

(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2010-506723

(P2010-506723A)

(43) 公表日 平成22年3月4日 (2010. 3. 4)

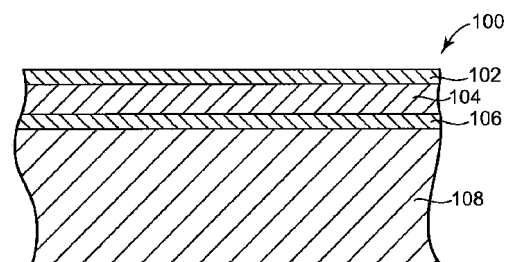
(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 5 D 7/24 (2006. 01)	B 0 5 D 7/24 3 0 1 S	4 D 0 7 5
C 0 8 L 101/00 (2006. 01)	C 0 8 L 101/00	4 F 1 0 0
C 0 8 L 67/00 (2006. 01)	C 0 8 L 67/00	4 F 2 0 1
B 3 2 B 37/24 (2006. 01)	B 3 2 B 31/06	4 F 2 0 7
B 3 2 B 37/15 (2006. 01)	B 3 2 B 31/30	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-533466 (P2009-533466)	(71) 出願人	503026211
(86) (22) 出願日	平成19年10月15日 (2007. 10. 15)		ヴァルスパー・ソーシング・インコーポレ
(85) 翻訳文提出日	平成21年6月8日 (2009. 6. 8)		ーテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/081401		アメリカ合衆国ミネソタ州55440ー1
(87) 国際公開番号	W02008/048932		461, ミネアポリス, サード・アベニュー
(87) 国際公開日	平成20年4月24日 (2008. 4. 24)		ー・サウス 901 ビー・オー・ボックス
(31) 優先権主張番号	60/829, 638		ス 1461
(32) 優先日	平成18年10月16日 (2006. 10. 16)	(74) 代理人	100140109
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 被覆プロセス及び物品

(57) 【要約】

固相重合処理により進行できる熱可塑性ポリマーを少なくとも1種の非類似熱可塑性ポリマー又は有機若しくは無機粒子状充填剤とブレンドする。このブレンドを固相重合処理し、固相重合前のブレンドの物理的若しくは化学的特性と異なる少なくとも1つの物理的若しくは化学的特性を示す改質ポリマーアロイ又は充填剤添加したポリマーブレンドを与える。改質ポリマーアロイ若しくは充填剤添加ポリマーブレンドの接着性層で支持体を被覆する。改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドは、改質ポリマーアロイ若しくは充填剤添加ポリマーブレンドの熔融粘度と類似の熔融粘度を示す熱可塑性押出ポリマーの層と同時押出及び支持体に塗布でき、接着性被覆を形成する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- a) 固相重合処理により進行できる熱可塑性ポリマーを準備し；
b) 当該熱可塑性ポリマーと
 i) 少なくとも 1 種の非類似熱可塑性ポリマー、又は
 i i) 有機若しくは無機粒子状充填剤と
をブレンドし；
c) 該進行できる熱可塑性ポリマーを固相重合させて、固相重合処理前のブレンドの物理的又は化学的特性と少なくとも一つの異なる物理的又は化学的特性を示す改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドを与え；そして
d) 得られた改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドの接着性層で支持体を被覆する
ことを含む接着性被覆物で支持体を被覆する方法。

10

【請求項 2】

進行できる熱可塑性ポリマーが縮合ポリマーを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

進行できる熱可塑性ポリマーがアルキドを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

非類似熱可塑性ポリマーが進行できる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

非類似熱可塑性ポリマーが進行できない請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

進行できる熱可塑性ポリマーと少なくとも 1 種の非類似熱可塑性ポリマーとをブレンドすることを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

進行できる熱可塑性ポリマーがポリエステルを含み、非類似熱可塑性ポリマーがコポリエステルを含む請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

進行できる熱可塑性ポリマーがポリエチレンテレフタレートを含み、非類似熱可塑性ポリマーがコポリエステルを含み、そして、改質ポリマーアロイの熔融粘度が固相重合処理前のブレンドの熔融粘度よりも高い熔融粘度を示す請求項 6 に記載の方法。

30

【請求項 9】

改質ポリマーアロイの熔融粘度は、約 200 ~ 300 の温度及び約 50 ~ 500 Pa・秒の剪断速度において非類似熱可塑性ポリマーの約 ± 15 % の範囲内である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

進行できる熱可塑性ポリマー及び非類似熱可塑性ポリマーは、ブレンド前に乾燥しない請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

進行できる熱可塑性ポリマーと有機粒子状充填剤とをブレンドすることを含む請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 12】

進行できる熱可塑性ポリマーと無機粒子状充填剤とをブレンドすることを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

無機粒子状充填剤が金属酸化物を含む請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

ブレンド工程が熔融ブレンドを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

固相重合処理前にブレンドをペレット化することをさらに含む請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 16】

- a) 選択した温度及び押出速度において溶融粘度が一定の値を示す第1熱可塑性ポリマーを準備し；
- b) 固相重合処理により進行できしかも選択した温度及び押出速度において前記一定の値と十分に異なる溶融粘度を示し、その結果、第1及び第2熱可塑性ポリマーは同時押出できない第2熱可塑性ポリマーを準備し；
- c) 当該第2熱可塑性ポリマーと
- i) 少なくとも1種の新類似熱可塑性ポリマー、又は
- ii) 有機若しくは無機粒子状充填剤とをブレンドし；
- d) 第2熱可塑性ポリマーを固相重合させて、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドを与え、前記選択した温度及び押出速度における前記改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドの溶融粘度が前記一定の値に十分に近く、その結果、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドと第1熱可塑性ポリマーとが同時押出可能となり；そして
- e) 改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドの層及び第1熱可塑性ポリマーの層を支持体に同時押出して接着性被覆物を形成することを含む支持体に接着性多層被覆物を塗布する方法。

10

【請求項 17】

第2熱可塑性ポリマーが縮合ポリマーを含む請求項16に記載の方法。

【請求項 18】

第2熱可塑性ポリマーがアルキドを含む請求項16に記載の方法。

20

【請求項 19】

新類似熱可塑性ポリマーが進行できる請求項16に記載の方法。

【請求項 20】

新類似熱可塑性ポリマーが進行できない請求項16に記載の方法。

【請求項 21】

第2熱可塑性ポリマーと少なくとも1種の新類似熱可塑性ポリマーとをブレンドすることを含む請求項16に記載の方法。

【請求項 22】

第2熱可塑性ポリマーがポリエステルを含み、新類似熱可塑性ポリマーがコポリエステルを含む請求項21に記載の方法。

30

【請求項 23】

第2熱可塑性ポリマーがポリエチレンテレフタレートを含み、新類似熱可塑性ポリマーがコポリエステルを含み、そして、改質ポリマーアロイの溶融粘度が固相重合処理前のブレンドの溶融粘度よりも高い請求項21に記載の方法。

【請求項 24】

改質ポリマーアロイの溶融粘度は、約200～300 の温度及び約50～500 Pa・秒の剪断速度において第1熱可塑性ポリマーの約±15%の範囲内である、請求項16に記載の方法。

【請求項 25】

改質ポリマーアロイの溶融粘度は、約200～300 の温度及び約50～500 Pa・秒の剪断速度において第1熱可塑性ポリマーの約±5%の範囲内である、請求項16に記載の方法。

40

【請求項 26】

第2熱可塑性ポリマーと有機粒子状充填剤とをブレンドすることを含む請求項16に記載の方法。

【請求項 27】

第2熱可塑性ポリマーと無機粒子状充填剤とをブレンドすることを含む請求項16に記載の方法。

【請求項 28】

50

無機粒子状充填剤が金属酸化物を含む請求項 27 に記載の方法。

【請求項 29】

ブレンド工程が溶融ブレンドを含む請求項 16 に記載の方法。

【請求項 30】

支持体が鋼を含む請求項 16 に記載の方法。

【請求項 31】

一層以上のポリマー層が接着した支持体を含む被覆した物品であって、少なくとも一層が改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドを含み、当該アロイ又はブレンドが熱可塑性ポリマー及び(i)少なくとも1種の非類似熱可塑性ポリマー又は(ii)有機若しくは無機粒子状充填剤を含み、熱可塑性ポリマーが固相重合処理により進行しており、前記アロイ又はブレンドの溶融粘度が固相重合処理前のブレンドの溶融粘度よりも高い、前記一層以上のポリマー層が接着した支持体を含む被覆した物品。

10

【請求項 32】

前記熱可塑性ポリマーが縮合ポリマーを含む請求項 31 に記載の被覆した物品。

【請求項 33】

前記熱可塑性ポリマーがアルキドを含む請求項 31 に記載の被覆した物品。

【請求項 34】

前記ブレンドが熱可塑性ポリマー及び少なくとも1種の非類似熱可塑性ポリマーを含む請求項 31 に記載の被覆した物品。

【請求項 35】

前記熱可塑性ポリマーがポリエステルを含み、非類似熱可塑性ポリマーがコポリエステルを含む請求項 34 に記載の被覆した物品。

20

【請求項 36】

改質ポリマーアロイの溶融粘度は、約 200 ~ 300 の温度及び約 50 ~ 500 Pa・秒の剪断速度において非類似熱可塑性ポリマーの約 ± 15 % の範囲内である、請求項 31 に記載の被覆した物品。

【請求項 37】

前記ブレンドが熱可塑性ポリマー及び有機粒子状充填剤を含む請求項 31 に記載の被覆した物品。

【請求項 38】

前記ブレンドが熱可塑性ポリマー及び無機粒子状充填剤を含む請求項 31 に記載の被覆した物品。

30

【請求項 39】

無機粒子状充填剤が金属酸化物を含む請求項 38 に記載の被覆した物品。

【請求項 40】

支持体が鋼を含む請求項 31 に記載の被覆した物品。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本願は、N i e d e r s t により、2006年10月16日に出願され、発明の名称が「被覆プロセス及び物品」である米国仮出願第 60 / 829 , 638 号の利益を主張し、当該出願の全てを本明細書に含める。

40

【技術分野】

【0002】

本発明は熱可塑性被覆物に関する。

【背景技術】

【0003】

適切なバランスのとれた特性を示す熱可塑性被覆物を製造するのはしばしば困難である。熱可塑性被覆物は、一以上の潜在的に相反する特徴、例えば、下地若しくは他の隣接表面に対する適切な接着性；別の被覆用組成物との同時押出性；撥油性、撥水性、潤滑性若

50

しくはその値の表面関連特性；貯蔵安定性；強度、耐衝撃性若しくは弾性；耐薬品性、耐摩耗性若しくは耐候性；低価格；又はその他の所望の諸特性を必要とする可能性がある。しばしば、単一物質は一定の用途に十分であるが、しばしば、単一物質は必要な特性の全ては有しない。殆どの商業的熱可塑性材料供給者は大量生産の製造を重要視し、少量の顧客により特定された特性を示す特殊な熱可塑性材料を歓迎しないか提供できない。固有の性能属性を示す熱可塑性ポリマーを求める最終使用者は、2種以上の市販製品をブレンドし、多層積層体を形成し、特別の成分を添加し、又は必要とされる属性を得るのに、その他の潜在的に費用及び時間がかかる手段を採用しなければならない。例えば、許容できる容器被覆を得るために、多層被覆を形成し、容器支持体に隣接する適切な容器-接着剤層及び最終容器内容物に隣接する適切な保護層を使用する必要性がある。種々の層が類似の溶融粘度を有しない限り、同時押出装置を使用してこれらの種々の層と一緒に施用するのが困難なことがある。

10

【発明の概要】

【0004】

非類似のポリマー類、又はポリマー及び充填剤は、溶融ブレンドでき、その後、得られたブレンドを固相重合(solid state polymerization)に付し、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加したポリマーブレンドを与え、これらは、原ポリマー類の特性、原ポリマー類の単なるブレンドの特性、又は原ポリマーと充填剤とのブレンドの特性よりも優れていると思われる一つ以上の特性を有することを見出した。理論に束縛されることを意図しないが、固相重合プロセスは、原ポリマー(類)のブロック又はセグメントを再配列し、固有の特性を持つ新たなポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーを与え得る。得られた改質ポリマーブレンドは、市販熱可塑性ポリマー類からの製造が困難な特殊被覆物を製造するのに使用できる。

20

【0005】

前記のようなポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドは、改質しなければ、同時押出形成することが困難な、同時押出多層被覆物を製造するのに使用できる。商業的に望ましい押出速度において満足のいく熱可塑性ポリマー押出は、個々の層が類似の溶融粘度、例えば、選択した押出温度及び押出速度において互いに約±15%内の溶融粘度を示さない限り困難であり得る。開示する改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドは、選択した押出温度及び押出速度で溶融粘度が一定の値を示す熱可塑性ポリマーと同時押出できる。すなわち、非類似のポリマー類又はポリマー及び充填剤を溶融ブレンドし、与えられた値よりも低い溶融粘度を示すブレンドを形成でき、当該ブレンドを固相重合処理に付し、溶融粘度が一定の値に十分に近づいた改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドを与え、その結果、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンド及び熱可塑性ポリマーを同時押出でき、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンド及び熱可塑性ポリマーの層を支持体に同時押出し接着した被覆物を形成できる。

30

【0006】

したがって、本発明は、一態様において

a) 固相重合処理により進行できる熱可塑性ポリマーを準備し；

b) 当該熱可塑性ポリマーと

40

i) 少なくとも1種 of 非類似熱可塑性ポリマー、又は

ii) 有機若しくは無機粒子状充填剤と

をブレンドし；

c) 該進行できる熱可塑性ポリマーを固相重合させて、固相重合前のブレンドと少なくとも一つの異なる物理的又は化学的特性を示す改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドを与え；そして

d) 得られた改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドの接着性層で支持体を被覆する

ことを含む接着性被覆物で支持体を被覆する方法を提供する。

【0007】

50

別の態様では、本発明は

- a) 選択した温度及び押出速度において熔融粘度が一定の値を示す第1熱可塑性ポリマーを準備し；
- b) 固相重合により進行できしかも選択した温度及び押出速度において前記の値と充分に異なる熔融粘度を示し、その結果、第1及び第2熱可塑性ポリマーは同時押出できない第2熱可塑性ポリマーを準備し；
- c) 当該第2熱可塑性ポリマーと
 - i) 少なくとも1種の非類似熱可塑性ポリマー、又は
 - ii) 有機若しくは無機粒子状充填剤とをブレンドし；
- d) 第2熱可塑性ポリマーを固相重合させて、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドを与え、前記選択した温度及び押出速度における前記改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドの熔融粘度が前記一定の値に充分に近く、その結果、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドと第1熱可塑性ポリマーとが同時押出可能となり；そして
- e) 改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドの層及び第1熱可塑性ポリマーの層を支持体に同時押出して接着性被覆物を形成することを
含む支持体に接着性多層被覆物を塗布する方法を提供する。

10

【0008】

本発明は、別の態様で、一層以上のポリマー層が接着した支持体を含む被覆した物品を
であって、少なくとも一層が改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドを含み
、当該アロイ又はブレンドが熱可塑性ポリマー及び(i)少なくとも1種の非類似熱可塑
性ポリマー又は(ii)有機若しくは無機粒子状充填剤を含み、熱可塑性ポリマーが固相
重合処理により進行しており、前記アロイ又はブレンドの熔融粘度が固相重合処理前の溶
融粘度よりも高いことを特徴とする前記一層以上のポリマー層が接着した支持体を含む被
覆した物品を提供する。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】比較例1で使用した通りの、慣用熱可塑性ポリマー及び熱可塑性ポリマーブレ
ンドについての260における見かけの剪断粘度対見かけの剪断速度の図表である。

【図2】実施例1で使用した通りの、慣用熱可塑性ポリマー及び固相重合した熱可塑性
ポリマーブレンドについての260における見かけの剪断粘度対見かけの剪断速度の図表
である。

30

【図3】比較例2で使用した通りの、2種の慣用熱可塑性ポリマーについての260に
おける見かけの剪断粘度対見かけの剪断速度の図表である。

【図4】図3に示した熱可塑性ポリマーの2種の予備配合ブレンドについての260に
おける見かけの剪断粘度対見かけの剪断速度の図表である。

【図5】実施例2で使用した通りの、図4に示したブレンドについてとブレンドを固相重
合させた後のブレンド中のポリマーの内の一つについての260における見かけの剪断
粘度対見かけの剪断速度の図表である。

【図6】比較例3に使用した通りの、充填剤添加熱可塑性ポリマーについてと2種の固相
重合させた熱可塑性ポリマーブレンドとについての260における見かけの剪断粘度対
見かけの剪断速度の図表である。

40

【図7】充填剤添加熱可塑性ポリマーを固相重合させた後の図6で示した熱可塑性物質に
ついての260における見かけの剪断粘度対見かけの剪断速度の図表である。

【図8】種々の支持体上の接着剤熱可塑性被覆物の略断面図である。

【図9】種々の支持体上の接着剤熱可塑性被覆物の略断面図である。

【図10】種々の支持体上の接着剤熱可塑性被覆物の略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

「ポリマー」という用語は、ホモポリマー、及びランダム、ブロック、グラフト若しく

50

はその他の主鎖配列を有する、コポリマー並びにターポリマー及びそれより高次ポリマーを含む。「非類似ポリマー」という語句は、主鎖が異なる物質の配列を含有するポリマー（例えば、異なるモノマーからなるポリマー）及び主鎖が同じ物質の異なる配列を含有するポリマー（例えば、同じモノマーのランダム及びブロックコポリマー）について言及する。「類似ポリマー」という語句は、主鎖が同じ物質の同じ配列を含有するポリマーについて言及する。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）及びポリエチレン（PE）中の主鎖は異なるモノマーの配列であり、PET及びPEは非類似ポリマーである。未使用PET及びリサイクルPETは、主鎖が同じ物質の同じ配列を含有するポリマーであるが、典型的には、鎖長及び酸価が異なる。未使用及びリサイクルPETは類似ポリマーである。

10

【0011】

支持体上の被覆物又は層に関して使用するとき、「接着」という用語は、直角で支持体から剥がした場合、被覆が破損し得ることを意味する。

ポリマーに関して使用するとき、「進行できる」という用語は、固相重合処理により重量平均分子量を増加できるポリマーについて言及する。

【0012】

「ブレンド」及び「ブレンドする」という用語は、2種類以上のポリマー、又はポリマー及び有機若しくは無機充填剤を合わせて、肉眼で見て少なくとも均質である混合物であるかそのような混合物にする方法に言及する。「溶融ブレンド」という用語は、ポリマーのブレンドにおいてポリマーの内の少なくとも一つのポリマーの溶融温度（ T_m ）又はそれ以上の温度で行ったブレンドに言及する。

20

【0013】

「固相重合処理」及び「固相重合処理する」という語句は、固体状にある間に、熱をかけることにより、ポリマーの重合を促進する（例えば、極限粘度を増加させる）方法に言及する。

【0014】

開示する方法には進行できる熱可塑性ポリマー等がある。種々の進行できるポリマー類を使用できる。代表的な進行できるポリマー類には、縮合ポリマー及び付加ポリマー等があり、縮合ポリマーが好ましい。1種以上の酸無水物、ポリオール及び不飽和脂肪酸と一緒に反応させることにより使用して製造するか、又は1種以上のポリオール及び油の混合物をエステル交換することにより製造するアルキドポリエステル類も使用できる。代表的な脂肪酸には、脱水ヒマシ脂肪酸類、リノレン脂肪酸類、リシノール脂肪酸類、大豆脂肪酸類等、及びそれらの副生物及びその組み合わせ等がある。代表的な油には、植物油、例えば、カノラ油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、ココナッツ油、コーン油、綿実油、粉碎ナッツ油、アマニ油、落花生油、リシニン油、サフラワー油、ダイズ油、ヒマワリ油トール油、桐油、クルミ油、木材油等；動物脂肪、例えば、魚油、ラード、家禽脂肪、タロー等、及びそれらの副産物及び組合せ等がある。その他の進行できるポリマーにはポリエステル類やコポリエステル類、例えば、PET、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）並びに当業者に慣用的である酸類及びジオール類からなるその他のエステル類；ポリラクトン類、例えば、ポリカプロラクトン；ポリメチルメタクリレート（PMMA）；スチレン/マレイン酸無水物（SMA）；ポリオキシメチレン（POM）；ケトン類、例えば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）及びポリアリールエーテルケトン（PAEK）；熱可塑性フルオロポリマー類；ポリカルボネート（PC）；ポリウレタン；ポリアリーレート（PAR）；ポリフェニレンオキシド（PPO）；ポリアミド類、例えば、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン11、ナイロン6, 12及びナイロン12；イミド類、例えば、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミド類（PEI）及びポリアミドイミド（PAI）；ポリフタルイミド；スルホン類、例えば、ポリスルホン（PSu）；ポリアリールスルホン（PAS）及びポリエーテルスルホン（PES）；ポリアミノ酸類；ポリジメチルシロキサン類；その混合物；そして固相重合を妨害しないその誘導体（例えば、ハロゲン置換

30

40

50

ポリマー類のような適切に置換されたポリマー類)等がある。開示されるブレンドは進行できないポリマーも含むことができる(しかし、必須ではない)。進行できるポリマーとブレンドできる代表的な進行できないポリマー類には、ポリオレフィン類、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)及びポリブチレン(PB);スチレン類、例えば、ポリスチレン(PS)、ポリ-メチルスチレン及びスチレン/アクリロニトリル(SAN);ビニル類、例えば、ポリビニルクロリド(PVC)及びポリビニルナフタレン(PVN);並びにその混合物等がある。進行できるポリマー類及び進行できないポリマー類の混合物にはエステル類及びオレフィン類(例えば、PET及びポリエチレン)の混合物等がある。好ましくは、非類似ポリマー類のブレンドにおける総てのポリマー類は熱可塑性であり、より好ましくは、非類似ポリマー類のブレンドにおける総てのポリマー類は進行できる熱可塑性である。しかし、所望の場合、熱可塑性ポリマー及び非熱可塑性(例えば、熱硬化性)ポリマーを使用できる。

10

20

30

40

50

【0015】

開示するポリマー類を含有するブレンドは、種々の割合でしかも任意の所望の順序で合わせることができる。例えば、第1及び第2非類似ポリマーのブレンドは、約99~約1重量%の第1ポリマーおよび約1~約99重量%の第2ポリマー、約95~約5重量%の第1ポリマー及び約5~約95重量%の第2ポリマー、約90~約10重量%の第1ポリマー及び約10~約90重量%の第2ポリマー、又は約80~約20重量%の第1ポリマー及び約20~約80重量%の第2ポリマーを含有できる。3種以上(例えば、3種又はそれ以上、4種又はそれ以上或いは5種又はそれ以上)の非類似ポリマーを、開示するブレンドを製造するために合わせることができる。典型的には、非類似ポリマーは、少なくとも1種以上の物理的又は化学的特性に関して異なる。このような特性の代表例には、分子量、密度、ガラス転移温度(Tg)、溶融温度(Tm)、極限粘度(IV)、溶融粘度(MV)、メルトインデックス(MI)、結晶度、ブロック若しくはセグメントの配列、反応部位の利用度、種々のガス若しくは液体に関する反応性、酸価、表面エネルギー、疎水性、疎油性(oliophobicity)、水分透過性若しくは酸素透過性、透明性、耐熱性、太陽光線若しくは紫外線エネルギーに対する抵抗性、金属若しくはプラスチックを含む支持体に対する接着性、及びリサイクル性等がある。溶融粘度は、非類似ポリマー類のブレンドを固相重合に付すことにより改質することのできる特に有用な特性である。前記固相重合を行うことにより、例えば、約200~300の温度および約50~500Pa・秒の剪断速度において約±50%を超え、約±10%を超え、又は約±5%を超えるまで融点相違する非類似ポリマーから所望のポリマーアロイの製造ができる。絶対尺度で測定される特性について、非類似ポリマー特性は、例えば、約±5%まで、約±10%まで、約±15%まで、約±25%まで、約±50%まで、又は約±100%を超えてまで異なり得る。非類似ポリマー類は、フレーク、ペレット、粉末又は溶融体を含むいずれの都合の良い形態でよい。非類似ポリマー類は、場合により、ブレンドする前に乾燥できる。乾燥は、一定の場合では有利に回避もでき、したがって、処理時間や設備費用を適切に節約できる。

【0016】

開示する進行できる熱可塑性ポリマーは、代わりに、又はさらに有機若しくは無機粒子状充填剤とブレンドできる。種々の有機充填剤を使用でき、その中には、ポリマー粒子(例えば、ポリマーナノ粒子)、微粒化ポリテトラフルオロエチレンのような微粒化有機ポリマー類、ヒドロゲル類、コア-シェルポリマー系、シーズポリマー系(sheathed polymer system)及び当業者に周知のその他の有機充填剤等がある。種々の無機充填剤を使用することができ、その中には、二酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アンチモン及び酸化ジルコニウムのような金属酸化物(金属酸化物ナノ粒子を含む);硫化カドミウム、硫化亜鉛、硫酸バリウム、及びリトポンのような金属硫化物及び硫酸金属;窒化ホウ素のような金属窒化物;ピスマスオキシクロライドのような金属オキシクロライド;シェンナ若しくはアンバーのようなクレーを含む地球化合物(earth compound)(クレーナノ粒子を含む);炭酸カルシウム;タルク;珪灰石;並びに当業者に周知のその他の無

機充填剤等がある。開示する進行できる熱可塑性ポリマー及び充填剤は種々の割合で合わせることができる。例えば、ポリマー及び充填剤のブレンドは、約 15 ~ 約 99.9 重量%のポリマーおよび約 85 ~ 約 0.1 重量%の充填剤、約 30 ~ 約 99.9 重量%のポリマー及び約 70 ~ 約 0.1 重量%の充填剤、又は約 50 ~ 約 99.9 重量%のポリマー及び約 50 ~ 約 0.1 重量%の第 2 充填剤を含有できる。一例として、着色フィルムが、しばしば、缶コーターにより、特に食品包装用に必要とされ、明るい、白色着色が、食品関連製品の市場化に対して衛生上、清潔な環境の雰囲気を与える。例えば、被覆層の内、一又は総ての範囲内で二酸化チタンのような白色化剤を添加することにより、適切に白色化した被覆物を得ることができる。必要な光学特性及び性能を達成するために、高濃度の顔料を必要とする場合がある（例えば、40 重量%以上）。

10

【0017】

非類似ポリマー類の開示ブレンド又はポリマー及び充填剤の開示ブレンドは 1 種以上の補助剤を含有できる。代表的な補助剤には、界面活性剤、脱泡剤、湿潤剤、レベリング剤、pH 調整剤、溶媒、抗微生物剤、UV 吸収剤、光安定剤、抗酸化剤、芳香剤及び接着促進剤等がある。これら及びその他の補助剤は当業者に明らかであろう。

【0018】

開示ブレンドは、当業者に周知の装置及び技術を使用して合わせることができる。熔融ブレンドが好適であるが、必須ではない。ブレンドは均一であることが望ましいが、均一が必須ではない。非類似ポリマー類又はポリマー及び充填剤のブレンドについて都合の良い方法は、押出機、例えば、一軸スクリュウ押出機又は多軸スクリュウ押出機中で各成分を合わせる方法である。押出機は、その長手方向に沿って一箇所以上の位置で、例えば、ブレンド中の非類似ポリマーの少なくとも 1 種又は総ての T_m を超える温度に加熱できる。

20

【0019】

ブレンドを微細に分割（例えば、当業者に周知の装置及び技術を使用して、ペレット化、顆粒化又はフレークに製造する）してからブレンドを固相重合する。微細に分割したブレンドは、所望の場合、固相重合を行うことができるまで貯蔵でき、そして所望の場合、結晶度を上げるために加熱又は冷却のような任意の中間工程に付すことができる。

【0020】

固相重合は、当業者に周知の装置及び技術を使用して行うことができる。都合の良い方法は、ブレンドの融点より低い温度又はその主要成分の融点より低い温度（例えば、約 150 ~ 約 250、約 170 ~ 約 220 若しくは約 180 ~ 約 210 の温度）に加熱し、不活性又は非反応性雰囲気（例えば、アルゴン又は窒素）の適当に密封した容器中に、改質していないブレンドの特性と異なる少なくとも一つの物理的又化学的特性を示す改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドを与えるのに足る時間にわたって、ペレット化したブレンドを入れる方法である。このような時間は、例えば、約 2 ~ 約 24 時間、約 5 ~ 約 20 時間又は約 8 ~ 16 時間である。

30

【0021】

得られた改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドを、種々の硬質若しくは軟質固体又はメッキした支持体に塗布できる。これらの中には、鋼（例えば、錫無添加鋼、錫メッキ鋼及び亜鉛メッキ鋼）、アルミニウム（例えば、アルミニウム板及びアルミニウム箔）、錫、亜鉛、プラスチック、木材製品（例えば、紙、板紙、ワックス処理板紙、ファイバーボード）、セメントボード並びに当業者に周知のその他の支持体等がある。得られた被覆した支持体は、容器及びその他の包装材料、建材、運搬具及び当業者に周知のその他の目的を含む種々の目的に使用できる。そのように使用するとき、被覆支持体は、当業者に周知の種々の性能基準に合致する必要がある。例えば、ピンナガ、サーモン等のような魚用の内張鋼容器を形成するのに使用されるとき、容器は、殺菌（例えば、1 気圧、120 の加圧蒸気に 90 分間さらす）に耐える必要があり、許容できる寿命（例えば、12 ~ 24 月）を与える必要がある。

40

【0022】

50

改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドの単一層を支持体に塗布し、それにより、図 8 の物品 8 0 のような被覆した物品を与える。図 8 中、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドの薄層 8 2 は最上層であり、支持体 8 4 に接着されている。例証した実施態様では、支持体 8 4 はプラスチック製支持体であるが、当業者により了解されるように、支持体 8 4 は種々の材料から製造できる。1 層以上の非類似ポリマーと共に 1 層以上の改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドであることもできるので、多層の改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドも支持体に塗布できる。例えば、得られる被覆した物品は図 9 の 9 0 のようであってもよく、図 9 中、非改質ポリマーのより厚い層 9 2 が最上層であり、順に改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドからなるより薄い層 9 4 を構成し、当該層 9 4 が支持体 9 6 にも接着されている。得られる被覆した物品は図 1 0 の 1 0 0 のようであってもよく、図 1 0 中、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドからなる薄層 1 0 2 が最上層であり、その次に非改質ポリマーからなるより厚い層 1 0 4 があり、その下に改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ブレンドからなる薄層 1 0 6 があり、次いで、支持体 1 0 8 がある。当業者は、開示層の他の数及び配列が可能であることを了解するであろう。図 9 及び図 1 0 の実施態様では支持体 9 6 及び 1 0 8 はプラスチック製支持体であるが、これらの支持体は種々の材料から製造できる。被覆した支持体は、したがって、単一層、二層、三層、四層、五層又はそれ以上の層（例えば、十層若しくは十一層）を有することができる。ポリマー層は種々の厚さ、例えば、約 1 マイクロメートル～約 1 0 ミリメートル、約 1 マイクロメートル～約 1 ミリメートル、又は約 1 マイクロメートル～約 1 0 0 マイクロメートルであることができる。層は、逐次的に又は一度に施用できる。例えば、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドを、所望の押出温度及び押出速度における溶融粘度が当該改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドの溶融粘度に十分に近い非類似熱可塑性押出ポリマーと一緒に押出することができ、その結果、一緒に同時押出できる。種々の非類似熱可塑性押出ポリマーを使用でき、その中には、上述の種々の熱可塑性ポリマー類がある。非類似熱可塑性押出ポリマーは、改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンド中のいずれかのポリマーと異なるか又は同じであることができる。例えば、非類似熱可塑性押出ポリマーは、2 成分ポリマーアロイ中の 2 種の非類似ポリマーのより高い方の溶融と同じであることができる。

【 0 0 2 3 】

個々の層の溶融粘度は、選択した押出温度及び押出速度において、望ましくは、お互い約 $\pm 15\%$ 、 $\pm 10\%$ 又は $\pm 5\%$ 以内である。一層以上の同時押出された層の溶融粘度及びそれ故流量が別の同時押出層のそれと実質的に異なる場合、施用した被覆は一以上のフィルム形成若しくはフィルム施用欠陥を示し、それにより、劣った外観又は性能をもたらす。非常に接近して一致した層粘度値を有する同時押出系は高品質のフィルム形成若しくはフィルム施用特性を示すことを観察した。典型的な市販ポリマーをこのような同時押出系に使用するとき、一定の粘度要求に合致する物質の選択は完全に制限され得る。したがって、既存の同時押出系は、非常に接近して一致した溶融粘度ばかりでなく非常に類似したその他の物理的及び化学的特性をも有する物質からなる層を使用できる。かかる系は広範な性能特性を与えず、真の多層系のようなものではなく、単一物質からなる厚い単層のような性能を示す傾向がある。

【 0 0 2 4 】

製造者は、一定の単層又は複数層において複数物質をブレンドすることにより、同時押出フィルムの性能特性を広くすることも探求もしてきた。このようなブレンドは、一層では達成できない化学的又は物理的特性の混合を与えることを意図する。層配合物(formulation)は、例えば、典型的には予備ブレンドされ(予備配合され)、次いでフィルム形成装置に加え、単一の異なる層を与える 2 種以上の物質を含有し得る。予備配合はブレンドした物質の粘度に有害な影響を与え得ることを観察した。おそらく、機械的剪断、熱、水分又は予備配合処理中にもたらされるその他の因子が原因と思われる。例えば、非常に類似した溶融粘度を示す 2 種類の物質を予備配合すると、得られたブレンドは、出発物質のいずれかの溶融粘度よりも相当低い溶融粘度を示すことがある。このような溶融粘度の低

下は、同時押出フィルムが層中の物質の予備配合を使用して形成できる程度を劇的に制限し得る。溶融粘度における類似の減少は、ポリマー及び粒子状充填剤を予備配合するときも観察され得る。

【0025】

開示方法は、市販供給製品から得ることのできない特性を有する独自のポリマーアロイ及び充填剤添加ポリマーブレンドの製造ができる。ポリマーアロイの1以上の特性は、例えば、純(neat)出発物質やその単純ブレンド品の対応する特性では得られないか優れている。したがって、開示方法は、溶融配合方法を介して合わされる数種の出発物質をして、最終製品において最終使用者により望まれるいくつかの特性を有するが、しかし、そのような最終製品にも必要なその他の特性(例えば、適切な溶融流量)を欠け得る、単一の固体ペレットを形成し得る。このペレットの特性は、固相重合を使用して改質し、より満足のいく全特性を有し、しかも同時押出系におけるその他の層と適合性のある改質ポリマーアロイ又は充填剤添加ポリマーブレンドを提供できる。

10

【実施例】

【0026】

下記の非限定的例で本発明をさらに例証する。例中、部及び百分率は特に指示しない限り重量基準である。

(比較例1)

ブレンドした第1及び第2ポリマー

KOSATM 1101E 迅速-結晶性PET(“CPET”、Invista供給)の予備-乾燥試料(水分<100ppm、カールフィッシャー分析による)及びDYNAPOLTM P1500HV 部分結晶コポリエステル(Degussa供給)を50:50の比率で合わせ、ZSK二軸スクリュウ押出機(Werner & Pfleiderer製)中で配合し、小さな円筒形のペレットにペレット化した。KOSA 1101E CPETはボトル用のグレードであり、0.8極限粘度数(IV)熱可塑性ポリマーである。それは相当硬質で耐久性があるが、錫不含有鋼のような支持体に対して接着性が相対的に低い。DYNAPOL P1500HV コポリエステル樹脂は軟質であり、錫不含有鋼のような支持体に対してより良好な接着性樹脂であるが、しかし、KOSA 1101E CPETよりも溶融粘度が相当低い。

20

【0027】

ペレット化ブレンドを、CONAIRTM ドライヤー(CONAIR CORP製)を使用して乾燥し(水分<100ppm、カールフィッシャー分析による)、DYNISCOTM LCR7000キャピラリーレオメーターを使用して260における溶融粘度について分析した。乾燥KOSA 1101E CPET参照試料も分析した。図1は、参照試料(曲線1)及びブレンド(曲線2)についての粘度対剪断曲線を示す。下記の表1は、参照試料及びブレンドについての溶融流量、剪断粘度及び錫不含有鋼に対する接着性の比較である。接着性は、100%接着に対応する10を用いる0-10尺度を使用する定性基準で評価した。

30

【0028】

【表 1】

表 1

溶融粘度データ (260℃)

	参照 (100% KOSA 1101E CPET; 曲線 1)	ブレンド (50% KOSA 1101E CPET/50% DYNAPOL P1500HV; 曲線 2)	差%
溶融流量 (g/10 min)	6.245	15.951	+155%
粘度 (100 s-1)	974 Pa-s	460 Pa-s	-53%
粘度 (200 s-1)	819 Pa-s	414 Pa-s	-49%
粘度 (500 s-1)	611 Pa-s	339 Pa-s	-45%
接着性 (錫不含鋼)	7	10	+40%

10

【0029】

表 1 中のデータは、DYNAPOL P1500HV ポリマーのブレンド中への包含は錫不含有鋼に対する接着性を顕著に改善した。しかし、ブレンドの溶融粘度は、100% KOSA PET よりも顕著に低くなり、許容できる同時押出の指針である $\pm 15\%$ をはるかに上回った。したがって、その接着性の改善にもかかわらず、ブレンドは、同時押出した多層被覆における KOSA PET 層に隣接する接着層として使用できない。これらの市販物質は、錫不含有鋼に接着させることを意図した同時押出多層被覆に使用できるような適切な特性を有しない。

20

【0030】

(実施例 1)

固相重合処理に付したブレンドした第 1 および第 2 ポリマー

比較例 1 のペレット化ブレンドを 16 時間 200 で、約 760 mmHg の真空度条件下、固相重合に付した。得られたポリマーアロイペレットを乾燥させ、比較例の方法を使用して溶融粘度について分析した。乾燥 KOSA 1101E CPET 参照試料も分析した。図 2 は、参照試料 (曲線 1) 及び固相重合したブレンド (曲線 2) についての粘度対剪断曲線を示す。下記の表 2 は、参照試料及び固相重合したブレンドについての溶融流量、剪断粘度及び錫不含有鋼に対する接着性の比較である。

30

【0031】

【表 2】

表 2

溶融粘度データ (260℃)

	参照 (100% KOSA 1101E CPET; 曲線 1)	ポリマーアロイ (50% KOSA 1101E CPET/50% DYNAPOL P1500HV; 曲線 2)	差%
溶融流量 (g/10 min)	6.245	6.241	-0.10%
粘度 (100 s-1)	974 Pa-s	954 Pa-s	-2.1%
粘度 (200 s-1)	819 Pa-s	789 Pa-s	-3.7%
粘度 (500 s-1)	611 Pa-s	573 Pa-s	-6.2%
接着性 (錫不含鋼)	7	10	+40%

40

50

【 0 0 3 2 】

表 2 のデータは、比較例 1 で観察された錫不含有鋼に対する改良した接着性を固相重合ブレンドは維持した。固相重合は、許容できる同時押出の溶融粘度指針に合致するのに足る観測溶融粘度も改良した。

【 0 0 3 3 】

(比較例 2)

三層同時押出系

K O S A 1 1 0 1 E C P E T (実施例 1 で、使用した 0 . 8 d l / g I V ポリエステル) 及び E A S T A R ^{T M} 6 7 6 3 グリコール改質 P E T (E a s t m a n C h e m i c a l C o . 供給 “ P E T G ”、0 . 7 8 d l / g I V ポリエステル) の試料を乾燥させて、カールフィッシャー分析により約 5 0 p p m の水分値にし、2 6 0 における溶融粘度について試験した。結果を図 3 に示すが、K O S A 1 1 0 1 E C P E T についての粘度対剪断曲線 (曲線 1) 及び E A S T A R ^{T M} 6 7 6 3 P E T G についての粘度対剪断曲線 (曲線 2) を示す。溶融粘度測定を基準に、いずれかの物質の層、又は双方の物質のブレンドを含有する層は、十分に類似した一定の温度における溶融粘度及び剪断速度を示し、その結果、それらは同時押出できる。表 3 に示した配合はこの仮定を試験するために製造した。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

表 3

層	厚さ	配 合
最上層	4 μm	75% KOSA 1101E CPET + 25% EASTAR 6763 PETG
中間層	12 μm	100% KOSA 1101E CPET
底 層	4 μm	25% KOSA 1101E CPET + 75% EASTAR 6763 PETG

【 0 0 3 5 】

乾燥 K O S A 1 1 0 1 E C P E T 及び E A S T A R 6 7 6 3 P E T G ポリマーからなるペレットを市販 7 5 m m 二軸スクリュウ押出機に 2 6 5 ~ 2 8 0 の温度で供給することにより、最上層及び底層配合物を予備配合した。得られた押出したポリマーブレンドをペレットに形成し、結晶化させ、水分値が 5 0 p p m (カールフィッシャー分析) 未満になるまで乾燥させ、2 6 0 における溶融粘度について試験した。結果を図 4 に示すが、1 0 0 % K O S A 1 1 0 1 E C P E T 中間層 (曲線 1)、7 5 % K O S A 1 1 0 1 E C P E T + 2 5 % E A S T A R 6 7 6 3 P E T G 最上層 (曲線 2)、及び 2 5 % K O S A 1 1 0 1 E C P E T + 7 5 % E A S T A R 6 7 6 3 P E T G 底層 (曲線 3) について、粘度対剪断曲線を示す。データは、予備配合処理の間に最上層及び底層溶融粘度の実質的低下が起こり、しかも予備配合した最上層及び底層の溶融粘度が K O S A 1 1 0 1 E C P E T 中間層の溶融粘度よりも非常に低いことを示す。これら三層の満足のいく同時押出は、フィルム形成または施用欠点の遭遇無しには困難である。

【 0 0 3 6 】

(実施例 2)

固相重合処理中間層を有する三層同時押出系

実施例 1 の方法を使用して、比較例 2 ペレット化予備配合ブレンドを約 7 6 0 m m H g の真空度下、2 0 0 で 1 2 時間固相重合処理に付した。得られた固相重合処理ポリマーアロイの 2 6 0 における溶融粘度を試験した。結果を図 5 に示すが、1 0 0 % K O S A 1 1 0 1 E C P E T 中間層 (曲線 1)、固相重合処理した 7 5 % K O S A 1 1 0 1 E C P E T + 2 5 % E A S T A R 6 7 6 3 P E T G 最上層 (曲線 3)、及び固相重合処理した 2 5 % K O S A 1 1 0 1 E C P E T + 7 5 % E A S T A R 6 7 6 3 P E T G 底層 (曲線 2) について、粘度対剪断曲線を示す。データは、固相重合処理した最上層及び底層の溶融粘度は、K O S A 1 1 0 1 E C P E T 中間層の溶融粘度と密接に

一致し、しかも、総ての三層を一緒に同時押出が成功裡に行くはずであることを示す。これは、錫不含有鋼の連続コイルに三層総てを同時押出することにより実証された。この被覆鋼を、内部被覆を形成する同時押出層を有する浅絞り魚肉缶詰に製造した。その缶で紅ザケまたはピンナガマグロを詰め、121 で90分間滅菌し、38 の温室中で18時間貯蔵し、被覆性能を評価するために開けた。比較目的のために、V a l s p a r I n c . 製市販缶被覆配合物を使用して被覆した缶を同様にして評価した。被覆接着を0 - 100 %評価尺度を使用して評価した。ここで、100 %評価は接着の目視損失がなかった。同様に汚れ、ブラッシング及び黒色硫化物沈積も目視評価した。結果を下記の表4及び5に示す。

【0037】

【表4】

10

表 4

紅ザケパック

被覆種類	市販被覆	実施例2同時押出被覆
接着性		
低部側壁	100 %	100 %
中間部側壁	100 %	100 %
上部側壁	100 %	100 %
汚れ		
低部側壁	無し	無し
中間部側壁	無し	無し
上部側壁	無し	無し
ブラッシング		
低部側壁	無し	無し
中間部側壁	無し	無し
上部側壁	無し	無し
黒色硫化物沈積／位置	無し／無し	無し／無し

20

30

【0038】

【表 5】

表 5

ピンナガマグロ

被覆種類	市販被覆	実施例2同時押出被覆
接着性		
低部側壁	100 %	100 %
中間部側壁	100 %	100 %
上部側壁	100 %	100 %
汚れ		
低部側壁	無し	無し
中間部側壁	無し	無し
上部側壁	中	無し
ブラッシング		
低部側壁	無し	無し
中間部側壁	無し	無し
上部側壁	無し	無し
黒色硫化物沈積／位置	中／上部空間	無し／無し

10

20

【0039】

表4及び5のデータは、本実施例2の同時押出三層フィルムは、成功裡にこのような錫不含有鋼支持体に施用でき、缶に形成でき、滅菌でき、食品と接触しても長期間貯蔵に付することができ、同時に保護被覆として卓越した被覆を与えることができることを示す。

【0040】

(比較例3)

着色塗料

押出機を使用して、40wt% TiONATM 188二酸化チタン(Millennium Chemicals製)を60wt% KOSA 1101E CPET中に予備配合し、実施例2で使用した中間層の白色版を与えた。予備配合工程は、得られた充填剤添加ポリマーブレンドの熔融粘度の実質的減少をもたらした。充填剤添加ポリマーブレンドをペレット化し、結晶化させ、乾燥させて、50ppm未満の水分値(カルフィッシャー分析による)にし、260における熔融粘度について試験した。結果を図6に示すが、60%KOSA 1101E CPET+40%二酸化チタン中間層(曲線3)、75%KOSA 1101E CPET+25%EASTAR 6763 PETG最上層(曲線1)、及び25%KOSA 1101E CPET+75%EASTAR 6763 PETG底層(曲線2)についての粘度対剪断曲線を示す。データは、予備配合工程の間に中間層において熔融粘度の顕著な減少が起こり、予備配合した最上層及び底層の熔融粘度が充填剤添加KOSA 1101E CPET中間層の熔融粘度を相当上回ったことを示す。フィルム形成及び施用欠陥の遭遇なしにはこれらの三層の満足した押出を行うことは困難である。

30

40

【0041】

(実施例3)

固相重合処理した着色中間層を用いる三層同時押出系

実施例1の方法を使用して、比較例3ペレット化予備配合中間層組成物を約760mmHgの真空度条件下、190で16時間固相重合に付した。得られた固相重合処理充填剤添加ポリマーブレンドを260の熔融粘度について試験した。結果を図7に示すが、

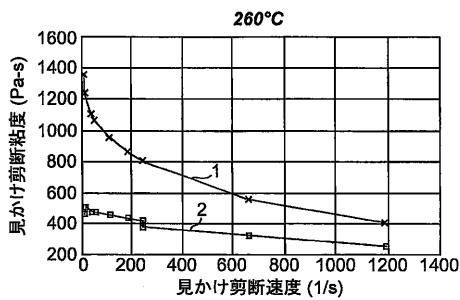
50

固相重合処理 60% KOSA 1101E CPET + 40% 二酸化チタン 中間層 (曲線 1)、固相重合処理 75% KOSA 1101E CPET + 25% EASTAR 6763 PETG 最上層 (曲線 3)、及び固相重合処理 25% KOSA 1101E CPET + 75% EASTAR 6763 PETG 底層 (曲線 2) についての粘度対剪断曲線を示す。データは、固相重合した最上層及び底層の熔融粘度は着色中間層の熔融粘度に接近して一致し、三層総ての同時押出が満足すべきものであることを示す。

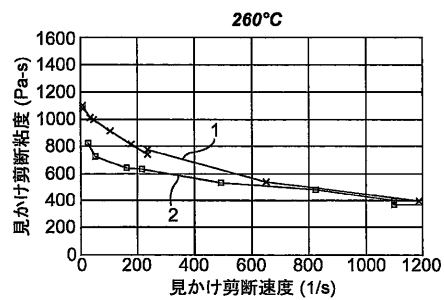
【0042】

本発明の種々の修正及び変更は本発明を逸脱しないで当業者に明らかである。したがって、本発明は、上記例証的实施態様に制限されないことを了解すべきである。

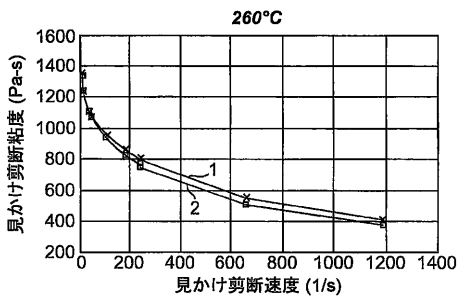
【図 1】



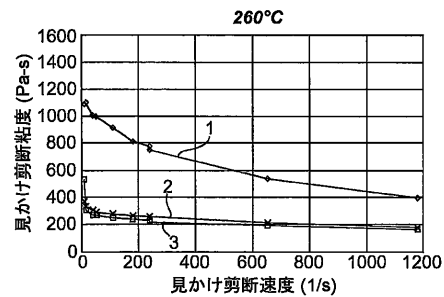
【図 3】



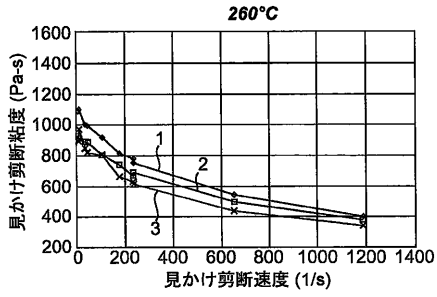
【図 2】



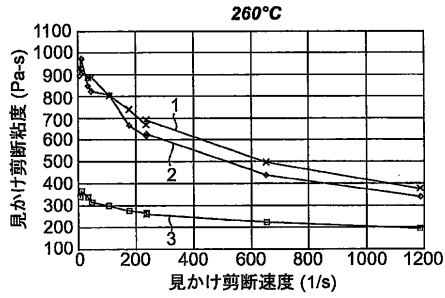
【図 4】



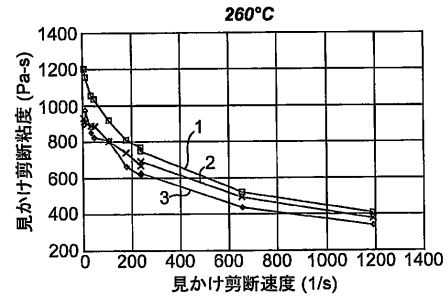
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】

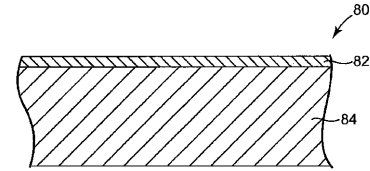


Fig. 8

【 図 9 】

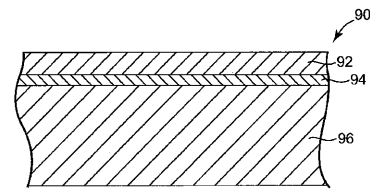


Fig. 9

【 図 10 】

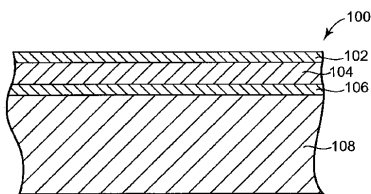


Fig. 10

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/081401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D167/00		
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) C09D		
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.
X A A A	US 4 643 925 A (SMITH RICHARD R [US] ET AL) 17 February 1987 (1987-02-17) examples 10-12 ----- US 6 153 264 A (SCHMID CHRISTINA [CH] ET AL) 28 November 2000 (2000-11-28) the whole document ----- EP 1 378 344 A (TOYO KOHAN CO LTD [JP]) 7 January 2004 (2004-01-07) the whole document -----	1-15, 31-40 16-30 1-40 1-40
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 "8" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 March 2008		Date of mailing of the international search report 26/03/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zeslawski, Wojciech

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2007/081401

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4643925	A	17-02-1987	NONE	
US 6153264	A	28-11-2000	AT 337369 T AT 293146 T AU 718885 B2 AU 3069897 A BR 9709009 A CA 2246453 A1 CN 1218491 A CZ 9803704 A3 DE 69733017 D1 DE 69733017 T2 DE 69736572 T2 EP 0898595 A1 ES 2271712 T3 ES 2239355 T3 HK 1018284 A1 HU 9902696 A2 JP 3713278 B2 JP 2000511575 T KR 20000010968 A NO 984805 A NZ 331218 A RU 2188837 C2 SI 9720032 A US 5942285 A WO 9744394 A1 US 6551662 B1 ZA 9703692 A	15-09-2006 15-04-2005 20-04-2000 09-12-1997 03-08-1999 27-11-1997 02-06-1999 16-02-2000 19-05-2005 26-01-2006 23-08-2007 03-03-1999 16-04-2007 16-09-2005 30-09-2005 29-11-1999 09-11-2005 05-09-2000 25-02-2000 15-10-1998 29-11-1999 10-09-2002 31-08-1999 24-08-1999 27-11-1997 22-04-2003 25-11-1997
EP 1378344	A	07-01-2004	CN 1503730 A WO 02076729 A1 JP 3768145 B2 JP 2002347176 A	09-06-2004 03-10-2002 19-04-2006 04-12-2002

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
B 2 9 C 47/02 (2006.01)		B 0 5 D 7/24 3 0 2 W	
B 2 9 C 47/06 (2006.01)		B 0 5 D 7/24 3 0 2 V	
B 2 9 B 13/02 (2006.01)		B 2 9 C 47/02	
B 2 9 K 67/00 (2006.01)		B 2 9 C 47/06	
B 2 9 L 9/00 (2006.01)		B 2 9 B 13/02	
		B 2 9 K 67:00	
		B 2 9 L 9:00	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, 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, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 ニーダースト, ジェフリー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 5 6 5 6 , リーチバーグ, サンライズ・ドライブ 5 9 6

F ターム(参考) 4D075 BB16X EA17 EA35 EB35 EB36 EB52 EC01 EC07 EC13

4F100 AA17B AK01A AK01B AK01C AK41B AK42B AL05B AT00A BA02 BA03

BA07 BA10A BA10C CB00B DE01B EH20 GB16 JA06B JB16A JB16B

JB16C YY00B

4F201 AA24K AB11 AB16 AB23 AG03 AR17 BA04 BC01 BD05 BN01

BN40

4F207 AA24K AB11 AB16 AB23 AD03 AG03 AR06 AR17 KA01 KB11

4J002 BD15Y BG06X BH01X CF01W CF01X CF04W CF04X CF06W CF06X CF07W

CF07X CF08W CF08X CG01X CH02X CH07X CH09X CK02X CL01X CL03X

CM04X CN03X CP03X DE096 DE106 DE116 DE126 DE136 DE186 DE236

DG026 DG046 DJ006 DJ016 DJ046 DK006 FD01Y FD016