(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
B32B 27/08

(45) 공고일자 2002년06월22일
(11) 등록번호 10-0319436
(24) 등록일자 2001년12월19일

(21) 출원번호 10-1994-0022710
(22) 출원일자 1994년09월09일

(65) 공개번호 특1995-0008115
(43) 공개일자 1995년04월17일

(30) 우선권주장 MI93A001929 1993년09월09일 이탈리아(IT)
MI94A001213 1994년06월09일 이탈리아(IT)

(73) 특허권자 오시몬트 에스.페.아.
오틸리오 마세롤리; 카를로 코그리아티
이탈리아공화국, 밀라노, 피아체타 마우릴리오 보시 3

(72) 발명자 마씨모포즐리
이탈리아공화국밀라노모짜비아보르사59
지안도멘니코비타
이탈리아공화국꼬모비아시몬느다로카르노5
래리로렌스카포이
미합중국60010일리노이배링턴힐스릿지로우드348

(74) 대리인 남상선

심사관 : 이정희

(54) 플루오르화된열가소성중합체와플루오르화되지않은열가소성중합체를포함하는다층구조물

요약

본 발명의 다층구조는 최소한 하나의 플루오르화된 열가소성 중합체 및 비-플루오르화된 열가소성 중합체와, 그 사이에 있는, 플루오르화된 열가소성 중합체, 비-플루오르화된 열가소성 중합체 및 염화되거나 염화되지 않은 반응성기를 가지는 공중합체로 이루어지는 이모노머를 포함하는 접착제 중간층으로 이루어진다. 이오노머 공중합체중의 반응성기의 양은 바람직하게는 3 중량% 이상이며, 일반적으로는 8-35% 이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 열가소성 재료의 다층체, 더욱 상세하게는 열가소된 플루오르화 중합체를 열가소성 중합체와 동시압출시켜서 다층 구조를 제조하는 방법에 관한 것이다.

다층을 형성하는 다양한 열가소성 재료의 여러 성질의 장점을 나타내는 다층 동시압출 제품을 생성시키기 위한 많은 열가소성 재료의 동시압출법이 당분야에 공지되어 있다.

열가소성 플루오르화 중합체는 이들의 우수한 화학적, 전기적 및 장벽 성질 때문에, 일반적으로 필름, 플레이트, 파이프, 케이블 또는 성형품과 같은 압출 제품을 생성시키기 위해 압출되거나 성형될 수 있다.

그럼에도 불구하고, 플루오르화된 중합체는 다른 플루오르화되지 않은 재료에 접착하기 어렵기 때문에, 플루오르화된 중합체를 동시압출시켜서 다층 압출 제품을 생성시키는 것은 어렵다.

플루오르화된 열가소성 중합체는 우수한 화학적 저항성, 높은 장벽 성질 및 전기 절연 성질을 나타내는 중합체이며, 이들 특징으로 인해, 화학 공업에서 화학 제품을 저장하고 운반하기 위해, 그리고 유출물 처리에 사용된다.

그럼에도 불구하고, 이들은 플루오르화되지 않은 중합체와 비교하여 기계적 저항성이 더 낮다.

따라서, 플루오르화된 열가소성 중합체와 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체를 커플링시켜서 이들 재료 둘 모두의 성질의 조합을 얻기 위한 다층 시스템을 제조하는 것이 절실히 요구되고 있다.

따라서, 해결하려는 문제점은 플루오르화된 열가소성 중합체와 플루오르화되지 않은 열처리 가능한 중합체의 가공, 성형 또는 압출에서 우수한 접착이 얻어지게 하는 우수한 접착제를 발견하는 것이다.

USP 4,677,017호에는, HALAR ^{R}(에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌 공중합체), ETFE(에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중항체) 및 FEP(테트라플루오로에틸렌/퍼플루오로프로펜 공중합체) 중에서 선택된 열가소성 플루오르화 중합체의 하나 이상의 층, 및 폴리아미드 및 에틸렌/비닐알코올 공중합체로부터 선택된 열가소성 중합체의 하나 이상의 층을 포함하는 다층 필름을 제조하는 방법이 공지되어 있으며, 여기에서 접착제는 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체, 올레핀/에스테르 공중합체 및 카르복실기 함유 올레핀 공중합체로부터 선택된다.

본 발명자들은 이들 접착제가 저온에서는 접착성을 나타내지만, 매우 고온에서 사용할 경우에 덜 효과적임을 발견하였다.

EPA 523,644호로부터, 지방족 폴리올과 플루오르화될 그라프트 공중합체의 블렌드를 접착 중간층으로서 사용하는, 하나의 지방족 폴리아미드층 및 하나의 플루오르화된 수지층을 갖는 플라스틱 라미네이트가 공지되어 있으며, 여기에서 플루오르화된 그라프트 중합체는 하나 이상의 플루오르화된 단량체를 함유하고 또한 불포화된 과산화 화합물을 포함하는 엘라스토머 공중합체 상에 하나 이상의 플루오르화된 단량체를 그라프팅시킴으로써 수득된다. 상기 특허에는, 기본 공중합체의 제조 및 중합에 의한 후속 단량체 그라프팅을 필요로 하는, 그라프트 중합체를 수득하는 방법이 기술되어 있다. 접착제를 제조하는 방법은 복잡하고, 최종 플라스틱 라미네이트는 만족스러운 성질들의 조합을 나타내지 않는다.

또한, WO 93/03922호로부터, 플루오르화된 공중합체와 열가소성 중합체의 다층 필름을 제조하는 방법이 공지되어 있으며, 여기에서는 접착층으로서 올레핀과 에틸렌계 불포화 알파-베타 카르복실산의 알킬 에스테르 공중합체가 사용되거나; 올레핀 및 작용기 부분, 일반적으로 불포화된 카르복실산 및 무수물을 포함하는 개질된 폴리올레핀, 또는 상기 접착제들의 블렌드가 사용된다.

다층 필름은 접착성이 높고, 장벽 성질이 우수하다.

본 발명의 목적은 고온에서 사용할 수 있는 플루오르화된 열가소성 중합체와 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체 사이의 접착 성질이 개선되고, 우수한 전기적, 화학적 저항성 및 장벽 성질이 조합된 다층 구조의 제조 방법을 제공하는 데에 있다.

상기 과제의 해결책은 하기에 기술되는 접착제를 사용함으로써 얻어진다.

따라서, 본 발명의 목적은 접착 중간층이 플루오르화된 열가소성 중합체 및 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체를 포함하는 블렌드 및 염화되거나 염화되지 않을 수 있는 반응성 기를 갖는 공중합체를 포함하는 이오노머 또는 이오노머의 혼합물을 포함하고 있는, 하나 이상의 플루오르화된 열가소성 중합체 및 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체를 포함하는 다층구조를 제공하는 데에 있다. 반응성 기의 양은 일반적으로 3 중량%를 초과하고, 바람직하게는 10 중량%를 초과하며, 더욱 바람직하게는 20 중량%를 초과한다.약 30 내지 50중량%가 또한 사용될 수 있다.

본 발명에 따르는 이오노머는 또한 반응성 기의 조성 및 야이 동일하거나 상이한 2개 이상의 이오노머의 블렌드를 의미한다. 반응성 기는 특히 아연에 의해 염화되는 것이 바람직하다.

공중합체의 예로는, 올레핀과 비닐아세테이트의 공중합체, 올레핀과 에스테르의 공중합체, 카르복실기를 함유하는 올레핀의 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물이 있다.

현재, 본 발명에서 사용되는 블렌드가 또한 고온에서, 심지어는 이오노머의 융점보다 높은 온도에서 동시 압출 제품에 우수한 기계적 저항성을 제공함을 발견하였다.

이러한 결과는 완전히 예기치 못한 것이며, 어떠한 이론과도 결부시키지 않고, 이것은 플루오르화된 열가소성 중합체 및 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체를 사용하는 블렌드 제조 동안 이오노머의 우수한 분산액으로 인한 것으로 보인다.

본 발명의 접착제 블렌드는, 100 부피부를 기존으로 하여, 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체 25 내지 73 부피%; 플루오르화된 열가소성 중합체 25 내지 73부피%; 및 상기 규정된 바와 같은 이오노머 2 내지 40부피%를 포함하며, 이들 성분의 합은 100부피%이다.

바람직하게는, 블렌드 중의 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체의 양은 30 내지 65부피%, 더 바람직하게는 40 내지 45부피%이고; 플루오르화된 열가소성 중합체의 양은 35 내지 65부피%, 더 바람직하게는 45 내지 52 부피%이고; 이오노머의 양은 8 내지 35 부피%, 더 바람직하게는 12 내지 25 부피%이다.

본 발명의 블렌드 중의 적합한 플루오르화된 공중합체로는, 예를 들어 에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(HALAR^{R}), 임의적으로 제 3 단량체를 포함하는 테트라플루오로에틸렌/피플루오로프로펜 공중합체, 플루오르화된 올레핀/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA, MFA)(여기에서 알킬의 탄소수는 1 내지 4개임), 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 플루오르화 비닐리덴 (공)중합체 또는 상기 공중합체들의 블렌드가 언급될 수 있다.

언급되는 플루오르화된 공증합체는 또한 3개 이상의 단량체를 함유할 수 있다.

본 발명에 따르는 바람직한 공중합체는 HALAR^{R}, ETFE, CTFE 및 PVDF이다.

플루오르화되지 않은 열가소성 중합체의 예로는, 셀룰로오스 중합체, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 11 및 나일론 12로서의 폴리아미드, 아미드 공중합체, 폴리카아보에이트, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트로서의 폴리에스테르, (코)폴리에스테르; 공중합체 ; 예를 들어 고밀도 및 저밀도 폴리에틸렌으로서의 폴리올레핀, 올레핀계 공중합체, 폴리이미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, PVC, 폴리술폰, 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 및 ABS가 언급될 수 있다.

바람직한 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체는 폴리에스테르, 폴리올레핀 및 폴리아미드이다.

이오노머에 사용되는 바람직한 공중합체로는, 예를 들어 탄소수 2 내지 12개의 올레핀의 공중합체 및 불포화 카르복실산의 알킬 에스테르로서의 알킬 에스테르 공중합체가 있다. 이들은 당분야에 널리 알려진 랜덤, 블록 또는 그라프트 공중합체이다. 올레핀의 예로는 에틸렌, 프로필렌, 펜텐-1 및 헥센이 있다. 알킬 에스테르로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸-부틸아크릴레이트 등이 있다. 일반적으로, 공중합체 중의 알킬에스테르의 양은, 4 내지 60 중량%일 수도 있지만, 10 내지 30 중량%가 바람직할 수 있다. 이들 공중합체는 또한, 예를 들어 말레산, 크로톤산, 푸마르산, 말레산 무수물 등으로서 1 내지 3중량%의 불포화된 카르복실산 및 이들의 무수물에 의해 개질될 수 있다.

특히 바람직한 예로는 염화되거나 염화되지 않은 에틸렌과 아크릴산의 공중합체(아크릴산의 양은 3 내지 15중량%, 바람직하게는 5 내지 10 중량%임), 및 에틸렌/메틸메타크릴레이트/아크릴산 중합체(공중합체 중의 작용기의 양은 20 내지 30중량%임)가 있다.

이들 생성물은 예를 들어 IOTEK^{R}, 예컨대 4000, 7510, 7520, SURLYN ^{R}, 예컨대 8120, PRIMACOR ^{R}로서 시판되고 있다.

아크릴산의 양이 15 중량%이고, IOTEK^{R}8000으로서 시판되고 있는 Na-염화된 에틸렌/아크릴산 공중합체가 또한 사용될 수 있다.

올레핀 공중합체는 탄소수 2 내지 8개의 올레핀 단량체, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체를 포함한다. 이들 공중합체는 또한, 상기 언급된 바와 같이, 폴리카르복실산 또는 이들의 무수물에 의해 개질될 수 있다.

일반적으로, 이들 산 개질제의 양은 10 중량%를 초과하고, 20 중량%를 초과하는 것이 바람직하다. 이오노머 공중합체는 당분야에 널리 공지된 방법에 의해 수득된다. 폴리올레핀은 또한 비닐 아세테이트에 의해 개질될 수 있다.

바람직하게는, 접착제 블렌드의 플루오르화된 열가소성 중합체 및 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체는 커플링시키려는 상응하는 플루오르화된 열가소성 중합체 및 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체와 동일한 유형이다.

또한, 일반적으로는 150 내지 600 미크론, 바람직하게는 300-500 미크론인 접착제 블렌드 필름의 얇은 두께가 본 발명에 따라 효과적이다.

접착제 블렌드를 얻기 위한 방법은 다음과 같이 수행하는 것이 바람직하다: 플루오르화된 열가소성 중합체, 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체 및 이오노머의 과립을 혼합기에 넣어서 균일한 블렌드를 수득한다.

혼합을 위해서는, 30분 내지 1시간의 시간이면 일반적으로 충분하다.

이렇게 얻어진 잘 분산된 블렌드는 실제 블렌드를 얻기 위하여 압출기 내로 운반되며, 압출기 온도는 최소한 블렌드 성분의 온도보다 높다.

단일 스크루우, 바람직하게는 이중 스크루우 압출기가 사용될 수 있다. 압출기로부터 유출되는 생성물이 본 발명의 접착제 블렌드이다.

블렌드를 얻기 위한 바람직한 상세는 실시예 1에 기재한 바와 같다.

본 발명에 따르는 최종 물품은 일반적으로 필름, 플레이트, 파이프, 케이블 또는 성형품으로서 사용할 수 있는 3개 이상의 층을 갖는 구조물이다.

최종 물품은 성형 또는 압출에 의해 수득할 수 있다.

본 발명에 따르는 접착 시험은 플루오르화된 열가소성 플레이트, 플루오르화되지 않은 열가소성 플레이트 및 블렌드 플레이트를 압축성형시키고, 계속해서 중간에 접착제 플레이트를 함유하는 열가소성 중합체의 2개의 작은 플레이트를 압축하여 성형시킴으로써 제조된다.

하기 실시예는 단순히 예시적인 것으로서, 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

HALAR®500 45 부피%, 폴리아미드 12(UBE R-HV) 45 부피%, IOTEK ®7520(작용기의 양이 26 중량%인 아연으로 염화된 에틸렌/메타크릴레이트-아크릴산의 공중합체) 10부피%의 과립을 건조 혼합시킴으로써 접착제 블렌드를 제조하였다.

블렌드는 직경이 18mm이고, L/D 비가 24인 단일 스크루우 압출기(Brabender)를 사용하여 압출시켰다.

헤드를 향한 호피에 의해 설정된 온도는 다음과 같다 : T(1) = 215℃, T(2) = 215℃, T(3) = 225℃, T(4) = 245℃, 융점 = 274℃.

스크루우 속도는 50 rpm으로 설정하였다. 사출기의 헤드 앞에서 중합체의 혼합을 개선시키기 위해, 60 메쉬, 80 메쉬, 100 메쉬 및 60 메쉬로 형성된 필터 팩을 사용하였다 :

100 ×50 ×1mm 크기의 HALAR®, 폴리아미드 12 및 0.5mm 블렌드 필름을 갖는 약간의 플레이트를 압축에 의해 따로따로 성형시켰다. HALAR®및 블렌드의 경우에, 성형 온도는 5분 동안 265℃이있으며, 대신에, 폴리아미드 12 플레이트는 스토브에서 사전 건조시킨 과립을 사전 건조시켜서 수분 흔적량을 제거한 후에 5분 동안 220℃의 온도에서 성형시켰다. 모든 경우에 있어서, 설정된 성형 압력은 10 내지 30 바아이다.

접착 테스트는 HALAR R 및 폴리아미드 플레이트 사이에 블렌드 필름을 삽입시켜 수행하였다. 필름의 길이는 HALAR®및 폴리아미드 플레이트 길이의 50%이다. 나머지 50%에는, 성형이 끝났을 때에, 결합되지 않은 두개의 층 사이에 표면 부분을 가져서 ASTM D 1876 표준에 따라 최종 접착 테스트를 수행할 수 있도록 하는 방식으로 알루미늄 시이트가 삽입된다.

3층 시스템을 압축 프레스 내에 삽입시키고, 2분 이내의 시간 동안 255℃의 온도로 만들었다. 이 온도에서, 모든 성분의 온도는 이들의 융점보다 높았다. 프레스 플레이트에 의해 부과되는 압력은 20 바아이었다. 제 2 프레스에 플레이트를 도입함으로써 냉각을 수행하였으며, 플레이트를 강제순환에 의해 수냉각시켰다.

결과는 매우 긍정적이었다. 2가지 상이한 조건에서 측정되는 접착강도는 하기의 결과를 제공하였다 :

시험 온도 23℃에서,

강도/폭 = 1.7 N/mm, 최소값

강도/폭 = 6.3 N/mm 최대값;

시험 온도 120℃에서,

강도/폭 = 0.9 N/mm, 최소값,

강도/폭 = 1.7 N/mm 최대값.

부분적으로는 블렌드와 HALAR®사이에서 일어나고, 부분적으로는 블렌드와 폴리아미드 사이에서 분리가 일어난다. 이러한 경우에, 접착 강도는 또한 블렌드 자체의 인장강도에 대한 저항에 좌우된다. ASTM D 1708 표준에 따르는 신장 강도 테스트에서 블렌드 필름은 22 MPa의 파단 하중 및 15%의 파괴시 신율을 제공한다. 블렌드 기계적 저항성은 블렌드가 단일 스크루우 압출기 보다 혼합에 있어 더 효과적인 이중 스크루우 압출기에 의해 압출되는 경우에 증가한다.

실시예 2

HALAR®500 45 부피%, 폴리아미드 12(UBE R-HV) 45 부피%, PRIMACOR ®3440(공중합체 아크릴산의 양이 9 중량%인 에틸렌/아크릴산 공중합체) 10 부피%의 과립을 건조 혼합시킴으로써 접착제 블렌드를 제조하였다.

블렌드를 실시예 1에 제시된 동일한 방식으로 압출시켰다.

100 × 50 × 1mm 크기의 HALAR®, 폴리아이드 12 및 0.5mm 블렌드 필름을 갖는 약간의 플레이트를 압축에 의해 따로따로 성형시켰다. HALAR®및 블렌드의 경우에, 성형 온도는 5분 동안 265℃에었으여, 대신에, 폴리아미드 12 플레이트는 과립을 스토브에서 사전 건조시켜서 가능한 수분 흔적량을 제거한 후에 5분 동안 220℃의 온도에서 성형시켰다. 모든 경우에, 설정된 성형 압력은 10 내지 30 바아이다.

접착 테스트는 HALAR®과 폴리아미드 플레이트 사이에 블렌드 필름을 삽입시켜 수행하였다. 필름의 길이는 HALAR®및 폴리아미드 플레이트의 길이의 50%이었다. 나머지 50%에는, 성형이 끝났을 때에, 결합되지 않은 두개의 층 사이에 표면 부분을 가져서, ASTM D 1876표준에 따라 최종 접착 테스트를 수행할 수 있도록 하는 방식으로 알루미늄 시이트를 삽입시켰다.

3층 시스템을 압축 프레스 내에 삽입시키고, 2분 이내의 시간 동안 255℃의 온도로 만들었다. 이 온도에서, 모든 성분의 온도는 이들의 융점보다 놓았다. 프레스 플레이트에 의해 부과되는 압력은 20 바아이었다. 제 2 프레스에 플레이트를 도입함으로써 냉각을 수행하였으며, 플레이트를 강제순환에 의해 수냉각시켰다.

결과는 매우 긍정적이었다. 23℃의 온도에서 측정되는 접착 강도는 하기의 결과를 제공하였다 :

강도/폭 = 0.55 N/mm, 최소값,

강도/폭 = 1.6 N/mm, 최대값.

부분적으로는 블렌드와 HALAR®사이에서 그리고 부분적으로는 블렌드와 폴리아미드 사이에서 분리가 일어났다. 이러한 경우에, 접착 강도는 또한 블렌드의 인장강도에 좌우된다.

ASTM D 1708 표준에 따르는 인장강도 시험에서 블렌드 필름은 20 MPa 파단 하중 및 6%의 파괴시 신율을 제공하였다. 블렌드 기계적 저항성은 블렌드가 일반적인 단일 스크루우 압출기 보다 혼합에 있어 더 효과적인 이중 스크루우 압출기에 의해 압출되는 경우에 증가될 수 있다.

실시예 3

PVDF(HYLAR®400) 47 부피%, 폴리아미트 12 43 부피% 및 실시예 1의 IOTEK ®7520 10 부피%의 과립을 건조 혼합시킴으로써 접착제 블렌드를 제조하였다.

블렌드를 실시예 1에 기재한 시스템으로 압출시켰다. 설정된 온도는 T(1) = 200℃ ; T(2) = 210℃ ; T(3) = 220℃ ; T(4) = 230℃이있으며, 융점은 244℃이있다. 스크루 속도는 50 rpm으로 고정시켰다. 압출기의 실린더에서 중합해 혼합을 개선시키기 위하여, 60 메쉬, 80 메쉬, 100 메쉬, 60 메쉬로 형성시킨 필터 팩을 사용하였다.

100 × 50 × 1.0mm 크기의 PVDF 및 폴리아이드 12 및 0.5mm의 블렌드 필름을 갖는 약간의 플레이트를 압축에 의해 따로따로 성형시켰다. 모든 경우에, 설정된 성형 압력은 10내지 30 바아이었다.

접착 시험을 실시예 1 및 2의 방법에 따라 수행하였다. PVDF 플레이트, 블렌드 필름 및 폴리아미드 플레이트로 이루어진 시스템을 압착 프레스에 삽입하고, 2분 이내의 시간 동안 230℃의 온도로 만들었다. 이 온도에서, 모든 성분들의 온도는 이들의 융점보다 높았으며, 프레스 플레이트에 의해 부과되는 압력은 20 바아이었다. 제 2프레스에 플레이트를 도입시킴으로써 냉각을 수행하였으며, 플레이트를 강제 순환에 의해 수냉각시켰다.

결과는 긍정적이었다. 실온에서 측정한 접착제 강도는 하기의 결과를 제공하였다 :

강도/폭 = 2.1 N/mm, 최소값,

강도/폭 = 8.4 N/mm, 최대값.

부분적으로는 블렌드와 PVDF 사이에서 그리고 부분적으로는 블렌드와 폴리아미드 사이에서 분리가 일어난다. 이러한 경우에, 접착 강도는 또한 블렌드 자체의 인장강도에 대한 저항성에 좌우된다.

ASTM D 1708 표준에 따르는 인장강도 시험에서 블렌드 필름은 27 MPa 의 파단 하중 및 30%의 파괴시 신율을 제공하였다. 블렌드 기계 저항성은 블렌드가 통상적인 단일 스크루 압출기보다 혼합에 있어 더 효과적인 이중 스크루 압출기로 압출되는 경우에 증가될 수 있다.

실시예 4

실시예 1을 반복하지만, HALAR®500 50 부피%, 폴리아미드 12(UB R-HV) 40 부피% 및 IOTEK ®7520 10 부피%의 과립을 건조 혼합시킴으로써 제조되는 접착제 블렌드를 사용하였다.

얻어진 결과는 다음과 같았다 :

23℃의 온도에서 측정된 접착 강도 :

감도/폭 = 1 N/mm (최소값),

강도/폭 = 1.8 N/mm (최대값).

블렌드와 폴리아미드 사이에서 분리가 일어났다.

실시예 5

직경이 1mm인 내부 구리 와이어를 갖는 다층 케이블 AWG 20(American Wire Gauge)을 제조하였는데, HALAR ®의 일차 절면층의 벽두께는 0.25mm이었고, 블렌드의 중간층의 벽두께는 0.25mm이었으며, 폴리아미드 12의 외부 피막의 벽두께는 0.25mm이었다.

사용된 블렌드는 실시예 1의 블렌드와 동일한 것이며, 상기와 동일한 조건하에 수득한 것이다.

직경이 37mm미고 L/D 비가 30(길이/직경)인 APV 스털링(Sterling) 압출기를 갖는 데이비스 일렉트릭(Davis Eectric)의 압출 라인을 사용하여, 케이블을 3단계로 압출시켰다.

HALAR®의 케이블의 일차 절연층은 하기의 조건을 설정함으로써 수득하였다 : T(1) = 230℃, T(2) = 260℃, T(3) = 260℃, T(4) = 280℃, T(5) = 280℃, T(플랜지) = 280℃, T(다이 케이싱) = 290℃, T(다이 헤드 = 300℃, 얻어지는 성형된 혼합물의 온도 = 304℃, 스크루 속도 = 10.5 RPM, 라인 속도 = 200 m/분, 와이어의 예열 = 150℃.

DDR(Drawn Down Ratio : 연신비)이 100 이고 DRB(Drawn Ratio Balance : 연신비 평형)가 1인 관형 다이를 사용하여 HALAR®압출시켰다.

블렌드 ECTFE/PA12/이오노머에 의해 구성된 접착층은 블렌드를 하기 조건하에 HALAR®의 절연 케이블에 대해 압출시킴으로써 수득하였다. T(1)= 210℃, T(2) = 240℃, T(3) = 240℃, T(4) = 250℃, T(5) = 250℃, T(플랜지) = 260℃, T(다이 케이싱)= 260℃, T(다이 헤드) = 270℃, 얻어지는 성형된 혼합물의 온도 = 275℃, 스크루 속도 = 15 rpm, 라인 속도 = 60 m/분. HALAR®절연 케이블을 압출기 헤드에 넣기 전에, 적당한 플레임 시스템에 의해 220℃ 근처의 온도로 예열시켜 블렌드에 대한 접착력을 더 양호하게 하였다.

블렌드를 다이에 의해 압출시켜 DDR = 20 및 DRB = 1을 얻었다.

폴리아미드 12를 사용한 케이블의 외부 절면층을, 하기의 조건하에 폴리아미드를 HALAR®및 블렌드로 코팅된 케이블에 대해 압출시킴으로써 수득하였다 : T(1) = 180℃, T(2) = 200℃, T(3) = 220℃, T(4) = 230℃, T(5) = 230℃, T(플랜지) = 235℃, T(다이 케이싱) = 240℃, T(다이 헤드) = 260℃, 얻어지는 성형된 혼합물의 온도 = 265℃, 스크루 속도 = 30 rpm, 라인 속도 = 45 m/분. HALAR®과 블렌드의 절연된 케이블을 압출기 헤드에 넣기 전에, 적당한 플레임 시스템에 의해 220℃ 근처의 온도로 예열하며 블렌드에 대한 폴리아미드의 접착력을 더 양호하게 하였다.

폴리아미드를 관형 다이를 사용하여 압출함으로써 DDR = 20 및 DRB = 1을 얻었다.

폴리아미드의 외부 절연층과 HALAR®의 내부 절연층 사이의 접착을 케이블에 대해 견인 시험을 수행하여 만들었다.

블렌드와 외부 피막이 수동으로 제거될 때에 케이블 단부를 클램프로 고정하였으며, 케이블의 나머지 단부는 금속성 와이어와 HALAR®의 절연층으로 구성된 케이블의 직경과 동등한 직경을 갖는 금속성 플레이트의 중간에서 구멍을 통해 통과시켜서, 견인 동안 외부 폴리아미드 피막이 제거될 수 있게 하였다.

외부 폴리아미드 피막이 HALAR®의 일차 절연층으로부터 분리될 수 있는 경우에, 케이블의 일부는 길이가 25mm이었다.

이러한 시험은 전도성 와이어와 케이블의 절연부 사이의 접착 강도를 측정하는 ASTM D 3032에 따르는 박리력 시험과 유사하다.

상기 언급한 바와 같이, 본 발명자들의 시험에서, 와이어를 금속성 와이어만을 클램프로 고정하는 대신에, HALAR®일차 피막으로 고정시켰다.

또한, 250 N의 강도를 사용한 경우, 피막 분리는 일어나지 않았다.

이 값은 블렌드가 플루오르화된 중합체와 열가소성 중합체 층 사이의 접착제로서 매우 양호하게 작용함을 보여주는 것이다.

실시예 6 (비교)

실시예 1을 반복하였지만, 접착 블렌드로서 이오노머만을 사용하였다.

100 × 50 × 1mm 크기의 HALAR 및 플리아미드 12 및 0.5mm의 블렌드 필름을 갖는 약간의 플레이트를 압축에 의해 따로따로 성형시켰다. HALAR®경우에, 성형 온도는 5분 동안 265℃이있으며, 블렌드의 경우에, 성형 온도는 5분 동안 200℃이있으며, 반면에 폴리아미드 12 플레이트는 5분 동안 220℃의 온도에서 성형하였고; 과립은 스토브에서 사전 건조시켜서 가능한 수분 흔적량을 제거하였다. 설정된 성형 압력은 10 바아 내지 30 바아이었다.

HALAR®과 폴리아미드 플레이트 사이에 블렌드 필름을 삽입시킴으로써 접착 시험을 수행하였다. 필름의 길이는 HALAR®및 폴리아미드 플레이트의 길이의 50%이었다. 나머지 50%에는, 성형이 끝났을 때에 결합되지 않은 2개 층 사이의 표면 부분을 가져서, ASTM D 1876 표준에 따라 최종 접착 시험이 수행할 수 있도록 알루미늄 시이트를 삽입하였다.

3층 시스템을 압축 프레스에 삽입하고, 2분 이내의 시간 동안 255℃의 온도로 유지시켰다. 이 온도에서, 모든 성분의 온도는 이들의 융점보다 높았다. 프레스 플레이트에 의해 부과되는 압력은 20 바아이었다. 제 2 프레스에 플레이트를 도입시킴으로써 냉각을 수행하였으며, 플레이트를 강제 순환에 의해 수냉각시켰다.

결과는 부정적이었고, 매우 낮은 분리력를 가했을 때에도, 블렌드와 HALAR^{R}사이 및 블렌드와 폴리아미드 사이 둘 모두에서 분리가 일어났다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하나 이상의 플루오르화된 열가소성 중합체 및 플루오르화 되지 않은 열가소성 중합체를 포함하는 다층 구조로서, 접착 중간층이 플루오르화된 열가소성 중합체, 플루오르화되제 않은 열가소성 중합체, 및 반응성 기를 갖는 공중합체를 포함하는 이오노머 또는 이오노의의 혼합물을 포함하는 블렌드를 포함하는 다층 구조.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 이오노머 공중합체 중의 반응성 기의 양이 3 중량%를 초과하는 다층 구조.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 이오노머 공중합체가 올레핀/비닐아세테이트 공중합체, 올레핀/에스테르 공중합체, 또는 작용기를 함유하는 폴리올레핀인 다층 구조.

청구항 4.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 접착제로서 사용되는 블렌드가, 100 부피부를 기준으로 하여, 풀루오르화되지 않은 열가소성 중합체 25 내지 73부피% ; 플루오르화된 열가소성 중합체 25 내지 73부피% ; 및 이오노머 2 내지 40부피%를 포함하며, 이들 성분의 합이 100 부피%인 다층구조.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 접착제로서 사용되는 블렌드가, 100 부피부를 기준으로 하여, 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체 30 내지 65 부피% ; 플루오르화된 열가소성 중합체 35 내지 65 부피% ; 및 이오노머 8 내지 35부피%를 포함하는 다층 구조.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체의 양이 40 내지 45 부피%이고, 플루오르화된 열가소성 중합체 양이 45 내지 52부피%이며, 이오노머의 양이 12 내지 25부피%인 다층 구조.

청구항 7.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 플루오르화된 열가소성 중합체가 에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 테트라플루오르에틸렌/퍼플루오로프로펜 공중합체이고, 플루오르화된 올레핀/퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드 (공)중합체 또는 이들의 혼합물인 다층 구조.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 플루오르화된 열가소성 중합체가 에틸렌/클로로트리플루오로에틸렌 공중합체인 다층 구조.

청구항 9.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체가 셀룰로오스계 중합체, 폴리아미드, 폴리아미드계 공중합체, 폴리카아보네이트, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 올레핀계 공중합체, 폴리이미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄, PVC, 폴리술폰, 에틸렌/비닐아세테이트 공중합체 및 ABS로 구성된 군으로부터 선택되는 다층 구조.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체가 폴리에스테르, 폴리올레핀 및 폴리아미드로 구성된 군으로부터 선택되는 다층 구조.

청구항 11.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 이오노머로서 사용된 공중합체가 제 3 단량체로서 (메타)알킬메타크릴레이트의 존재 또는 부재하에, 탄소수 2 내지 12개의 올레핀과 불포화 카르복실산의 공중합체인 다층 구조.

청구항 12.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 접착제 블렌트 중의 플루오르화된 열가소성 중합체 및 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체가 커플링 되는 플루오르화된 열가소성 중합체 및 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체와 동일한 다층 구조.

청구항 13.

제 1항에 따르는 다층 구조로부터 제조되는 필름, 플레이트, 파이프, 케이블 및 성형품.

청구항 14.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 동시압출 및 성형에 의해 수득되는 다층 구조.

청구항 15.

플루오르화되지 않은 열가소성 중합체 25 내지 73 부피% ; 플루오르화된 열가소성 중합체 25 내지 73 부피% ; 및 제 1항에서 규정한 이오노머 2 내지 40 부피%를 포함하며, 이들 성분의 합이 100 부피%인 접착제 블렌드.

청구항 16.

제 15항에 있어서, 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체 30 내지 65부피% ; 플루오르화된 열가소성 중합체 35 내지 65 부피% ; 및 이오노머 8 내지 35부피%를 포함하는 접착제 블렌드.

청구항 17.

제 16항에 있어서, 플루오르화되지 않은 열가소성 중합체 40 내지 45부피% ; 플루오르화된 열가소성 중합체 45 내지 52 부피%, 및 이오노머 12 내지 25부피%를 포함하는 접착제 블렌드.