

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4990471号  
(P4990471)

(45) 発行日 平成24年8月1日 (2012. 8. 1)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 1/08 (2006. 01)	B 3 2 B 1/08 A
B 2 9 C 47/06 (2006. 01)	B 3 2 B 1/08 B
B 2 9 L 9/00 (2006. 01)	B 2 9 C 47/06
B 2 9 L 23/00 (2006. 01)	B 2 9 L 9:00
	B 2 9 L 23:00

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-511967 (P2002-511967)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成13年7月3日 (2001. 7. 3)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2004-504179 (P2004-504179A)		エルシー
(43) 公表日	平成16年2月12日 (2004. 2. 12)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/021296		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02002/006047		O
(87) 国際公開日	平成14年1月24日 (2002. 1. 24)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成20年6月16日 (2008. 6. 16)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/217, 918	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成12年7月13日 (2000. 7. 13)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100093676
			弁理士 小林 純子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チューブラー多層フィルム、その製造方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バリア材料を有する多層チューブラーフィルムの共押出方法であって、  
コア押出機を用いバリア材料のコア押出物を押出し、  
コア押出機の排出口に隣接してプレカプセル化ダイを設置し、前記プレカプセル化ダイは不均一な層厚みを製造することが可能であり、  
プレカプセル化材料のプレカプセル化用押出物を押出し、前記プレカプセル化用押出物をプレカプセル化ダイに導き、  
前記コア押出物と前記プレカプセル化用押出物を前記プレカプセル化ダイにおいて同軸の関係となるよう接合し、前記プレカプセル化用押出物は前記コア押出物に対して半径方向外向きに配置され不均一な層厚みを有するプレカプセル化コア押出物を形成することを特徴とし、  
内層押出物と外層押出物を押出し、  
前記プレカプセル化コア押出物を分配マニホールドを通じ共押出ダイに供給し、前記分配マニホールドは、前記プレカプセル化コア押出物の長手方向に延びる対向する端部がオーバーラップするように、設計され、ならびに、  
前記プレカプセル化コア押出物に対して半径方向内向きに配置される前記内層押出物、および前記プレカプセル化コア押出物に対して半径方向外向きに配置される前記外層押出物を有する多層ブローンフィルムを成形する、  
ことを含み、

前記オーバーラップの規定距離が下記式 1 で決定された大きさ以上であることを特徴とする、共押出方法。

$$OL = PE / PB \times BLT \cdots \text{式 1}$$

(上式において、

$OL$  = オーバーラップ長さ、

$PE$  = カプセル化材料のミル当たりの透過率、

$PB$  = バリア材料のミル当たりの透過率、

$BLT$  = バリア層厚み)

#### 【請求項 2】

前記内層押出物の内側に配置された第 2 の内層押出物と、前記外層押出物の外側に配置された第 2 の外層押出物を押出することをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

10

#### 【請求項 3】

複数の供給原料材料から多層フィルムを共押出する押出装置であって、

コア押出物を押出すコア押出機、

前記コア押出機の排出口に隣接して配置されたプレカプセル化ダイであって、前記プレカプセル化ダイは、ダイランド部にその円周を巡り厚みが異なるギャップを有し、

プレカプセル化用押出物を押出すプレカプセル化押出機、

前記プレカプセル化用押出物を、前記プレカプセル化用押出物が前記コア押出物を取り囲みプレカプセル化コア押出物を形成する前記プレカプセル化ダイへ移送する、プレカプセル化物移送管、

20

導入口末端と排出口末端を有するボディ、前記ボディの前記導入口末端に近接するマニホールド導入口、および前記マニホールド導入口から前記ボディを巡り反対方向に延びる 1 対のマニホールドチャンネルを含む分配マニホールドを有する共押出ダイであって、前記マニホールドチャンネルの対向する末端は互いにオーバーラップして、前記マニホールドチャンネルの前記オーバーラップする末端における前記プレカプセル化コア押出物が分離したままになるようになっており、

前記プレカプセル化コア押出物を前記共押出ダイへと移送する、前記プレカプセル化ダイの下流側に配置されたプレカプセル化コア押出物移送管、

前記多層フィルムの少なくとも 1 つの外層を押出す少なくとも 1 つの外層押出機、および前記少なくとも 1 つの外層押出物を前記共押出ダイへ移送する少なくとも 1 つの移送管、

30

そして、

前記多層フィルムの少なくとも 1 つの内層を押出す少なくとも 1 つの内層押出機、および前記少なくとも 1 つの内層押出物を前記共押出ダイへ移送する少なくとも 1 つの移送管、

を含むことを特徴とし、

前記オーバーラップの規定距離が下記式 1 で決定された大きさ以上であることを特徴とする、押出装置。

$$OL = PE / PB \times BLT \cdots \text{式 1}$$

(上式において、

$OL$  = オーバーラップ長さ、

$PE$  = カプセル化材料のミル当たりの透過率、

40

$PB$  = バリア材料のミル当たりの透過率、

$BLT$  = バリア層厚み)

#### 【請求項 4】

前記マニホールドチャンネルの前記対向する末端が、前記ボディの中心より異なるラジアル距離にあることを特徴とする、請求項 3 に記載の押出装置。

#### 【請求項 5】

前記マニホールドチャンネルが流線形を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の押出装置。

#### 【請求項 6】

前記マニホールドチャンネルの高さ対深さのアスペクト比が 3 : 1 より大きいことを特徴

50

とする、請求項 3 に記載の押出装置。

【請求項 7】

さらに、前記ボディ中の前記マニホールドチャンネルがオーバーラップする箇所に配置されるくぼみを含み、1つのマニホールドチャンネルの末端の前記規定距離が前記くぼみに位置付けられ、前記くぼみの上にインサートが配置され、前記くぼみに配置された前記マニホールドチャンネルの末端からのプレカプセル化コア押出物が前記ギャップを通じて流れることができるように、前記くぼみおよび前記インサートはそれらの間のギャップを決定することを特徴とする、請求項 3 に記載の押出装置。

【請求項 8】

チューブラー多層フィルムであって、

(1) 中心バリア層、

(2) 前記中心バリア層の対向する面上にある1対の接着層であって、前記接着層は前記中心バリア層を完全に被覆し、前記中心バリア層の対向する端部は前記チューブラー多層フィルムの長手方向に沿ってオーバーラップし、前記中心バリア層の前記オーバーラップ部分の全体の厚みは前記中心バリア層のオーバーラップしていない部分の厚みと実質的に同じであることを特徴とし、ならびに、

(3) 内側および外側の表面層であって、前記内側の表面層は前記チューブラー多層フィルムの内側を完全に囲んで延び、前記外側の表面層は前記チューブラー多層フィルムの外側を完全に囲んで延び、それによって前記中心バリア層は被覆され劣化より保護される、

を含み、

前記中心バリア層は下記式 1 で決定された大きさ以上のオーバーラップを有することを特徴とする、チューブラー多層フィルム。

$$OL = PE / PB \times BLT \cdots \text{式 1}$$

(上式において、

OL = オーバーラップ長さ、

PE = カプセル化材料のミル当たりの透過率、

PB = バリア材料のミル当たりの透過率、

BLT = バリア層厚み)

【発明の詳細な説明】

本発明は、概して多層チューブラー (tubular) フィルムおよびそのようなフィルムの製造方法および装置に関する。さらに詳細には、本発明はバリア層を含み、チューブの円周方向に沿って均質なバリア特性を有するチューブラーポリマーフィルムに関する。

【0001】

ポリ塩化ビニリデンのようなバリア層を含むフィルム構造体をチューブラー形状に押出すことは難しかった。ポリ塩化ビニリデンの押出には特別な問題が存在する。一つの問題は、押出ダイの中で起こりうるポリマーの熱劣化より生ずる。これを解決するために、ポリ塩化ビニリデンは、ポリ塩化ビニリデンの熱劣化を生じないカプセル化材料中にカプセル化されてきた。

【0002】

ポリ塩化ビニリデンをチューブラーフィルムへ成形するときに生じる他の問題は、継ぎ目が形成されることである。継ぎ目は、押出物の一方のウェルドライン (weldline) に沿って延びる。一般的にチューブラー押出物の製造に用いる押出ダイは、押出材料がその中へ押しやられる環状のチャンバーにより特徴づけられる。材料は環状のチャンバーの周囲を巡り反対方向に流動する2つのサブストリーム (sub stream) に分けられ、チャンバーの反対側で接触しそこで再結合する。ストリームは次に環状の開口部から排出され、再結合点でウェルドラインを形成する。

【0003】

ポリ塩化ビニリデンのようなバリア材料がカプセル化 (encapsulated) された層がこの方法で押出されるとき、ポリ塩化ビニリデンのコアはウェルドラインに沿って再結合しない。

カプセル化材料のみがウェルドラインにて再結合する。カプセル化材料はポリ塩化ビニリデンよりさらに高いガス透過率を有するので、前記チューブラーフィルムはウェルドライン部分で他の部分より大きなガス透過特性を有する。これは多くの用途で許容できない。

【0004】

Lueckeらの米国特許第4,643,927号は、この問題の一つの解決策を提案する。Lueckeは、ウェルドラインに沿って十分な幅がオーバーラップ(overlap)するバリア材料の中心層を有する多層フィルムを開示する。前記特許は、ウェルドラインに沿った3分の2インチのバリア層のオーバーラップが、ウェルドラインに沿った部分の酸素透過率がフィルムの他の部分より大きくないフィルムを与えるのに充分であると述べている。

【0005】

Lueckeはチューブラーバリアフィルムの製造において特筆すべき改良をもたらしたが、依然として問題は残っている。ポリ塩化ビニリデンを含むブローンフィルムは小さなダイ(直径が約8インチ(20cm)より小さいもの)でのみ製造可能である。

【0006】

その上、これらの小さなブローンフィルムダイは、ラインを停止し清掃する前に、約1から4週間しか稼動できない。ポリ塩化ビニリデンはその熱分解性のため押出装置の内部で「炭化」する傾向がある。炭化の結果、溶融押出物中に微小なカーボン粒子が生成する。ブローンフィルムダイは、表面積が大きく、そこでは長い滞留時間溶融ポリマーがさらされ、そしてポリ塩化ビニリデンは金属に接着する傾向がある。滞留時間が長い結果、ポリ塩化ビニリデンの分解が生ずる。黒い分解ポリマーが形成される場合があり、それが次にばらばらになってフィルムを汚染する場合がある。大きなダイ(直径が約8インチ(20cm)より大きいようなもの)では、表面積が増大し高温の表層ポリマーがダイマンドレル(die mandrel)に熱を伝導する結果金属の温度が高くなるため、なおさら大きな問題である。カーボンの堆積により、製造者は押出装置を停止し清掃することを要する。押出装置を停止し清掃する結果、高い保守費用および生産時間の無駄が生じる。

【0007】

ゆえに、バリア材料を含有する共押出ブローンフィルムの製造において、そのようなフィルムを大きなダイで製造し、そしてカーボンの生成による停止をすることなく長期間稼動をすることが望ましい。

【0008】

これらのニーズは、本発明のチューブラー多層フィルム、方法および装置によりかなえられる。チューブラー多層フィルムは、中心バリア層および中心バリア層の、それぞれ反対側の面上にある1対の接着層を有する。接着層は、中心バリア層を完全に被覆する。中心バリア層の対向する端部は、チューブラー多層フィルムに沿って長手方向にオーバーラップする。中心バリア層のオーバーラップする部分全体の厚みは、中心バリア層のオーバーラップしない部分の厚みと実質的に同一である。チューブラー多層フィルムは、内側および外側の表面層をも含む。内側の表面層は、チューブラー多層フィルムの内側の全部を取り囲んで延び、外側の表面層は、チューブラー多層フィルムの外側の全部を取り囲んで延びる。この配置は、カプセル化バリア層を被覆し、その分解を防止する。追加の層を必要に応じて含んでいてもよい。

【0009】

本発明は、チューブラーフィルムの縦方向に延びるウェルドライン沿いに、中心バリア層が少なくとも式1で規定された大きさでオーバーラップするチューブラーフィルムにも関連する。中心バリア層は、オーバーラップした部分とオーバーラップしない部分とで、実質的に同一の厚みを有する。内側の接着層と外側の接着層は、中心バリア層に対向して配置される。接着層は中心バリア層を完全にカプセル化する(encapsulate)。内側の表面層は、内側の接着層より内側に配置され、外側の表面層は、外側の接着層より外側に配置される。

【0010】

中心バリア層は、塩化ビニリデンポリマーおよびコポリマー、エチレンビニルアルコール

10

20

30

40

50

ポリマーおよびコポリマー、ポリアミド（ナイロン）ポリマーおよびコポリマー、ならびにアクリロニトリルポリマーおよびコポリマーから選択されるポリマーより製造されるのが望ましい。接着層は、エチレン酢酸ビニル（EVA）ポリマーおよびコポリマー、エチレンアクリル酸メチル（EMA）ポリマーおよびコポリマー、エチレンアクリル酸（EAA）ポリマーおよびコポリマー、アイオノマー、ならびに無水マレイン酸グラフト化オレフィンポリマーおよびコポリマーから選択されるポリマーより製造されるのが望ましい。表面層は、ポリエチレンポリマーおよびコポリマー、ナイロンおよびK-レジン（スチレン/ブタジエンブロックコポリマー）、エチレン酢酸ビニル（EVA）コポリマー、ポリプロピレン（PP）ならびにポリエチレンテレフタレート（PET）より選択されるポリマーより製造されることが望ましい。

10

#### 【0011】

本発明は、チューブラー多層フィルムの製造方法も含む。前記方法は、バリアーコアおよびバリア層コアを被覆する接着層を有する材料のブロックを、概して環状の断面を有する最初のストリーム中に押出すことを含む。最初のストリームは、オーバーラップ部分の中心バリア層の厚みが他のオーバーラップしていない部分の中心バリア層の厚みと実質的に同一になるように、チューブラー多層フィルムの長手方向に沿ってオーバーラップする中心バリア層を有する。内側の表面層は、概して環状の断面を有する第2のストリーム中に押出される。第2のストリームは第1のストリームの内部に配置され、接着物でそこに接合される。外側の表面層は、概して環状の断面を有する第3のストリーム中に押出される。第3のストリームは、第1のストリームを取り巻いて配置され、接着物によりそれに接合される。第1のストリームは、中心バリア層の長手方向に延びる対向する端部がオーバーラップするように押し出すことが望ましい。本発明は、バリア材料を有する多層チューブラーフィルムを共押出しする方法も含む。バリア材料のコア押出物は、コア押出機を用いて押出される。プレカプセル化材料（preencapsular material）のプレカプセル化用押出物（preencapsular extrudate）は押出され、コア押出し機の排出口に隣接するように設置されたプレカプセル化ダイに導かれる。

20

#### 【0012】

コア押出物およびプレカプセル化用押出物は、プレカプセル化用押出物がコア押出物に対して半径方向外向きに配置されプレカプセル化コア押出物（preencapsulated core extrudate）を形成するプレカプセル化ダイの中で、同軸の關係に接合される。内側の層の押出し物と、外側の層の押出し物が押出される。プレカプセル化コア押出し物は、分配マニホールド（distribution manifold）を通じ、共押出しダイに供給される。分配マニホールドは、対向する長手方向に延びる末端がオーバーラップするように設計される。プレカプセル化コア押出物に対して半径方向内向きに配置された内層押出物、およびプレカプセル化コア押出物に対して半径方向外向きに配置された外層押出物を有する多層プロウフィルムが成形される。共押出ダイは、マニホールドチャンネル（manifold channel）からプレカプセル化コア押出し物を受け取る、分配マニホールドに隣接した環状チャンネルを有する。環状チャンネルの深さは、ポリマーの流れが過剰に制限されないようなものであり、望ましくは規定された距離の1つのマニホールドチャンネルの末端の深さの約2倍である。

30

40

#### 【0013】

プレカプセル化ダイは、層の厚みが均一化されていないプレカプセル化コア押出物を製造するのが望ましい。プレカプセル化ダイは、第1のダイギャップと第2のダイギャップを有し、第2のダイギャップより第1のダイギャップを流れるポリマー流量が多いように、第1のダイギャップは第2のダイギャップより大きいことが望ましい。

#### 【0014】

内層押出物と外層押出物は、プレカプセル化コアが共押出しダイを通じ供給される以前にでも後にでも、プレカプセル化コア押出物と接合されることができる。所望により、追加の内層および外層が含まれていても良い。

#### 【0015】

50

本発明の他の態様は、複数の供給原料材料を用いた多層フィルムを共押出する押出装置である。前記装置は、コア押出物を押出すコア押出機、およびプレカプセル化用押出物を押出すためのプレカプセル化物押出機を含む。プレカプセル化移送管 (transfer tube) は、プレカプセル化用押出物を、コア押出機の排出口の近隣に配置されたプレカプセル化ダイに移送する。プレカプセル化ダイの下流に配置されたプレカプセル化コア押出物移動チューブは、プレカプセル化コア押出物を、分配マニホールドを有する共押出ダイに移動する。

#### 【 0 0 1 6 】

本発明の他の態様は、分配マニホールドである。分配マニホールドは、吸入口末端および排出口末端を有するボディ、ボディの吸入口末端のマニホールド吸入口、ならびに 1 対のマニホールドチャンネルを含む。1 対のマニホールドチャンネルは、実質的に同じ長さであって、マニホールド吸入口からボディを巡り反対方向に延びる。マニホールドチャンネルの対向する末端は、マニホールド吸入口の反対側で、互いに規定の距離オーバーラップする。マニホールドチャンネルのオーバーラップした末端のプレカプセル化コア押出物が分離されたままになるよう、マニホールドチャンネルの対向する末端は、本体の中心から異なるラジアル距離を有する。もし外形が平面の場合、マニホールドチャンネルの末端は同一のラジアル距離を有するだろう。マニホールドチャンネルの断面積は、マニホールド吸入口から対向する末端にかけて減少する。マニホールドチャンネルは流線形、望ましくは涙滴形、を有することが望ましい。マニホールドチャンネルの高さ対深さのアスペクト比は、3:1 より大きいことが望ましい。分配マニホールドは、本体中のマニホールドチャンネルがオーバーラップする箇所にくぼみ (depression) を持つことが望ましい。くぼみは本体中央から第 1 のラジアル距離に配置され、1 つのマニホールドチャンネル末端の規定の距離は当該くぼみ中に配置されることが望ましい。くぼみの上にインサート (insert) が配置される。インサートは、本体中央から第 2 のラジアル距離に配置され、第 2 のラジアル距離は第 1 のラジアル距離より大きい。第 2 のマニホールドチャンネル末端の規定の距離は、インサート上に配置される。くぼみ中に配置されたマニホールドチャンネル末端からのプレカプセル化コア押出物がギャップを通じて流れるように、くぼみとインサートはその間にギャップを有する。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の他の態様は、熱的反応性の高いポリマーをプレカプセル化するプレカプセル化ダイである。プレカプセル化ダイは、ダイボディとそれに通じる環状開口部を含む。ダイボディは、第 1 の部材と、それに隣接する第 2 の構成部材を有する。プレカプセル化ダイは、第 1 の部材内の環状開口部の円周を巡り延びる内部マンドレル (inner mandrel) を含む。内部マンドレルは、第 1 の表面と、第 2 の表面を有する。第 1 の表面は第 2 の表面より低く、内部マンドレルの第 1 の表面と第 2 の部材が第 1 のダイギャップを決定し、内部マンドレルの第 2 の表面と第 2 の部材が第 2 のダイギャップを決定し、第 1 のダイギャップは第 2 のダイギャップより大きい。第 1 の部材内の内部マンドレルの円周を巡り延びるプレカプセル化分配マニホールドも存在する。

#### 【 0 0 1 8 】

プレカプセル化ダイは、任意で、第 1 の部材内のプレカプセル化分配マニホールドの円周を巡り約 180 度延びる樹脂分配チャンネルを含んでいてもよい。樹脂分配チャンネルは、各末端の開口部で終了することが望ましい。樹脂分配チャンネルの開口部は、プレカプセル化分配マニホールドに通じる。樹脂分配チャンネルは、樹脂分配チャンネル内の開口部の中間に配置された樹脂導入口と通じる。樹脂分配チャンネル内の開口部は、内部マンドレルの第 1 の表面と隣接して配置されることが望ましい。内部マンドレルは、1 対の第 1 の表面と 1 対の第 2 の表面を有することが望ましい。第 1 の表面は、環状開口部の円周を巡り約 60 度延び、第 2 の表面は、環状開口部の円周を巡り約 120 度延びることが望ましい。第 1 の表面は、樹脂分配マンドレル内の開口部に隣接する内部マンドレルの反対側に配置されることが望ましく、第 2 の表面は、内部マンドレルの反対側に配置された第 1 の表面との間に配置されることが望ましい。

## 【 0 0 1 9 】

プレカプセル化ダイの第 2 の部材は、平坦であることが可能である。あるいは、第 1 の部材の鏡像 (mirror image) であることも可能である。

## 【 0 0 2 0 】

図 1 および 2 は、本発明のチューブラー多層フィルムの断面図を示す。図解を明瞭にする目的で、チューブラーラミネートのサイズに関して、層の厚みが誇張されている。フィルムは、中心バリア層 1 0、ならびに中心バリア層 1 0 の、それぞれ反対側の面上に配置される 1 対の接着層 1 2 および 1 4 を含む。中心バリア層 1 0 は、塩化ビニリデンポリマーおよびコポリマー、エチレンビニルアルコールポリマーおよびコポリマー、ナイロンポリマーおよびコポリマー、ならびにアクリロニトリルポリマーおよびコポリマーを含むが、これらに限定されない、いかなるバリアポリマーでもよい。バリア層としては、塩化ビニリデンポリマーまたはコポリマーが望ましい。

10

## 【 0 0 2 1 】

接着層 1 2 および 1 4 は、中心バリア層 1 0 を完全に被覆する。接着層 1 2 および 1 4 は、EVA ポリマーおよびコポリマー、EMA ポリマーおよびコポリマー、EAA ポリマーおよびコポリマー、アイオノマー、ならびに無水マレイン酸グラフト化オレフィンポリマーおよびコポリマーを含むが、これらに限定されない、数ある接着物のなかのいかなるものでもよい。中心バリア層がポリ塩化ビニリデンである場合は、接着層はエチレン酢酸ビニルポリマーまたはコポリマーが望ましい。

## 【 0 0 2 2 】

図 2 によく示されるように、中心バリア層 1 0 の反対側の端部 1 6 および 1 7 は、ウェルドラインに沿ってオーバーラップする。中心バリア層 1 0 のオーバーラップした部分の厚みは、中心バリア層 1 0 のオーバーラップしていない部分の厚みと、実質的に同一である。この配置の結果、フィルムは円周上の全ての点で実質的に均一な酸素透過性を示す。

20

## 【 0 0 2 3 】

多層フィルムは、内側および外側の表面層 2 0 および 2 2 もそれぞれ含む。内層 2 0 は、チューブラー多層フィルムの内側の円周を囲んで全部に延び、外側の層 2 2 は、フィルムの外側の円周を囲んで全部に延びる。表面層 2 0 および 2 2 は、ポリエチレンポリマーおよびコポリマー、ポリアミド (ナイロン)、K - レジン (スチレン / ブタジエンブロックコポリマー)、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ならびにポリエチレンテレフタレートを含むがこれらに限定されない、いかなる適当なポリマーで製造されていてもよい。中心バリア層がポリ塩化ビニリデンの場合、表面層はポリエチレンが望ましい。中心バリア (またはコア) 層、接着層、および表面層に使用可能な材料についてのさらに完全な検討については、Lee, Jr. らの米国特許第 3, 4 7 7, 0 9 9 号、および Gould らの米国特許第 4, 8 4 2, 7 9 1 号を参照のこと。

30

## 【 0 0 2 4 】

接着層 1 2 および 1 4 は、オーバーラップする端部 1 6 および 1 8 がオーバーラップするように中心バリア層 1 0 を一緒に接着するだけでなく、内側および外側の表面層 2 0 および 2 2 を中心バリア層に接着する。

## 【 0 0 2 5 】

特定の用途のため必要な場合は、多層フィルムは追加の層を含むことが可能である。フィルムは追加の層を接着するための接着層を含んでいてもよい。追加の層は、共押出ダイで追加されることが可能である。あるいは、ダイの前のフィードブロック (feed block) で追加されてもよい。追加の層を含有する方法は、当業者にはよく知られている。多層フィルムの層の数は重大ではない。

40

## 【 0 0 2 6 】

本発明のチューブラー多層フィルムは、押出により成形される。米国特許第 4, 3 6 5, 9 4 9 に記載されているような共押出ダイを用い、3 つのラミネート層が同時に共押出される。ポリエチレン押出ブロックがダイに提供され、内側および外側の表面層 2 0 および 2 2 のそれぞれが押出される。下記で検討されるように、接着層により完全にカプセル化

50

ポリ塩化ビニリデンのような中心バリア層を含む押出ブロックは、中間の押出流路に連結されたダイの導入口開口部に供給される。中心バリア層／接着物混合押出ブロックは、概して環状の断面を有する最初のストリーム中に押出される。下記に検討されるように、中間の押出流路は、オーバーラップ部分が実質的にオーバーラップしていない部分と実質的に同一の厚みを持つように、ウェルドラインに沿って中心バリア層のオーバーラップが確保できるように構成される。このため、オーバーラップによりウェルドライン部分の酸素透過率がフィルムのその他の部分と同等になる。

【 0 0 2 7 】

図 3 は、本発明の多層フィルムの製造に用いるプレカプセル化コア押出物を製造する、2つの押出機を用いた押出ラインの全体的配置を示す。コア押出機 4 2 は、溶融バリア材料のコア押出物を、プレカプセル化フィードブロック 4 4 に供給する。プレカプセル化物押出機 3 2 は、プレカプセル化物移送管 4 8 を通じ、プレカプセル化材料のプレカプセル化用押出物をプレカプセル化フィードブロック 4 4 に供給する。プレカプセル化フィードブロック 4 4 では、コア押出物はプレカプセル化材料の環状層で取り囲まれている。このプレカプセル化コア押出物は、プレカプセル化コア押出物移送管 5 2 を通じ、共押出ダイ 3 8 に流れる。

【 0 0 2 8 】

溶融コア層およびプレカプセル化層は、コア押出機のスクリュウの先端部分付近で交わられる。これによりコア材料の押出装置の壁への露出が最小になる。これは、ポリ塩化ビニリデンのような熱的反応性の高いポリマーには特に重要である。

【 0 0 2 9 】

図 4 は、プレカプセル化フィードブロック 4 4 の詳細を示す。Gouldらの米国特許第 4, 8 4 2, 7 9 1 号は、同様なプレカプセル化フィードブロックを開示する。このプレカプセル化フィードブロック 4 4 は、コア押出物およびプレカプセル化用押出物の流れを導く一連の経路を規定する軸上に配列された一連の部材を含む。プレカプセル化フィードブロック 4 4 は、コア押出機 4 2 の下流側の末端 6 4 に隣接し配置される内側部材 6 2 を含み、中間部材 6 6 は内側部材 6 2 の軸上外面に配置され、そして、外側部材 6 8 は中間部材 6 6 の軸上外側に配置される。内側、中間および外側部材 6 2、6 6、6 8 は、末端と末端を接し同一線上の関係におかれ、コア押出機 4 2 の下流側末端 6 4 と移送管の上流側末端 5 2 との間に配置される。内側、中間および外側部材 6 2、6 6 および 6 8 は、内側、中間および外側部材 6 2、6 6 および 6 8 の一直線の開口部を貫通するボルト 7 2 を用いコア押出機に取り付けられる。ボルト 7 2 は、コア押出機 4 2 に軸方向外向きに向けられた孔 7 4 にねじ込み固定される。

【 0 0 3 0 】

内側部材 6 2 は一般的にはディスク形状であり、軸方向に延びる円錐状の内端 7 8 を有する軸方向に延びる脚部 7 6 を具備する。軸方向に延びる円錐状の内端 7 8 は、コア押出機 4 2 の押出前進スクリュウ (extrusion advancing screw) 8 2 の下流側末端 8 0 から間隔を空け平行に配置される。内側部材 6 2 は軸方向に延びる中央経路 8 4 も含む。押出前進スクリュウ 8 2 の下流側末端 8 0 および円錐形状の軸方向に延びた内端 7 8、および内部部材 6 2 の中央経路 8 4 は、コア押出物がコア押出機 4 2 から押出された後直ちに流れるコア押出物の経路を規定する。

【 0 0 3 1 】

同様に、内側部材 6 2 および中間部材 6 6 は共に、中央経路 8 4 を通じて流れるコア押出物の流れにプレカプセル化用押出物を導く、プレカプセル化フィードブロック 4 4 中のプレカプセル化用押出物経路 8 6 を規定する。プレカプセル化用押出物経路 8 6 は、プレカプセル化用押出物移送管 4 8 の下流側末端 9 0 を受け、したがってその中を通り流れるプレカプセル化用押出物を受ける差込部分 8 8 を含む。プレカプセル化用押出物経路 8 6 も、半径方向内向きに延びる脚部および軸方向内向きに延びる脚部を有する L 字形 (断面において) 部分 9 2 を含む。L 字形部分 9 2 は差込部分 8 8 の下流に配置され、プレカプセル化用押出物を、内側部材 6 2 の軸方向に延びる外側表面 9 6 と中間部材 6 6 の軸方向の

10

20

30

40

50



内側表面 9 8 との間に形成されたプレカプセル化分配マニホールド 9 4 に導く。半径方向内側に延びる内部マンドレル 1 0 0 は、プレカプセル化分配マニホールド 9 4 とプレカプセル化用押出物経路 8 6 の排出口部分 1 0 2 との間に延びる。排出口部分 1 0 2 は、中央経路 8 4 の下流側の末端を円周方向に取り囲み、概して軸方向に延び、プレカプセル化用押出物の流れを軸方向に導き、排出口部分 1 0 2 から流出したプレカプセル化用押出物は中央経路 8 4 から流れ出たコア押出物と、プレカプセル化コア押出物経路 1 0 4 中で、同軸を有し取り囲むように接合される。

#### 【 0 0 3 2 】

プレカプセル化コア押出物経路 1 0 4 は、中央経路 8 4 と同一直線上に配置され、コアおよびプレカプセル化材料の流れがプレカプセル化コア押出物経路 1 0 4 内で実質的に制限されないように、プレカプセル化用押出物経路 8 6 出口部 1 0 2 と中央経路 8 4 の断面積を合わせた断面積と概して同等の断面積を有する。プレカプセル化コア押出物移送管 5 2 は、上流側の末端 1 0 8 を有する内部流路 1 0 6 を含む。プレカプセル化コア押出物移送管 5 2 の内部流路 1 0 6 の上流側の末端 1 0 8 は、プレカプセル化コア押出物経路 1 0 4 と一直線上に配置され、プレカプセル化コア押出物の流れが経路 1 0 4 から内部流路 1 0 6 に移動するに従い摂動 (perturbation) を起さないように、概して同等の断面積を有する。カラー (collar) 1 1 0 は、プレカプセル化コア押出物移送管 5 2 の上流側の末端 1 0 8 に形成され、または固定される。カラー 1 1 0 は、中間部材 6 6 の軸方向外向に面する表面 1 1 2 とかみ合わすことができ、それによりプレカプセル化コア押出物移送管 5 2 はプレカプセル化フィードブロック 4 4 上に適切な位置を定められる。プレカプセル化フィードブロック 4 4 のリング形状の外側部材 6 8 は、カラー 1 1 0 をプレカプセル化フィードブロック 4 4 内に保つためのヨーク (yoke) としての役目をする。

#### 【 0 0 3 3 】

図 5 は、プレカプセル化ダイの 1 つの実施態様の図解を示す。中間部材 6 6 (図 4 に示された) はプレカプセル化コア押出物経路 1 0 4 を有する。内部マンドレル 1 0 0 はプレカプセル化コア押出物経路 1 0 4 の円周を巡り延びる。プレカプセル化分配マニホールド 9 4 は、内部マンドレル 1 0 0 の周囲の円周を巡り延びる。樹脂導入口 1 5 8 はプレカプセル化分配マニホールド 9 4 にある。内部マンドレル 1 0 0 は平坦である。結果的に、内部マンドレル 1 0 0 と内側部材 6 2 (図 4 に示す) との間のダイギャップは、ダイ円周上を巡りすべての点で同一である。これは図 6 に示すプレカプセル化コア押出物を製造する。プレカプセル化コア押出物は、コア層 1 5 0 の周囲に環状に配置されるプレカプセル化層 1 5 2 を有する。プレカプセル化層 1 5 2 は、円筒形のコア層 1 5 0 の周囲に均一な厚みを有する。内側部材 6 2 の表面は、図 5 に示すダイ図解の鏡像であっても良い。あるいは、製造を容易にするため、内側部材 6 2 の表面は平坦であることが望ましい。

#### 【 0 0 3 4 】

均一の層厚みを有するプレカプセル化コア押出物は、チューブラー共押出ダイに送るため常に望ましい構造というわけではない。場合によっては、プレカプセル化コア押出物が均一の層厚みを有するとき、製造されたチューブラーフィルムはオーバーラップ部に所望のバリア層を有さない。過剰なプレカプセル化材料がオーバーラップ部分に流れた場合、プレカプセル化材料の層が厚くなり、オーバーラップ部分のバリア層が薄くなる結果となる。

#### 【 0 0 3 5 】

コア材料周辺のカプセル化層の厚みは選択的に調製することもできる。これは、プレカプセル化ダイランド部分のギャップをその円周上で異なる厚みにし、それらのダイ部分からの流れを促進または遅延させることによって行われる。これにより最終フィルム構造におけるそれぞれ個別の層の最終の層厚み分布がよく調整される。プレカプセル化材料を形づけることは (shaping)、コア層とプレカプセル層のオーバーラップをより均一とする結果をもたらす。

#### 【 0 0 3 6 】

図 7 は、プレカプセル化ダイの代替の実施態様の図解を示す。この実施態様では、ダイは

10

20

30

40

50

不均一なダイギャップを有する。中間部材 66 (図 4 に示す) は、前記と同様に、プレカプセル化分配マニホールド 94、内部マンドレル 100、およびプレカプセル化用押出物経路 104 を有する。樹脂分配チャンネル 160 があり、それは、プレカプセル化分配マニホールド 94 を 180 度円周方向に周囲を囲んで延びる。樹脂分配チャンネル 160 は、プレカプセル化分配チャンネル 94 とは、壁 162 により分離されている。樹脂分配チャンネル 160 の両端にはそれぞれ開口部 164 および 166 があり、樹脂を樹脂分配チャンネル 160 からプレカプセル化分配マニホールド 94 に流すことができる。樹脂導入口 158 は、樹脂分配チャンネル 160 の両端のおおよそ中間に配置される。

#### 【0037】

内部マンドレル 100 は、1 対の第 1 の表面 170 および 172、ならびに 1 対の第 2 の表面 174 および 176 を有する。第 1 の表面 170 および 172 は、第 2 の表面 174 および 176 よりも低い。平坦な表面または内側の部材 62 の表面 96 の鏡像のどちらかと対になったとき、内部マンドレル 100 と内側の部材 62 の表面 96 との間のダイギャップは、第 1 の表面 170 および 172 におけるほうが、第 2 の表面 174 および 176 におけるより大きい。より大きいダイギャップは、より多くのポリマーが第 1 の表面 170 および 172 を通じて流れることを可能にし、図 8 に示すような非均一な層厚みをつくる。プレカプセル化層 182 は、最高部および最低部が側部より厚い。

#### 【0038】

内部マンドレルの第 1 の表面 170 および 172 は、プレカプセル化層の最高および最低部分をより厚く製造し、第 2 の表面 174 および 176 は、側部をより薄く製造する。図 8 に示す形状を得るためには、第 1 の表面が第 2 の表面より大きいはずであると思われた。しかし、第 1 の表面を第 2 の表面よりかなり大きくした最初の実験では所望の形状にはならなかった。驚くべきことに、図 8 に示すようなプレカプセル化コア押出物を製造するためには、第 1 の表面 170 および 172 は、内部マンドレル 100 と対向する面上にプレカプセル化用押出物経路 104 を巡り約 60 度延びるべきであり、第 2 の表面 174 および 176 は、およそ 120 度延びるべきであることが発見された。プレカプセル化コア押出物の所望の断面形状およびフィルムに使用される特定の材料次第で他の設計も可能である。

#### 【0039】

第 1 の表面 170 および 172 と第 2 の表面 174 および 176 の間の境目は、より深い部分からより浅い部分へのポリマーの流れが円滑になるよう傾斜をつけることが望ましい。

#### 【0040】

プレカプセル化コア押出物はチューブラーダイに送られ、分配マンドレルを通じて流れて、コア層の端部がオーバーラップしたチューブラー構造を形成する。代表的な円筒形分配マンドレルを図 9 ~ 11 に示す。図 9 は、分配マニホールド 200 の導入口側を示し、図 10 および 11 はその反対側を示す。分配マニホールド 200 はボディ 202 を有する。ボディは導入口末端 204 と排出口末端 206 を有する。ボディ 202 は円筒状または他の適当な形状でよい。導入口末端 204 と排出口末端 206 が同一の直径を有するまっすぐな円筒であってもよい。あるいは、導入口末端 204 の直径が排出口末端 206 より大きい、または導入口末端 204 の直径が排出口末端 206 より小さいかのどちらかのよう、円筒にテーパがついていてもよい。

#### 【0041】

樹脂導入口 208 がボディ 202 の導入口末端 204 にある。樹脂導入口 208 は、1 対のマニホールドチャンネル 210 および 212 に接続される。1 対のマニホールドチャンネル 210 および 212 は実質的に同一の長さを有する。これらはボディ 202 を巡り樹脂導入口 208 から反対方向に延びる。1 対のマニホールドチャンネル 210 および 212 は、導入口末端 204 から排出口末端 206 へ向け螺旋状に上昇することが望ましい。マニホールドチャンネル 210 および 212 の末端 214 および 216 はボディ 202 の対向する面上で互いにオーバーラップする。マニホールドチャンネルは、樹脂導入口 20

8 から末端 2 1 4 および 2 1 6 へむけて、断面積が減少する。

#### 【 0 0 4 2 】

図 1 0 および 1 1 は、コア層のオーバーラップの実現方法の 1 つの実施態様を示す。マニホールドチャンネル 2 1 0 は、ボディ 2 0 2 の排出口末端 2 0 6 に向けて螺旋状に上昇する。マニホールドチャンネル 2 1 0 はインサート 2 1 8 に向けて延び、末端 2 1 4 まで続く。インサート 2 1 8 の下にはくぼみ 2 2 0 がある。マニホールドチャンネル 2 1 2 はくぼみ 2 2 0 の中に延び、末端 2 1 6 まで続く。マニホールドチャンネル 2 1 2 の末端 2 1 6 はくぼみ 2 2 0 の中にあり、マニホールドチャンネル 2 1 0 の末端 2 1 4 はインサート 2 1 8 上にあるため、マニホールドチャンネル 2 1 0 および 2 1 2 の末端 2 1 4 および 2 1 6 は、ボディ 2 0 2 の中心から異なるラジアル距離を有する。

10

#### 【 0 0 4 3 】

インサート 2 1 8 が適当な位置に配置されているとき、樹脂はマニホールドチャンネル 2 1 2 を通じ、インサート 2 1 8 の下の末端 2 1 6 に流れる。同時に樹脂はマニホールドチャンネル 2 1 0 を通じ末端 2 1 4 に流れる。マニホールドチャンネル 2 1 0 および 2 1 2 の末端 2 1 4 および 2 1 6 は規定の距離 2 2 4 オーバーラップする。マニホールドチャンネル 2 1 0 および 2 1 2 の末端 2 1 4 および 2 1 6 内の樹脂は、インサート 2 1 8 により分離したままである。

#### 【 0 0 4 4 】

均一なバリア層全体の厚みのため、オーバーラップの最小規定距離 2 2 4 は、使用される特定のバリア材料およびバリアフィルム層の厚みに依存する。特定のバリア材料、および

20

$$O L = P E / P B \times B L T \quad \cdots \text{式 1}$$

ただし式中で

O L = オーバーラップ長さ

P E = カプセル化材料のミル当たりの透過率

P B = バリア材料のミル当たりの透過率

B L T = バリア層厚み

式 1 中の透過率は、所定の透過分子に関するものである。本明細書では、「透過物」とはポリマー材料を通り抜けるガスまたは蒸気をいう。樹脂の透過性は実質的には透過物によって異なりうるので、必要なオーバーラップ長さは、透過物の選択により異なる。表 1

30

#### 【 0 0 4 5 】

バリア材料	バリア透過率* (インチ)	バリア厚み (インチ)	カプセル化材料	カプセル化材料透過率* (インチ)	オーバーラップ長さ (インチ)
サラン	0.08	0.005	EVA	400	2.5
サラン	0.08	0.002	EVA	400	1.0
サラン	0.08	0.005	グラフト化HDPE	150	0.94

\* 透過率はcc/100平方インチ-日-アトムによる

マニホールドチャンネルは、均一な層を備えたカプセル化構造物の製造を補助するように設計されてもよい。マニホールドはカプセル化構造体を含むので、粘度の高いカプセル化および弾性層再配置の効果は、それがマニホールドチャンネルを流れるように均一な層構造を保持するために最小とされるべきである。これらの効果は、流線形のチャンネルを使用し、すべての角に大きな円弧を用いることにより、最小化することが可能である。均一な層を製造するため好適なチャンネル形状の 1 つは、高さ対深さのアスペクト比が 3 : 1 より大きな涙形マニホールドであろう。図 1 2 は、3 : 1 より大きい、高さ対深さの比 ( h : a ) を有する好ましいマニホールドチャンネルの一例を示す。

40

#### 【 0 0 4 6 】

##### 実施例 1

ポリ塩化ビニリデンのコポリマーおよびアクリル酸メチル ( 一般的添加剤を含有する ) は

50

、直径4.45cmおよび長さ対直径比率が24:1であるコア押出機を通じて供給された。コア押出機の温度は3つのバレル区画により調整され、コア押出機のフィード(feed)/トランジション(transition)/メータリング(metering)区画はそれぞれ149/154/154だった。プライマリー押出機において用いられたスクリー速度は35rpmであり、得られた吐出率(output rate)は17kg/時であった。

【0047】

メルトフローが6g/10分、酢酸ビニル含有量が28%のエチレン酢酸ビニル樹脂が、直径3.18cmおよび長さ直径の比が20:1であるサイドアーム押出機(side arm extruder)に供給された。サイドアーム押出機の温度は、3つのバレル区画で調整され、サイドアーム押出機のフィード/トランジション/メータ区画がそれぞれ121/149/149であった。サイドアーム押出機において用いられたスクリー速度は18rpmであり、得られた吐出率は2kg/時であった。

【0048】

コア押出機からのポリ塩化ビニリデンおよびアクリル酸メチルならびにサイドアーム押出機からのエチレン酢酸ビニルの溶融ストリームは、上述のプレカプセル化フィードブロックに供給された。図8に示すように、エチレン酢酸ビニル層の層厚みは、最終製品において所望の層厚みが得られるように調整された。フィードブロックからは、カプセル化材料は、上述のようにマニホールドの末端がオーバーラップした、クロスヘッド方式(crosshead style)のブラウンフィルムダイマニホールドを通して送られた。カプセル化構造体は、2つのエチレン酢酸ビニル接着層、および2つのポリエチレン層に、A/B/C/B/A構造(ここでAはポリエチレン、Bは酢酸ビニル、およびCは塩化ビニリデンコポリマーおよびアクリル酸メチルがエチレン酢酸ビニルでカプセル化ものである)を構成するように接合され、最終ブラウンフィルム構造体が製造された。

#### 実施例2

プレカプセル化ダイの効果を評価するために、図5および7に示すカプセル化ダイを用いブラウンフィルムを製造した。フィルムは、ポリ塩化ビニリデン中心バリア層、およびエチレン酢酸ビニル接着層を含有した。ダイギャップが均一なプレカプセル化ダイを用いた最初の試行では、層の厚みを調べることは難しかった。よりよく層を調べるために、ダイギャップが不均一なプレカプセル化ダイを用いフィルムを製造し、結果的に層厚みは増加した。

【0049】

フィルムの酸素透過率を測定した。結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

プレカプセル化ダイにおける、均一ダイギャップ対不均一ダイギャップ

試行	ダイギャップ	(1) 透過率* (オーバーラップ部分において)(-2インチから+2インチ)**	(2) 透過率* (オーバーラップ部分から離れて)(+18インチから+22インチ)	透過率 ( (1) / (2) )
1	均一	1.40	0.30	4.6
2	不均一	0.18	0.13	1.38

\*透過率は、cc/100平方インチ-日-気圧による

\*\*バリア性測定には、直径4インチのフィルム片を使用

【0051】

【表3】

サランの全体パーセント 対 フィルムにおける位置

位置 (インチ) *	均一インサートに おけるサラン	不均一インサートに おけるサラン
-22	15.4	14.5
-14	15.9	
-10	16	15.2
-6	14	12.9
-5	14.8	-
-4	13.9	-
-3	11.6	13.3
-2	8.1	11.3
-1	2.6	10.5
0	5	11.9
+1	6.2	11.9
+2	9.5	9
+3	10.9	10.2
+4	14.7	14.9
+5	15.3	-
+6	16.6	-
+10	15.4	16
+14	16.4	-
+22	15.4	14.5

10

20

\* 位置＝サラン押出機のエントリーポートの反対側の点からの距離

【 0 0 5 2 】

成形されたプレカプセル化物の層厚みの増加は、透過率の絶対値の違いに寄与する。ダイギャップが均一なプレカプセル化ダイで製造されたフィルムは、チューブの円周を巡り均一のバリア層を有さなかった。オーバーラップ部分の透過率の増加は、溶着部 (weld) におけるバリア層が均一でないことを示す。対照的に、ダイギャップが不均一なプレカプセル化ダイにて製造されたフィルムは、オーバーラップ部の透過率が、オーバーラップ部と離れた部分の透過率と近かった。

30

【 0 0 5 3 】

一部の代表的実施態様および詳細は、本発明を説明する目的で示されたが、添付の特許請求の範囲に規定された本発明の範囲から逸脱しないように、本明細書に開示された組成、方法、および装置に種々の変更を加えてもよいことは、当業者には明らかである。

【図面の簡単な説明】

40

【図 1】 図 1 は、説明のために個々の層の厚みが極めて誇張された、本発明の多層チューブラー押出物の断面図である。

【図 2】 図 2 は、極めて強調された、ウェルドラインの領域の押出物の部分断面図である。

【図 3】 図 3 は、本発明の工程全体の図表である。

【図 4】 図 4 は、本発明のプレカプセル化ダイの 1 つの実施態様の断面図である。

【図 5】 図 5 は、本発明のプレカプセル化ダイの 1 つの実施態様の平面図である。

【図 6】 図 6 は、図 5 のプレカプセル化ダイで製造された均一な層の厚みを有するプレカプセル化コア押出物の断面の概略図である。

【図 7】 図 7 は、本発明のプレカプセル化ダイの他の実施態様の断面図である。

50

【図 8】 図 8 は、図 7 のプレカプセル化ダイで製造された非均一な層の厚みを有するプレカプセル化コア押出物の断面の概略図である。

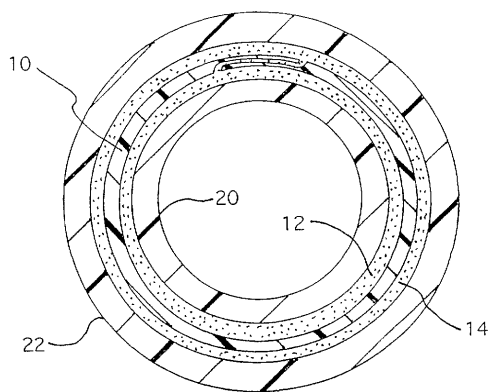
【図 9】 図 9 は、本発明の分配マニホールドの 1 つの側面の平面図である。

【図 10】 図 10 は、インサートが設置された本発明の分配マニホールドの対向する面の平面図である。

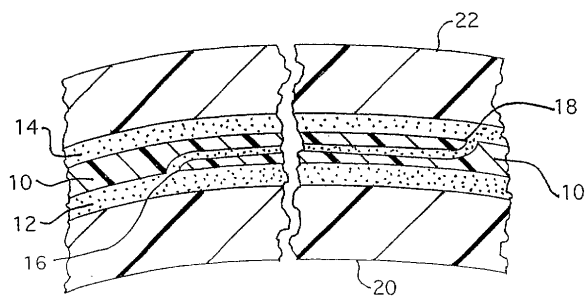
【図 11】 図 11 は、図 8 に示されたインサートが設置されていない分配マニホールドの側面の平面図である。

【図 12】 図 12 は、分配マニホールドのマニホールドチャンネルの断面図である。

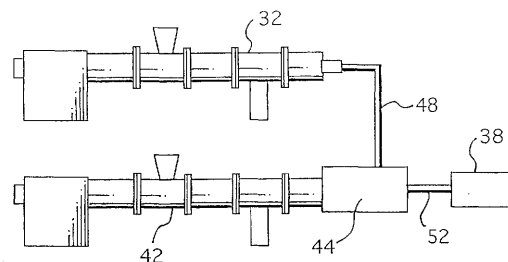
【図 1】



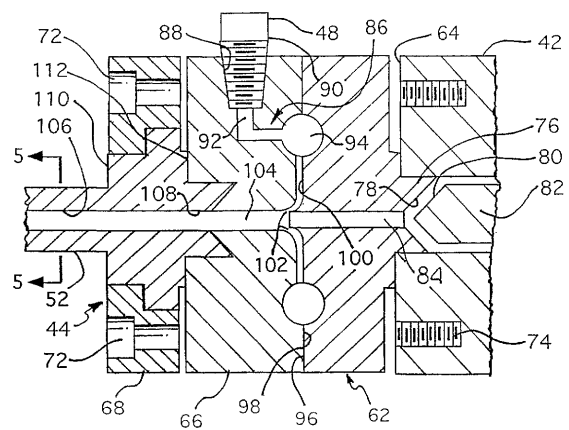
【図 2】



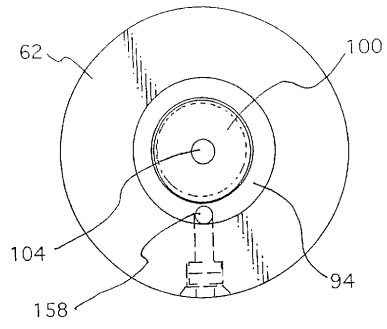
【図 3】



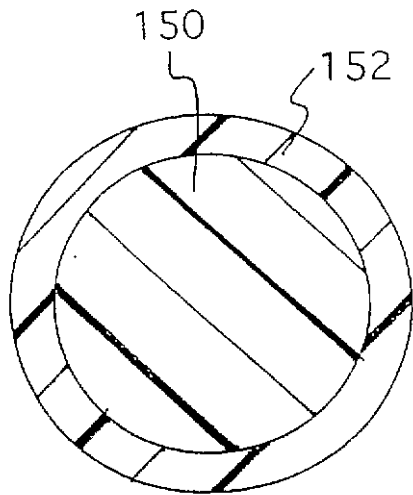
【図 4】



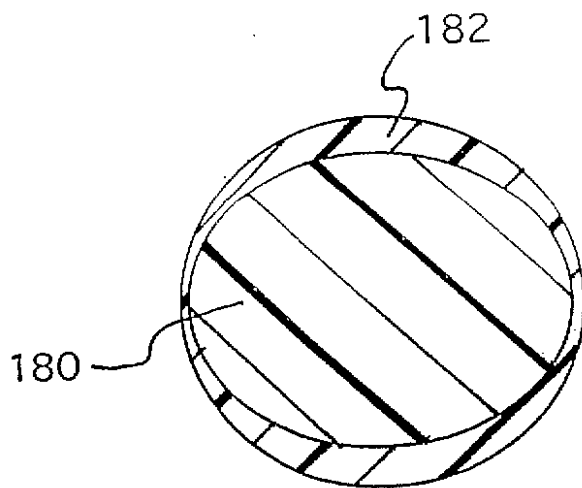
【図 5】



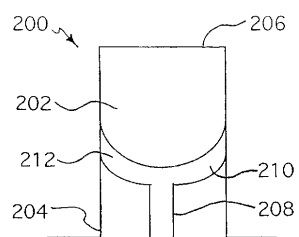
【図 6】



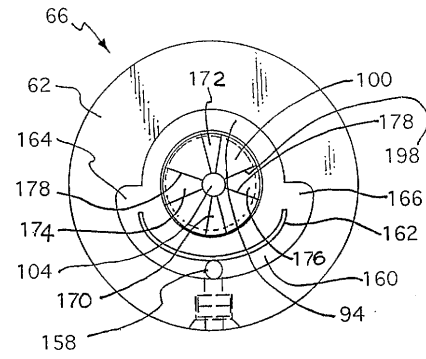
【図 8】



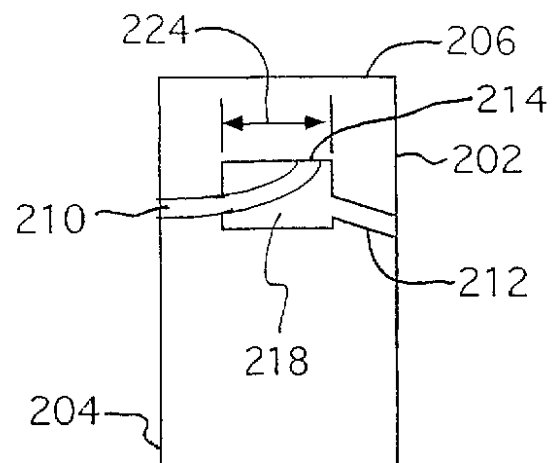
【図 9】



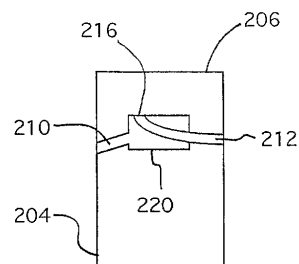
【図 7】



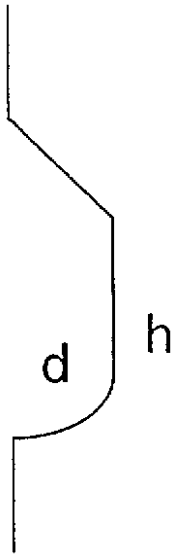
【図 10】



【図 11】



【図 12】





---

フロントページの続き

(72)発明者 ドゥーリー, ジョセフ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2, ミドランド, イースト フバード ロード 3 6 4 5

(72)発明者 ジェンキンス, スティーブン, アール.

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 1 7, クレア, ポイント ドライブ 5 7 6

(72)発明者 ノーモビッツ, ジョン, エー.

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 1 1, アウバーン, サウスフィールド ロード 4 7 8 0

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 1 4 4 0 4 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B 1/00-43/00

B29C 47/00-47/96

B29L 9/00

B29L 23/00-23/24

F16L 11/00-11/26