4 分の融解時間及び 5 kg の装填にて測定された。

【0034】

フッ素重合体からなる第一層はまた、特に好ましくはカーボンブラック粒子又は黒鉛粒子又は他の導電性添加物の混合物によって静電気防止作用を備えさせても良い。これらの条件の下で、ポリアミドからなる更なる層に好ましい粘着性をもたらすことは概して極めて困難であるが、これは層 2 に発明の成型組成物を用いる現事例において達成されることが可能である。

【0035】

第二層のための本発明の成型組成物は、ポリアミド - ポリアミン共重合体中の共通の成分 (co - component) として、ポリアミン、特に望ましくはポリエチレンイミンを包含し、その好ましい量は 0.2 乃至 5 重量 % 、より望ましくは 0.4 乃至 1.5 重量 % であり、残りの共重合体の共通のフラクション (co - fraction) としては望ましくはポリアミドからなることを特徴とする。しかしながら、その他の添加物、例えは衝撃改質剤、可塑剤等が同様に第二層に存在しても良い。

【0036】

本発明の多層複合物のその他の好ましい実施の形態は、従属クレームに記載されている。

【0037】

本発明はまたポリアミド - ポリアミン共重合体からなる層、特にポリアミド - ポリエチレンイミン共重合体からなる層のフッ素重合体基板に対する粘着層としての使用を提供し、特に本発明はフッ素重合体からなる基板とポリアミドからなる層との間の粘着性を提供するためのものである。すなわち、上述された多層複合物の第二層は、望ましくは粘着促進剤として作用する。

【0038】

本発明はまた、上記の熱可塑性多層複合物の流体運搬配管又は容器としての、特に自動車部門、一例としてガソリン又はディーゼルのための例えは燃料配管としての使用を提供する。その他、 PMMA の方向を向いている層がフッ素重合体からなる層である場合、特に PMMA からなる光学核を備えた光学導体 (導波板) 被覆物として使用される。

10

20

30

40

50

【0039】

本発明はまた第一層が少なくとも間接的に0.01乃至0.7mmの範囲の厚さの内部層であり、第二層は、それと接触する0.05乃至0.3mmの厚さの接着促進層であり、そして第三層は少なくとも間接的に0.2乃至0.8mmの厚さを有する外部層であることを特徴とする上記種類の多層複合物を含む重合体配管を提供する。

【0040】

重合体配管の少なくとも一つの層、望ましくは内部層は電気伝導性であって良く、及び/又は第一層の内側は導電性且つ望ましくは重合体主成分が第一層のものと同じ別の最内部層を有していても良いということは一般的に真実である。

【0041】

10

最後に、本発明は上記の種類の熱可塑性多層複合物からなる特に中空体の製造方法を提供し、第二層のための成型組成物の調製のため、ラクタム(又は-アミノカルボン酸)ポリアミン、特にポリエチレンイミンそしてまた水が第一に高温で均質化され、そして次に更に高温の約300にて2時間以上高圧にて重合し、そしてまた次に、大気圧及び低温にし、ポリアミド-ポリアミン共重合体を得たことを特徴とする。第一層、第二層、そしてまた存在するのであれば第三層、そして適切な場合その他の外部層又は内部層が同時押出成型プロセスにて接合され、特に望ましくは管又は配管又は容器が得られる。

【0042】

本発明の多層複合物は、電気工学、機械工学及び自動車産業の部門そしてまた、光学データ転送の分野にて設計される構成材中に使用され、物理的/光学的理由の何れであろうともフッ素重合体が導波板を被覆する第一層として使用される。それらはまた特に、例えば自動車産業の部門のフィルムとして又は多層管として使われる。従って、本発明はまた、(特に、ポリアミド12からなる)ポリアミド及びフッ素重合体、例えばETFE、又はVDF、TFE及びHFPからなる三元重合体からなる管を互いに強力な接着性にて結合させるための同時押出プロセスにおいて特に使用されることが可能なポリアミド-ポリアミン共重合体粘着促進剤を提供する。個々の層の間のこの結合はパイプ押出の後、直接存在し、そして、これらの本発明の多層管が燃料と接触した後でさえ残る。

20

【0043】

本発明の更なる説明のため実施例を図面と共に以下に用いる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0044】

図1は、本発明の実施例としての目的を果たす熱可塑性多層複合物4からなる燃料配管の一般的な構造を示している。配管は、まず第1層、内部層1によって外側を囲まれる内部空間5を含む。直接内部層1と接触して、第二層、粘着促進層2が存在する。第三層、外部層3は、外部空間6に対し燃料配管の範囲を定め、中間層2と直接接する。一例として、内部空間5に向かって又は外部空間6に向かって配置される、図示はしていない他の層も使用されて良い。

【0045】

本発明は、フッ素重合体からなる層の内部層1のための使用方法を提案する。この種の層は、理想的なバリア機能を有する。この種の第一層は、特に好ましくはエチレン-テトラフルオロエチレン(ETFE)からなる層であり、(一例として、Kunststof f-Kompendium [プラスチック概論]、A. Franck及びK. Biederbick, 第二版、1988、112頁、及びまた153頁; 又はKunststof f Taschenbuch [プラスチックハンドブック]、K. Oberbach, 第28版、2001, 23頁及びまた469頁参照)。典型的には、これは約25重量%のエテン及び75重量%のテトラフルオロエテンからなるおよそ交互共重合体、すなわち約1.2:1のモル比率を有する共重合体である。もう一つの方法として、ポリ(ビニリデンフッ化物)(PVDF)、一例として(Kunststof f-Kompendium [プラスチック概論]、A. Franck及びK. Biederbick、第2版、1988, 152頁; 又はKunststof f Taschenbuch [プラスチック

40

50

ハンドブック]、K. Oberbach、第28版、2001、23頁及びまた467頁を参照)、部分的結晶の熱可塑性物質材から、内部層を形成することが可能である。

【0046】

外部層、第三層3はポリアミドからなる層であり、望ましくはポリアミド12からなる。例えば、衝撃改質剤及び/又は他の添加物といった添加物は、この層に加えられても良い。

【0047】

ポリアミドからなる更なる層に対する粘着性が同時に提供されなければならない場合、ETFE共重合体のための又はPVDF共重合体のための粘着促進システムは、特に、調製が困難である。

10

【0048】

1つの可能性は、先行技術文献(欧洲特許出願公開第0551094号明細書参照)において以前言及されるように、ETFE層のコロナ処理の後にポリアミドによる被覆が行われることである。この欠点は、低押出速度及び一定の粘着値を実現することが困難である。その他の可能な解決法は、フッ素重合体の同時押出及びアミノ末端基を過剰に有するポリアミドである。過剰なアミノ末端基を達成する通常の方法は、重合プロセスの間に塩基性の調整剤(又はのわずかに超過した量のジアミン)を追加することである。ここにおける実例としてはヘキサメチレンジアミン又はデカンジアミン又はドデカンジアミンのようなジアミンである。ここでの欠点は、高濃度のNH₂末端基を達成するために大量の調整剤が必要であることであり、そしてこれらはCOOH末端基との反応を経てポリアミド鎖中へ又は鎖上へ導入されるようになるので、それらはモル質量を限定し、その結果として得られるポリアミドが極端に低い粘度を有することとなってしまう。しかしながら、高粘度のポリアミドは、特にETFEとの同時押出のために必要とされる。

20

【0049】

これは、ポリアミドモノマーの重合の間の低分子量のアミン調整剤の使用を避け、代わりに、例えばポリアミンのようなアミノ基を有する重合体を使用することによって達成されることができる。これらのポリアミンの実例は(例えば、BASF、独国製のルパーソル(登録商標)として入手できる)ポリエチレンイミンである。これらは、ポリアミド-ポリアミン共重合体を生産する場合の、高分子への重合調整剤と呼ばれても良いものとして立脚されている。

30

【0050】

0.5乃至1.5重量%の量のポリエチレンイミンが重合プロセスの間又は反応混合物中に添加されたポリアミド-ポリアミン共重合体は、ETFE共重合体に対して非常に好ましい粘着性を有することをここに見出した。

【0051】

本発明の層2のための成型組成物にて使用されるポリアミド-ポリアミン共重合体は、都合の良いことに、ポリエチレンイミン及び脂肪族ラクタムからなるポリ凝縮物、又は4乃至44の炭素原子、望ましくは4乃至18の炭素原子を有する-アミノカルボン酸、又は6乃至20の炭素原子を有する芳香族の-アミノカルボン酸からなるポリ凝縮物を包含する。

40

【0052】

本発明のポリアミド-ポリアミン共重合体の特に好ましい主成分は、PA6, PA11, PA46, PA12, PA1212, PA1012, PA610, PA612, PA69, PA6T, PA6I, PA10T, PA12T, PA12I, これらの混合物又はこれらのポリアミドに基づく共重合体から選択されるホモ-及びコ-ポリアミドによってここに提供され、特に好ましいものとしては、PA11、PA12、PA1212、PA10T、PA12Tと、上述のポリアミド、特にPA12T/12、PA10T/12、PA12T/106及びPT10T/106に基づく共重合体とが挙げられる。本発明のポリアミド-ポリアミン共重合体の主成分はまた、PA6/66、PA6/612、PA6/66/610、PA6/66/12、PA6/6T及びPA6/6Iであっても良い。

50

しかしながら、その他の従来の重合体はまた、特定の目的のためにポリアミド - ポリアミン共重合体に添加されても良い。それらは、さらに U V 安定剤、熱安定剤、結晶化促進剤、可塑剤、難燃剤、衝撃改質剤及び潤滑油のような通常の添加物からなっていても良い。

【0053】

第二層 2 の本発明のポリアミド - ポリアミン共重合体に存在し得る更なる重合体は、機能化された重合体であり、その中にはアクリル酸又は無水マレイン酸でグラフトされたオレフィンからなる単独重合体又は共重合体がある。

【0054】

以下の実施例は本発明を例示するが、それを限定しない。

【0055】

第二層 2 、ポリアミド - ポリアミン共重合体に使用される材料 :

ポリアミドユニット : ラウロラクタム (潜在的な P A 1 2 の条件で)

ポリアミン : ポリエチレンイミン (ルパソール、 B A S F 、 D E 、表 1 参照)

【0056】

【表 1 】

【表 1 】

| | ルパソール G 1 0 0 | ルパソール F G | ルパソール G 2 0 w f r |
|-------------------------|---------------|-----------|-------------------|
| 粘度、 2 0 ℃ (m P a * s) | 1 2 0 0 | 3 0 0 0 | 5 0 0 0 |
| モル質量 (g / モル) | 5 0 0 0 | 8 0 0 | 1 3 0 0 |
| アミノ末端基 (μ e q / g) | 8 0 0 0 | 1 4 0 0 0 | 1 5 0 0 0 |
| 水分含有量 (%) | 5 0 | 1 | 1 |

w f r : 無水

衝撃改質剤 : 無水マレイン酸によりグラフトされたエチレン - プロピレン共重合体

MVR 2 7 5 ℃ / 5 k g : 1 3 c m³ / 1 0 分

(D I N I S O 1 1 3 3 : 1 9 9 1)

D S C 融点 : 5 5 ℃

【0057】

第二層 2 、ポリアミド - ポリアミン共重合体の出発物質の調製方法 :

混合器及び重合オートクレーブから構成される 1 3 0 リットルの圧力反応器に、材料を準備した。ラウロラクタム (L a u r o l a c t a m) 、調整剤 (ポリエチレンイミン、ルパソール) 及び水を混合器へ添加し繰り返し窒素で不活性化した (i n e r t i z e) 。温度を 1 8 0 まで上昇させ、重合混合物を 6 0 分間均質化した。次に、温度を 3 2 0 まで上昇させるとすぐに、ラウロラクタムの開環が 2 0 b a r にて 5 時間にわたって起こる。大気圧まで減圧した後、重合プロセスが窒素の流れの下で 2 時間の期間にわたって 2 9 0 にて起こる。重合体調製プロセスの終わりに 3 0 m b a r の減圧が用いられ、ポリアミド - ポリアミン共重合体の高度な重合が達成される。

【0058】

ポリアミド - ポリアミン共重合体は、例えば衝撃力を増加させるために、更なる重合調整剤の追加の後に、純粋な形態又はその他の何れかの形態のフッ素重合体に対する接着促進剤として使用されても良い (表 3 参照) 。これらの重合調整剤は、続く従来の二軸押出機を用いた形成工程のために添加されても良い。

【0059】

特に更なる層を合成して結果として生じる材料の特性の測定 :

本発明の成型組成物及び本発明ではない成型組成物 (比較例) の試験を実施する際に、以下の仕様を使用した。

【0060】

10

20

30

40

50

MVR : ISO 1133 ; 1991 による 275 / 5 kg での (メルト体積速度)

IR : ISO 179 / 1eU による衝撃抵抗

NIR : ISO 179 / 1eU によるノッチ付き衝撃抵抗

Re1. 粘度 : EN ISO 307 による m - クレゾール中の 0.5 重量 % の濃度の標本の溶液にて測定した

降伏応力、裂け目での引っ張り歪み及び弾性の引張係数を ISO 527 によって測定した。

【0061】

2又は3層で構成された一片、ETFE (層1) 及び本発明のポリアミド - ポリアミン共重合体 (層2)、又はETFE (層1) 及び本発明のポリアミド - ポリアミン共重合体 (層2) 及びPA12ポリアミド (層3) の押出を経て接着値を測定した。 10

【0062】

使用するETFE共重合体は、デュポン製の (登録商標) テフゼル2202からなっていた。これはエチレン及びTFEからなる融解 - 加工処理可能な共重合体であり、高速で加工処理されることが可能である。

【0063】

以下の表は、成型材料 (ポリアミド - ポリアミン共重合体) に関する、そこから生成された多層複合物の組成及び試験データを示している。比較例では、低分子量調整剤 (ヘキサメチレンジアミン) が反応混合物にポリエチレンイミンの代わりに (共通の成分及び重合鎖調整剤として) 添加されたシステムが使用された。表2の相対粘度から分かるように、低分子量調整剤は初期の段階で鎖の成長を遅らせ、よって、より高い相対粘度となることを防止する。 20

【0064】

【表2】

[表2] ポリアミドーポリアミン共重合体

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 対照1 |
|---------------------------|----------------------|----------|----------|--------|-----------|---------|---------------|
| 反応混合物 | | | | | | | |
| ラウロラクタム | 9.9 | 9.9. 2.5 | 9.8. 7.5 | 9.9 | 9.9. 5.66 | 9.9 | 9.9. 4 |
| ルパソール G100 (50%濃度) | 1 | 0. 7.5 | 1. 2.5 | 1 | | | |
| ルパソール FG | | | | | 0. 4.34 | | |
| ルパソール G20WFR | | | | | | 0. 4.61 | |
| ヘキサメチレンジアミン (60%) | | | | | | | 1. 0.1 |
| 水 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 3. 7.5 |
| 完成した成型組成物 | | | | | | | |
| 水分含有量 | 0. 0.2 | 0. 0.2 | 0. 0.1 | 0. 0.2 | 0. 0.3 | 0. 0.2 | 0 |
| Re1. 粘度 (0.5%、m/クレゾール) | — | 1. 9.6 | 1. 9.6 | 1. 9.3 | 2. 1.3 | 2. 1.0 | 2. 0.6 1. 6.5 |
| MVR (275°C/5kg) | cm ³ /10分 | 2.8 | 2.5 | 2.2 | 1.4 | 2.0 | 4.6 7.0 |
| COOH末端基 | μeq/g | 2.0 | 2.8 | 1.1 | 2.4 | 3.4 | 2.0 1.5 |
| NH ₂ 末端基 | μeq/g | 1.08 | 8.8 | 1.19 | 9.8 | 6.4 | 9.9 1.00 |
| 末端基総量 | μeq/g | 1.28 | 1.16 | 1.30 | 1.22 | 9.8 | 1.19 1.15 |
| メタノール抽出物 | % | 0. 9.5 | 1. 0.3 | 1. 3.3 | 1. 0.7 | 0. 8.9 | 0. 9.3 0. 9 |
| 融点 | ℃ | 180 | 180 | 178 | 180 | 180 | 180 1.80 |

これら全てのデータの単位は重量%である。

以下の接着を二つの層の剥離による剥離試験にて測定した：

本発明：本発明実施例1における層1／層2： 20 N

比較例：比較例1における層1／層2 3 N

【0066】

【表3】

[表3] 衝撃-抵抗 ポリアミド-ポリアミン共重合体

| | | 7 | 8 | C2 |
|------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| 本発明の実施例4のポリアミド／ポリアミン共重合体 | % | 90 | | |
| 本発明の実施例6のポリアミド／ポリアミン共重合体 | % | | 90 | |
| 比較例のポリアミド12 | % | | | 90 |
| 衝撃改質剤 | % | 10 | 10 | 10 |
| | | | | |
| 水分含有量 | 重量% | 0.015 | 0.018 | 0.018 |
| NH ₂ 末端基 | μeq/g | 82 | 82 | 39 |
| COOH末端基 | μeq/g | 30 | 22 | 19 |
| 末端基総量 | μeq/g | 112 | 104 | 58 |
| メタノール抽出物 | % | 1.43 | 1.56 | 1.42 |
| MVR 275°C/21.6kg | cm ³ /10分 | 100 | 280 | 160 |
| R e l. 粘度 (0.5%, m/クレゾール) | - | 1.97 | 1.90 | 2.01 |
| 弹性の引張係数 | Mpa | 1250 | 1200 | 1150 |
| 降伏応力 | Mpa | 35 | 35 | 5 |
| 降伏応力での引っ張り歪み | % | 5 | 5 | 35 |
| 最大抗張力 | Mpa | 40 | 35 | 40 |
| | | 7 | 8 | C2 |
| 裂け目での引っ張り歪み | % | 115 | 115 | 200 |
| 衝撃抵抗、23°C | kJ/m ² | 破碎なし | 破碎なし | 破碎なし |
| 衝撃抵抗、-30°C | kJ/m ² | 破碎なし | 破碎なし | 破碎なし |
| ノッチ付衝撃抵抗、23°C | kJ/m ² | 45 | 35 | 70 |
| ノッチ付衝撃抵抗、-30°C | kJ/m ² | 13 | 12 | 17 |

10

20

30

40

【0067】

層3、ポリアミド12層に対する層2の粘着性の測定：

二層についての試験を実施した。ポリアミド12-ポリアミン共重合体層と外部層のポリアミド12との間の粘着性は、高い化学類似性のために、これらの層が分離できないほど大きい。

【0068】

表2及び3中の本発明の実施例によって示すように、ポリアミド-ポリアミン共重合体の共通の構成要素としてポリアミンを使用するときのみ、ポリアミドが高粘度となり、同時にNH₂末端基の濃度が50 μeq/gより大きくなる。ETFEのようなフッ素重合

50

体とポリアミドとからなる多層システムが好ましい層の接着性によって生じることになる時、これらの二つの要因は、とりわけ重要である。

【0069】

衝撃改質ポリアミド - ポリアミン共重合体を用いて達成されるフッ素重合体とポリアミド - ポリアミン共重合体との間の粘着値は、衝撃改質剤なしで達成される値と同じである。

【図面の簡単な説明】

【0070】

【図1】多層構造を備えた燃料配管の横断面を示すものである。

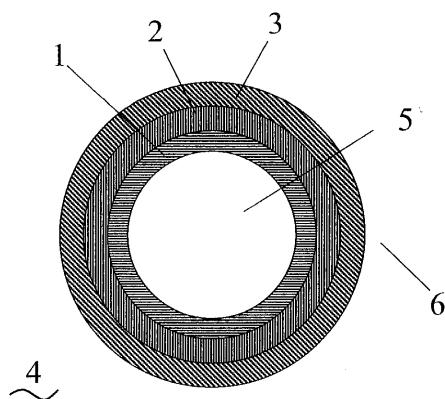
【符号の説明】

10

【0071】

- 1 内部層、第一層
- 2 接着促進層、第二層
- 3 外部層、第三層
- 4 熱可塑性多層複合物
- 5 内部空間
- 6 外部空間

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 アンドレ スチューツエル
スイス国、7206 イギス、ブンガートベーク 34

審査官 河原 肇

(56)参考文献 特開平09-194815 (JP, A)
特開2002-240221 (JP, A)
特表2002-511806 (JP, A)
国際公開第03/039840 (WO, A1)
特開平06-286079 (JP, A)
特表2005-507804 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | | |
|--------|-----------|----------|
| B 32 B | 1 / 00 - | 43 / 00 |
| C 08 G | 69 / 00 - | 69 / 50 |
| C 08 J | 7 / 04 - | 7 / 06 |
| C 09 D | 1 / 00 - | 201 / 10 |
| C 09 J | 1 / 00 - | 201 / 10 |
| F 16 L | 9 / 00 - | 11 / 18 |