

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6035594号
(P6035594)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int.Cl.		F I			
C08J	5/12	(2006.01)	C08J	5/12	CFD
B32B	27/34	(2006.01)	C08J	5/12	CFG
B32B	27/36	(2006.01)	B32B	27/34	
C08G	18/40	(2006.01)	B32B	27/36	
			C08G	18/40	

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-534463 (P2010-534463)	(73) 特許権者	503220392
(86) (22) 出願日	平成20年11月19日(2008.11.19)		ディーエスエム アイピー アセツ ビー. ブイ.
(65) 公表番号	特表2011-504530 (P2011-504530A)		オランダ国, 6411 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(43) 公表日	平成23年2月10日(2011.2.10)	(74) 代理人	100094318
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/065826		弁理士 山田 行一
(87) 国際公開番号	W02009/065853	(74) 代理人	100123995
(87) 国際公開日	平成21年5月28日(2009.5.28)		弁理士 野田 雅一
審査請求日	平成23年10月20日(2011.10.20)	(74) 代理人	100128381
審査番号	不服2014-25922 (P2014-25922/J1)		弁理士 清水 義憲
審査請求日	平成26年12月18日(2014.12.18)	(74) 代理人	100107456
(31) 優先権主張番号	07022558.6		弁理士 池田 成人
(32) 優先日	平成19年11月21日(2007.11.21)	(74) 代理人	100139000
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 城戸 博兒

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層構造物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアミドポリマーまたはそのコポリマーを含んでなるポリマー材料と、ポリエステルポリマーまたはそのコポリマーを含んでなるポリエステル材料とを相互に接着する方法であって、

a. 熱可塑性ポリアミドを含んでなり、かつ軟化温度 T A を有するポリアミド材料 (A) をポリマー材料用に選択する工程と、

b. 軟化温度 T B を有し、かつ

(X) ウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステルであって、

ポリエステルハードブロックと、ポリマーソフトブロックと、ウレタン結合とを含んでなるコポリエステルエラストマー

を含んでなるポリエステル材料 (B) をポリエステル材料用に選択する工程と、

c. ポリアミド材料 (A) を温度 T 1 まで加熱し、かつポリエステル材料 (B) を温度 T 2 まで加熱する工程であるが、

i. T 1 は T A より高く、かつ T 2 は T B より高いか、または

ii. T 1 は T A より高く、かつ T 2 は T B より低く、かつ $(T 1 + T 2) / 2 > T B$ であるか、または

iii. T 1 は T A より低く、かつ T 2 は T B より高く、かつ $(T 1 + T 2) / 2 > T A$ である工程と、

d. T 1 が T A より高い場合、 T 1 でポリアミド材料 (A) を成形し、かつ / または T

2 が T B より高い場合、T 2 でポリエステル材料 (B) を成形する工程と、

e . 前記ポリアミド材料 (A) を前記ポリエステル材料 (B) と接触させ、それによって界面領域 (Z) を形成する工程であって、該界面領域 (Z) を介して前記ポリアミド材料 (A) と前記ポリエステル材料 (B) が互いに直接接触する工程と、

f . (A) と (B) との間で直接接触を維持しながら、T A および T B より低い温度まで前記ポリアミド材料 (A) および前記ポリエステル材料 (B) を冷却する工程と、
を含んでなり、前記工程 a , b は前記工程 c , d , e より先に実行され、前記工程 c , d , e に続いて前記工程 f が実行され、T A および T B は示差走査熱量測定 (D S C) (2 回実行、1 0 / 分) で測定される方法。

【請求項 2】

前記コポリエステルエラストマーが、ポリエーテルソフトブロック、ポリエステルソフトブロックおよび/またはポリカーボネートソフトブロック、ならびに/あるいは P B T または P E T から誘導される繰り返し単位を含んでなるハードブロック、ならびに/あるいはメチレン - ジフェニル - ジイソシアネートから誘導されるウレタン結合を含んでなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

式 - O - C - N - R - N - C - O - によって表される単位の含有量が、前記ポリエステル材料 (B) のポリマー成分の全重量に基づき、0 . 5 ~ 2 0 重量 % の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

- 前記ポリアミド材料 (A) からなる第 1 の層または部分 (I) と、
- 前記ポリエステル材料 (B) からなる第 2 の層または部分 (I I) と
を含んでなり、前記第 1 の層または部分 (I) と前記第 2 の層または部分 (I I) が、界面領域 (Z) を介して互いに直接接触している多層構造物および/または多成分物品の製造に使用される請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ポリアミド部分または層をポリエステル部分または層に接着するための方法またはプロセスに関する。また本発明は、チューブ、ホース、フィルムおよびシートなどの多層構造物、特に、熱可塑性ポリアミドまたはエラストマーポリアミドなどのポリアミドポリマーまたはそのコポリマーを含んでなるポリマー組成物またはポリマー材料からなる層と、熱可塑性ポリエステルまたはコポリエステルエラストマーなどのポリエステルポリマーまたはそのコポリマーを含んでなるポリマー組成物からなる第 2 の層とを含んでなる多層構造物に関する。また本発明は、ポリアミドポリマーまたはそのコポリマーを含んでなるポリマー材料から製造された第 1 の部分と、ポリエステル組成物から製造された部分とを含んでなる多成分部分に関する。

【0002】

多層構造物は、一般に、異なる機能を果たすか、または異なる特性を多層構造物に与える異なる材料からなる層を含んでなる。そのような多層構造物は、例えば、国際公開第 0 2 / 1 4 7 2 7 - A 1 号パンフレットから既知である。国際公開第 0 2 / 1 4 7 2 7 - A 1 号パンフレットの既知の多層構造物は、燃料のような自動車用液体を輸送するためのプラスチックチューブであって、内側から外側に、内部ポリアミド層、ポリエチレンおよび無水マレイン酸コポリマーから製造された連結層、高密度ポリエチレン (H D P E) 層およびエラストマー特性を有するポリエーテルエステルコポリマー層という多層構造を有するものに関する。

【0003】

ここではポリアミドは以下の特性：良好な炭化水素との相溶性（化学的反応または溶解が不要）、燃料液体中の成分に対するバリアおよび機械的強度のため使用される。ポリエチレン/無水マレイン酸コポリマーは、ポリアミドと H D P E との間の接着のために使用

10

20

30

40

50

される。HDPEは燃料中のアルコールのバリアであり、チューブの機械的強化のためである。ポリエーテルエステルコポリマーは、可撓性および衝撃耐性、ならびに耐摩耗性、そして油や食塩水などの液体に対する保護を与えるために使用される。

【0004】

実際には、アルコールバリアを必要としないいくつかの用途に関して、国際公開第02/14727-A1号パンフレットのプラスチックチューブの主要な機能は、内部ポリアミド層および外部ポリエーテルエステル層によってすでに果たされる。実際には、経費と複雑さを軽減する理由で、プラスチックチューブおよび他のプラスチック用途を可能な限り少ない層によるものにすることが望ましいであろう。

【0005】

多層構造物に関する一般的な課題は、異なる材料からなる層の間の接着力である。これは典型的に、1層以上のポリアミド層を含んでなる多層構造物の場合である。さらに、HDPE、ポリアミドなどの他の材料へのポリエーテルエステルの接着力は、一般にポリエステルと同様に、一般に悪い。この課題を克服するために、いわゆる接着層または結合層がしばしば使用される。

【0006】

国際公開第02/14727-A1号パンフレットにおいて、ポリアミド層とHDPE層との間の連結層はそのような接着層である。しかしながら、ポリエーテルエステル層とHDPE層との間に接着層は使用されておらず、ここでも接着力の課題が予想され得る。

【0007】

熱可塑性ポリエステルおよび/またはコポリエーテルエステルがポリアミドと組み合わせられなければならない他の用途、例えば2Kモールドされた(2K-molded)部分およびオーバーモールドされた部分でも不十分な接着力、または接着力の欠如という同じ課題が観察される。コポリエステルエラストマーはTPE-Eとしても、そしてコポリエステルブロックコポリマーとしても知られている。国際公開第02/14727-A1号パンフレットのポリエーテルエステルコポリマーは、そのようなコポリエステルエラストマーである。

【0008】

本発明の目的は、多層構造物および/または多成分成形物品におけるポリエステル材料とポリアミドとの間の接着力を増加させる方法を提供することである。

【0009】

さらに本発明の目的は、ポリマーポリアミドから製造された部分または層と、ポリエステル材料から製造された第2の部分または層とを含んでなり、ポリマー材料とポリエステル材料との間の改善された接着力を示す多層構造物および多成分物品を提供することである。

【0010】

この目的は、ポリエステル材料が、
 (X)ウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステル、および/または
 (Y)ポリウレタンエラストマーおよび熱可塑性ポリエステル
 を含んでなる本発明による方法ならびに多層構造物および多成分物品によって達成された。

【0011】

本明細書中、熱可塑性ポリエステルは、その軟化温度より高い温度で加工可能であるいかなる熱可塑性ポリエステルであってもよい。適切に、熱可塑性ポリエステルは直鎖熱可塑性ポリエステルまたはそのコポリマーである。直鎖熱可塑性ポリエステルは、本明細書中、本質的にジカルボン酸および短鎖ジオールから誘導される繰り返し単位からなるポリマーであることが理解される。場合により、そして特に、本発明に従って適用可能である場合、直鎖熱可塑性ポリエステルはウレタン基で変性可能である。

【0012】

そのような直鎖熱可塑性ポリエステルは、同様に、三官能性またはより高い官能性のア

10

20

30

40

50

ルコールと、三官能性またはより高い官能性のカルボン酸とから誘導される少量の単位のような少量の他の単位を含んでもよい。また少量の他の繰り返し単位が存在してもよい。任意のウレタン基は別として、直鎖熱可塑性ポリエステルは、好ましくは、ポリエステルの全重量に対して、少なくとも90重量%のジカルボン酸と短鎖ジオールとから誘導される繰り返し単位からなる。

【0013】

この熱可塑性ポリエステルに関して、ジカルボン酸と短鎖ジオールとから誘導される繰り返し単位をベースとするポリエステルと、他の繰り返し単位をベースとするポリマーとのコポリマーが使用されてもよい。

【0014】

本発明で使用可能な適切なポリエステルコポリマーは、コポリエステルエラストマーである。コポリエステルエラストマーは、典型的に、ジカルボン酸と短鎖ジオールとから誘導される繰り返し単位をベースとするポリエステルハードブロック(E)と、ポリマーソフトブロック(S)とを含んでなる。

【0015】

本発明の好ましい実施形態において、(X)のウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステルは、

(i)ウレタン結合を含んでなる直鎖熱可塑性ポリエステル、および/または

(ii)ウレタン結合を含んでなるコポリエステルエラストマー

を含んでなる。

【0016】

(i)および(ii)は、場合により、コポリエステルエラストマーまたは直鎖熱可塑性ポリエステルのようなウレタン結合を含まない熱可塑性ポリエステル、あるいはその混合物と混合される。これらのコポリエステルエラストマーおよび直鎖熱可塑性ポリエステルは、それぞれ場合によりウレタン結合を含まない。また任意のポリウレタンエラストマーと組み合わせて存在する熱可塑性ポリエステル(Y)は、それぞれ場合によりウレタン結合を含まないコポリエステルエラストマーおよび/または直鎖熱可塑性ポリエステルのいずれかであり得る。

【0017】

特別な実施形態において、熱可塑性ポリエステルは、ポリウレタンと、コポリエステルエラストマーおよび/または直鎖熱可塑性ポリエステルとの混合物である。ポリウレタンとポリエステルとのこのような混合された組み合わせは、容易に調製されて、製造されるという利点を有し、2つの成分の割合は、接着特性および機械的特性の所望の組み合わせ次第で、容易に制御および最適化可能である。

【0018】

コポリエステルエラストマー(ii)は、ポリエステルハードブロック(E)およびポリマーソフトブロック(S)の次にウレタン結合(U)を含んでなる。簡潔さと読みやすさのために、そのようなコポリエステルエラストマーは本明細書中、TPE-EUSとして示される。その区別として、ポリエステルハードブロック(E)およびポリマーソフトブロック(S)を含んでなるが、ウレタン結合を含まないコポリエステルエラストマーは本明細書中、TPE-ESとして示される。ポリウレタンエラストマーは、本明細書中、ポリウレタンハードブロック(U)およびポリマーソフトブロック(S)を含んでなる熱可塑性エラストマーであると考えられ、そして本明細書中、TPUとして示される。ウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステルは、熱可塑性ポリエステルがソフトブロックを含まないという点でTPE-EUSと異なる。そのようなポリエステルは本明細書中、PEUとしても示される。

【0019】

TPE-EUS、特に直鎖TPE-EUSは、それらの機械的特性および接着特性の組み合わせが与えられるため、特に好ましい。一般には、分枝TPE-EUSは、それらのより低い破断点伸び特性のために好ましくない。

10

20

30

40

50

【0020】

ポリアミドポリマーまたはそのコポリマーを含んでなるポリマー材料と、ポリエステルポリマーまたはそのコポリマーを含んでなるポリエステル材料とを相互に接着するための本発明による方法は、

a. 熱可塑性ポリアミドポリマーまたはそのコポリマーを含んでなり、かつ融解温度または軟化温度 T_A を有するポリアミド材料 (A) をポリマー材料用に選択する工程と、

b. 融解温度または軟化温度 T_B を有し、かつ

(X) ウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステル、および/または

(Y) ポリウレタンハードブロック (U) およびポリマーソフトブロック (S) を含んでなるポリウレタンエラストマー (TPU) および熱可塑性ポリエステル

を含んでなるポリエステル材料 (B) をポリエステル材料用に選択する工程と、

c. ポリアミド材料 (A) を温度 T_1 まで加熱し、かつポリエステル材料 (B) を温度 T_2 まで加熱する工程であるが、

i. T_1 は T_A より高く、かつ T_2 は T_B より高いか、または

ii. T_1 は T_A より高く、かつ T_2 は T_B より低く、かつ $(T_1 + T_2) / 2 > T_B$ であるか、または

iii. T_1 は T_A より低く、かつ T_2 は T_B より高く、かつ $(T_1 + T_2) / 2 > T_A$ である工程と、

d. T_1 が T_A より高い場合、 T_1 でポリアミド材料 (A) を加工し、かつ/または T_2 が T_B より高い場合、 T_2 でポリエステル材料 (B) を加工する工程と、

e. ポリアミド材料 (A) をポリエステル材料 (B) と接触させ、それによってポリアミド材料 (A) とポリエステル材料 (B) が互いに直接接触する界面領域 (Z) を形成する工程と、

f. (A) と (B) との間で直接接触を維持しながら、 T_A および T_B より低い温度までポリアミド材料 (A) およびポリエステル材料 (B) を冷却する工程と、
を含んでなる。

【0021】

この方法で、工程 a ~ b を工程 c ~ e より先に実行し、順番に工程 f より先に実行するが、工程 a および b は同時に実行されても、またはこの順番もしくは逆の順番で別々に実行されてもよく、そして工程 c、d および e は同時に実行されても、またはこの順番もしくは任意の逆の順番で別々に実行されてもよい。

【0022】

上記のように、ウレタン結合 (任意 X) を含んでなる熱可塑性ポリエステルは、

i. ウレタン結合を有する直鎖熱可塑性ポリエステル (PEU)、および/または

ii. ポリエステルハードブロック (E)、ポリマーソフトブロック (S) およびウレタン結合 (U) を含んでなるコポリエステルエラストマー (TPE-EUS)

であってよい。それぞれ PEU (i の場合) および TPE-EUS (ii の場合) は、場合により、ポリエステルハードブロック (E) とポリマーソフトブロック (S) とを含んでなるコポリエステルエラストマーおよび/または直鎖熱可塑性ポリエステルのような、それぞれ場合によりウレタン結合を含まない熱可塑性ポリエステルと混合されてもよい。

【0023】

また任意 Y でポリウレタンハードブロック (U) とポリマーソフトブロック (S) とを含んでなるポリウレタンエラストマー (TPU) と組み合わせられる熱可塑性ポリエステルは、それぞれ場合によりウレタン結合を含まないコポリエステルエラストマーまたは直鎖熱可塑性ポリエステル、あるいはその混合物であってもよい。

【0024】

ポリアミド材料 (A) 中のポリアミドポリマーが融解温度 ($T_m A$) を有する半結晶質ポリアミドポリマーであるか、またはそのような半結晶質ポリマーを含んでなる場合、軟化温度 T_A はその融解温度で表される。ポリアミド材料 (A) 中のポリアミドポリマーが主要ガラス転移温度 ($T_g A$) を有する非晶質ポリアミドポリマーからなる場合、軟化温

10

20

30

40

50

度 T_A はそのガラスの転移温度によって表される。

【0025】

同様に、ポリエステル材料 (B) 中のポリエステルポリマーが融解温度 (T_{mB}) を有する半結晶質ポリエステルポリマーであるか、またはそのような半結晶質ポリマーを含んでなる場合、軟化温度 T_B はその融解温度で表される。ポリエステル材料 (B) 中のポリエステルポリマーが主要ガラス転移温度 (T_{gB}) を有する非晶質ポリアミドポリマーからなる場合、軟化温度 T_B はそのガラスの転移温度によって表される。

【0026】

好ましくは、ポリアミド材料 (A) は、融解温度 (T_{mA}) を有する半結晶質ポリアミドポリマーを含んでなる。また好ましくは、ポリエステル材料 (B) は、融解温度 (T_{mB}) を有する半結晶質ポリエステルポリマーである。これらの好ましい場合が組み合わせられる場合、本発明による方法の d 部分は、

- ポリアミド材料 (A) を温度 T_1 まで加熱し、かつポリエステル材料 (B) を温度 T_2 まで加熱する工程であるが、

i. T_1 は T_{mA} より高く、かつ T_2 は T_{mB} より高いか、または

ii. T_1 は T_{mA} より高く、かつ T_2 は T_{mB} より低く、かつ $(T_1 + T_2) / 2 > T_{mB}$ であるか、または

iii. T_1 は T_A より低く、かつ T_2 は T_{mB} より高く、かつ $(T_1 + T_2) / 2 > T_{mA}$ である工程

と等しく読める。

【0027】

ここで、上記および下記、そして本発明を通して言及されるポリアミド材料 (A) およびポリエステル材料 (B) の融解温度またはガラス転移温度の値は、示差走査熱量測定 (DSC) (2 回実行、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$) によって決定される融解温度およびガラス転移温度を指す。融解温度は、ASTM D 3418 - 97 に従って、窒素下で以下の温度プロフィールを使用して測定される： $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で室温から 250°C へ加熱すること；材料を 250°C で 2 分間保持すること； $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で材料を -100°C まで冷却すること；材料を -100°C で 2 分間保持すること；そして $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で材料を 250°C まで加熱すること。融解温度は、融解範囲内にあり、そして最も高い融解速度を示す温度として 2 回目の加熱に関して決定される。ガラス転移温度は、同様の温度プロフィールを使用して、ASTM E 1356 - 91 に従って測定され、そして親熱曲線の変曲点と一致する親熱曲線の (時間に対する) 第 1 の誘導体のピーク時の温度として、2 回目の加熱に関して決定される。 230°C 以上の融解温度を有する材料に関して、 250°C の最大温度は 300°C まで増加される。同様に、 280°C 以上の融解温度を有する材料に関して、 250°C の最大温度は 350°C まで増加される。

【0028】

本発明による方法に含まれる工程と組み合わせて、ポリエステル材料 (B) 中のポリマーまたはポリマーの 1 種中のウレタン基の効果は、ポリアミド材料 (A) とポリエステル材料 (B) との間のより良好な接着力が得られることである。この接着力は、ウレタン基が存在しない相当する方法の場合よりも典型的に良好である。接着力の改善は、ポリアミド材料 (A) とポリエステル材料 (B) との間に追加の間欠的な接着剤または結合層を必要とせず達成される。同時に、熱可塑性ポリエステルおよび/またはポリエステルエラストマーを含んでなるポリエステル材料、ならびにこれらのポリエステル材料から調製される多層構造物および多成分物品の高温特性は、維持されるか、または改善される。

【0029】

対照的に、例えば、国際公開第 02/14727 - A1 号パンフレットのポリエーテルエステルコポリマーでは、本発明による方法の対策がなく、そのような良好な接着力は得られなかった。

【0030】

層または部分 (I) を構成するポリアミド材料 (A) は、熱可塑性ポリアミドポリマー

またはそのコポリマーを含んでなる。熱可塑性ポリアミドは、軟化温度より高い温度で加工可能であり、多層ホース、多層チューブ、多層フィルムおよび多層シートに、ならびに2Kモールドされた部分およびオーバーモールドされた部分に使用されるような多材料製品を製造するために適切な任意のポリアミドポリマーまたはコポリマーであってもよい。特に、直鎖熱可塑性ポリアミドおよびポリアミドエラストマーが使用可能である。適切に、熱可塑性ポリアミドは、脂肪族または半芳香族ポリアミドのホモポリマーまたはコポリマーである。同様に、熱可塑性ポリアミドは、非晶質または半結晶質ポリアミドである。

【0031】

適切な直鎖熱可塑性ポリアミドの例は、PA6、PA8、PA10、PA11、PA12、PA46、PA66、PA4T、PA6T、PA8T、PA9T、PA6I、PA612、ならびに任意のそのコポリアミドおよび混合物である。好ましくは、ポリアミドは、PA6、PA66、PA8、PA10、PA11、PA12およびPA612、またはその任意のコポリマーおよび/または混合物からなる群から選択される。

10

【0032】

ポリアミドエラストマーは、半結晶質ポリアミドセグメントからなるハードブロックと、ポリマーソフトブロックとを典型的に含んでなるポリアミドポリマーであり、一般にTPE-Aという注釈で示される。同様にポリマーソフトブロックは、ポリエーテルセグメントからなる。そのようなポリアミドエラストマーは、ポリエーテルアミドブロックコポリマーとしても知られている。適切に、コポリアミドエラストマーは、例えば、Arkemaから商標名PEBAX、またはDegussaからVestamidおよびUbeからUbesta XPAで入手可能なコポリエーテルアミドブロックコポリマーである。

20

【0033】

好ましくは、本発明による方法で、ならびに多層構造物および多成分物品で使用されるポリアミド材料(A)は、熱可塑性ポリアミドおよび/またはコポリアミドエラストマー(TPE-A)を含んでなる。

【0034】

ポリアミド材料(A)は他の成分を含んでもよく、場合により1種以上の他のポリマー成分および/または1種以上の添加剤を含んでなる。ポリアミド材料(A)中に場合により存在する添加剤および他の成分は、多材料製品で適切に使用される任意の添加剤または成分であってもよい。前記ポリアミド組成物に含まれてよい添加剤としては、ポリアミド成形組成物、ならびに層状製品、フィルムおよびシート製造の当業者に既知の通常の添加剤が含まれる。適切な添加剤は、例えば、UV安定剤、熱安定剤などの安定剤、酸化防止剤、着色剤、加工助剤、例えば、離型剤、潤滑油、フロー改善添加剤、例えばポリアミドオリゴマー、衝撃耐性を改善するための薬剤、フィラー、補強剤、例えば炭素繊維およびガラス繊維、および難燃剤、例えばハロゲン含有難燃剤、ハロゲンフリーの難燃剤および難燃剤協力剤である。ポリアミド組成物は、場合によりポリアミド以外のポリマーを含有してもよい。

30

【0035】

補強剤は、射出成形製品のための組成物で多用され、例外的にのみ多層製品で使用される。

40

【0036】

好ましくは、ポリマー材料Aは、

- a) 30~100重量%の熱可塑性ポリアミドポリマーと、
- b) 熱可塑性ポリアミドおよび他のポリマー成分の全重量に対して0~25重量%の、熱可塑性ポリアミドポリマー以外のポリマー成分と、
- c) 0~50重量%の補強剤と、
- d) 0~50重量%の無機フィラーおよび/または難燃剤と、
- e) 0~20重量%の他の添加剤と

を含んでなり、a)、c)、d)およびe)の重量%は、ポリマー材料Aの全重量に対するものである。

50

【0037】

本発明で使用されるTPE-EUS、TPE-ESおよびTPU中のソフトブロックは、組成が広く異なるポリマーから選択されてよい。ソフトブロックは、例えば、ポリエーテルソフトブロック、ポリエステルソフトブロックおよび/またはポリカーボネートソフトブロックを含んでもよい。ポリエーテルソフトブロックを含むTPE-EUSは、本明細書中、コポリエーテル-ウレタン-エステルエラストマーとしても示される。ポリエステルソフトブロックを含むTPE-EUSは、本明細書中、コポリエステル-ウレタン-エステルエラストマーとしても示され、そしてポリカーボネートソフトブロックを含むTPE-EUSは、本明細書中、コポリカーボネート-ウレタン-エステルエラストマーとしても示される。

10

【0038】

コポリエーテル-ウレタン-エステルエラストマーとは、本明細書中、融点の高い結晶質または半結晶質芳香族または半芳香族ポリエステルのブロックからなるハードセグメントと、融点の低いポリエーテルのブロックからなるソフトセグメントとを含有し、ハードセグメントとソフトセグメントとがウレタン基またはウレタン結合によって連結可能であるか、または交替可能なブロックコポリマーであるとして理解される。適切に、コポリエーテル-ウレタン-エステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールから誘導される繰り返し単位からなるハードポリエステルセグメントと、ポリ(アルキレンオキシド)としても知られるポリグリコールエーテルからなるソフトセグメントとから製造される。コポリエーテルエステルエラストマー中の適切なソフトセグメントであるポリ(アルキレンオキシド)の例は、ポリ(酸化エチレン)、ポリ(酸化プロピレン)およびポリ(酸化テトラメチレン)、ならびにそのランダムコポリマーおよびブロックコポリマーである。コポリエーテル-ウレタン-エステルエラストマーならびにその調製については、例えば、PCT特許出願、国際公開第99/51656号パンフレットに記載されている。

20

【0039】

コポリエステル-ウレタン-エステルエラストマーとは、本明細書中、融点の高い結晶質または半結晶質芳香族または半芳香族ポリエステルのブロックからなるハードセグメントと、融点の低いポリエステルジオールのブロックからなるソフトセグメントとを含有し、ハードセグメントとソフトセグメントとがウレタン基またはウレタン結合によって連結可能であるか、または交替可能なブロックコポリマーであるとして理解される。適切に、コポリエステル-ウレタン-エステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールから誘導される繰り返し単位からなるハードポリエステルセグメントと、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸か、またはラクトンのいずれか、あるいはその組み合わせからなるソフトセグメントとから製造される。コポリエステル-ウレタン-エステルエラストマーならびにその調製については、例えば、欧州特許第0102115-B1号明細書に記載されている。

30

【0040】

ポリカーボネート-ウレタン-エステルエラストマーとは、本明細書中、融点の高い結晶質または半結晶質芳香族または半芳香族ポリエステルのブロックからなるハードセグメントと、融点の低いポリカーボネート含有ポリマー成分のブロックからなるソフトセグメントとを含有し、ハードセグメントとソフトセグメントとがウレタン基またはウレタン結合によって連結可能であるか、または交替可能なブロックコポリマーであるとして理解される。適切に、ポリカーボネート-ウレタン-エステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールから誘導される繰り返し単位からなるハードポリエステルセグメントと、脂肪族カーボネートの繰り返し単位からなるソフトセグメントとから製造される。場合により、ソフトセグメントは、ランダムに分散した脂肪族カーボネートの繰り返し単位と、脂肪族ジオールおよび脂肪族ジカルボン酸から、またはラクトンから、あるいはその組み合わせから誘導された繰り返し単位とからなる。コポリカーボネート-ウレタン-エステルエラストマーならびにその調製については、例えば、欧州特許第08467

40

50

12 - B1号明細書に記載されている。

【0041】

TPE - ESおよびTPE - EUSのハードセグメント中の芳香族ジカルボン酸は、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびピフェニルジカルボン酸またはその混合物であり得る。ハードセグメントは、芳香族ジカルボン酸の次に脂環式ジカルボン酸などの他のジカルボン酸を含んでもよい。好ましくは、他のジカルボン酸は少量で、すなわち、ハードブロック中のジカルボン酸の全モル量に対して、50モル%未満、好ましくは25モル%未満、またはさらに10モル%未満で存在する。

【0042】

脂肪族ジオールは、例えば、エチレンジオール（別名エチレングリコール）、プロピレンジオール、ブチレンジオール（別名1,4-ブタンジオール）、ヘキサメチレンジオールまたはその混合物であり得る。ハードセグメントは、好ましくは、テレフタル酸を含んでなる芳香族ジカルボン酸と、エチレングリコールおよび/または1,4-ブタンジオールを含んでなる脂肪族ジオールとから誘導される繰り返し単位からなる。より好ましくは、ハードセグメントは、テレフタル酸と1,4-ブタンジオールとから製造される。

【0043】

本発明で使用される熱可塑性ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから誘導されるエステル繰り返し単位を含んでなり、場合により、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから誘導される繰り返し単位と組み合わせられる。後者の繰り返し単位のモル量は、好ましくは、熱可塑性ポリエステル中のエステル繰り返し単位の全モル量の50%未満、より好ましくは25%未満または10%未満である。芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから誘導されるエステル繰り返し単位に関して、上記のTPE - ESおよびTPE - EUSに関して記載されたものと同様の成分および好ましい実施形態を使用することができる。

【0044】

好ましくは、ウレタン結合を含まない熱可塑性ポリエステルは、PBTまたはPETである。また好ましくは、ウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステルは、PBTまたはPETから誘導される。

【0045】

本発明で使用されるTPE - EUSおよびTPUは、ウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステル（すなわちPEU）と同様にウレタン結合を含んでなる。ウレタン結合は、二官能性イソシアネートまたはジイソシアネートから誘導されてよく、そしてジイソシアネートと、例えば、長鎖ジオールおよび短鎖ジオールとの反応によって形成可能である。前記ポリマーの調製のために使用されるジイソシアネートは、少量のより高官能性のイソシアネートおよび/または単官能性イソシアネートを含んでもよい。ジイソシアネートは、式OCN - R - NCOによって表すことができる。ウレタン基は、次の化学式： $-OC(O) - NH -$ によって表される。ジイソシアネートから誘導されるウレタン結合は、次の構造： $-OC(O) - NH - R - NH - C(O) - O -$ を有する繰り返し単位によって表すことができる。

【0046】

式OCN - R - NCOおよび $-OC(O)N(H) - RN(H)C(O) - O -$ の両方において、Rは、脂肪族ジラジカル部分、脂肪族芳香族ジラジカル部分または芳香族ジラジカル部分を表し得る。

【0047】

脂肪族ジラジカル部分は、脂環式ピラジカルなどの直鎖、分枝鎖または環式のいずれか、あるいはその組み合わせであり得、好ましくは、2~15個の炭素原子を含有する。

【0048】

使用可能であり、本発明のウレタン結合が誘導され得るジイソシアネートは、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI) ($R = -C_6H_3(-CH_3) -$)、フェニルジイソシアネート ($R = -C_6H_4 -$) およびメチレンジフェニルジイソシアネートまたはジ

10

20

30

40

50

フェニルメタン - ジイソシアネート (MDI) ($R = (-C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4)$) などの芳香族ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) ($R = -(CH_3)_2C - C_6H_4 - CH(CH_3)_2 -$) などの脂肪族芳香族ジイソシアネート、ならびにヘキサレンジイソシアネートまたはヘキサメチレン - ジイソシアネート (HMDI) ($R = -(CH_2)_6 -$)、シクロヘキサレンジイソシアネート) CHDI' ($R = -C_6H_{10} -$) またはイソホロン / ジイソシアネート (IPDI) ($R = -C_6H_7 - (CH_3)_3 -$) などの脂肪族ジイソシアネートである。好ましくはジイソシアネートは、芳香族ジイソシアネート、より好ましくはメチレンジフェニルジイソシアネート (MDI) である。MDI の利点は、ポリエステル材料 (B) 加工間の製品の熱安定性に対するさらにより良好な寄与である。本発明による方法および製品で使用されるポリマーの MDI の利点は、TPE-EUS、TPU および / または PEU を含んでなる多層製品、多成分製品の熱安定性に対するその寄与である。

10

【0049】

ウレタン結合は、広範囲にわたって異なる量で、本発明による方法で使用されるポリエステル組成物 (B) 中に存在してもよく、またはそれから製造された層もしくは部分を含んでなる製品中に存在してもよい。ウレタン結合の量を算出するために、繰り返し単位 $-O-C(O)-NH-R-NH-C(O)-O-$ の構造を使用することができる。しかしそれよりも、実用的な理由のため、繰り返し単位が誘導されたジイソシアネートの式を使用することが好ましい。そのように算出される量は、形式的に長鎖および短鎖ジオールの $-OH$ 末端基に由来する O 原子および H 原子を排除する。そうすることによって、ウレタン結合を式 $-O-C-N-R-N-C-O-$ によって表することができる。

20

【0050】

ポリエステル組成物 (B) 中の TPE-EUS および PEU、TPU のそれぞれの含有量、ならびにその中のウレタン結合の量は広い範囲にわたって異なってもよい。この量は、例えば、TPE-EUS、PEU および / または TPU を様々な量のポリウレタン結合を含まないコポリエステルエラストマー および / または熱可塑性ポリエステルと混合することによって異なってもよい。

【0051】

驚くべきことに、すでにウレタン結合の非常に低い含有量で、接着力への影響が観察される。これによって、非常に低いウレタン含有量での TPE-EUS および PEU の使用か、またはコポリエステルエラストマー および / または熱可塑性ポリエステルとの混合中の TPU の非常に低い量での使用が可能である。TPE-EUS または PEU がもう 1 種のコポリエステルエラストマー および / または熱可塑性ポリエステルと混合される場合、TPE-EUS または PEU 自体のウレタン結合の量は、認められる接着力の増加を観察するために、より高い必要があるだろう。

30

【0052】

この効果は、量を増加させることで増加するが、ウレタン結合の含有量がさらにより高い場合、接着力の増加は安定し、そして接着力のさらなる増加は観察されないかもしれない。同時に、しかし必然的にはなく、他の関連した特性が悪化するかもしれない。したがって、式 $-O-C-N-R-N-C-O-$ によって表されるウレタン結合の含有量は、好ましくは、ポリエステル材料 (B) 中のポリマー成分の全重量に対して多くても 20 重量% である。より望ましくは、ウレタン結合は、ポリエステル材料 (B) のポリマー成分の全重量に対して 0.5 ~ 15 重量%、または 1 ~ 10 重量%、そしてなおより好ましくは 2 ~ 6 重量% の量で存在する。

40

【0053】

ウレタン結合のより低い最大量の利点は、ポリエステルの高温安定性および機械的特性、ならびに / またはコポリエステルエラストマーの低温可撓性がより良好に保持されるということである。

【0054】

TPE-EUS 中のハードおよびソフトブロックの量とその比率は、広い範囲にわたっ

50

て異なってよい。ハードブロックの量は、例えば、20～80重量%の範囲であってよく、ソフトセグメントはその残りの80～20重量%を構成するが、この量はこれらの範囲を超えてもよい。TPE-EUSがよりソフトでより可撓性であることが必要とされるほど、ソフトブロックの量はより高く、そしてハードブロックの量はより低いであろう。ハードおよび剛直なTPE-EUSが必要とされる場合は反対である。好ましくは、ハードブロックおよびソフトブロックの全体に対して、ハードブロックの量は30～70重量%の範囲であり、ソフトセグメントは70～30重量%の範囲であり、より好ましくは、それぞれ40～60重量%および60～40重量%である。明瞭さのために、これらの重量パーセントにおいて、ウレタン結合の重量および量は含まれない。

【0055】

TPE-EUS中のソフトブロック、ハードブロックおよびウレタン結合の量は、使用されるジソシアネートのそれぞれのブロックの長さおよび種類を変更することによって調整可能である。コポリエステルエラストマー製造の当業者は、通常の試験によって好ましい量を見つけ出すことができる。

【0056】

ポリエステル材料(B)は、好ましくはTPE-EUSを含んでなる。ポリエステル材料(B)は、種々のポリマーの混合物を含んでもよく、好ましくは、もう1種のポリマー成分または他のポリマー成分の次にTPE-EUSを含んでなる。好ましくは、ここでTPE-EUSは、ポリエステル材料(B)中のポリマー成分の全重量に対して、15～100重量%、より好ましくは25～90重量%、なおより好ましくは40～75重量%の範囲の量で存在する。

【0057】

好ましくは、他のポリマーはTPE-Eである。好ましい実施形態において、ポリエステル材料(B)は、1:4～4:1、より好ましくは1:2～2:1の重量比でTPE-EUSとTPE-Eとの混合物を含んでなり、その中のウレタン結合の含有量は、ポリエステル材料(B)中のポリマー成分の全重量に対して、2～6重量%の範囲である。TPE-EUSをもう1種のTPE-Eと混合することによって、ポリエステルエラストマーの高温機械的特性ならびに低温可撓性がより良好に保持されながら、TPE-EUS単独よりも、さらにより良好な接着力が得られることが観察された。

【0058】

好ましくは、TPE-Eは、コポリエーテルエステルエラストマーである。コポリエーテルエステルエラストマーは広く入手可能であり、全てのコポリエステルエラストマーの中で最も広い用途が見出される。これらのコポリエステルエラストマーでは、熱可塑性ポリアミドおよびポリアミドエラストマーへの接着力が低く、そして、例えば、本発明によるTPE-EUSの添加、または混合によって、これらの材料を前記ポリアミド(コ)ポリマーに接着することができる。

【0059】

コポリエーテルエステルエラストマーとは、本明細書中、融点の高い結晶質または半結晶質芳香族または半芳香族ポリエステルのブロックからなるハードセグメントと、融点の低いポリエーテルのブロックからなるソフトセグメントとを含有するブロックコポリマーであるとして理解される。適切に、コポリエーテル-エステルエラストマーは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールから誘導される繰り返し単位からなるハードポリエステルセグメントと、ポリ(アルキレンオキシド)としても知られるポリグリコールエーテルからなるソフトセグメントとから製造される。コポリエーテルエステルエラストマー中の適切なソフトセグメントであるポリ(アルキレンオキシド)の例は、ポリ(酸化エチレン)、ポリ(酸化プロピレン)およびポリ(酸化テトラメチレン)、ならびにそのランダムコポリマーおよびブロックコポリマーである。

【0060】

また好ましくは、コポリエーテルエステルエラストマーのソフトセグメントは、ポリ(酸化テトラメチレン)からなる。コポリエーテルエステルエラストマーおよびそれらの調

10

20

30

40

50

製の包括的な説明は、Encyclopedia of Polymer Science and Technology、第12巻、第76 - 177頁(1985年)およびそこで報告される参考文献で見ることができる。

【0061】

ポリエステル材料Bは、前述の熱可塑性ポリエステル、コポリエステルエラストマーおよびTPUの次に、他のポリマー成分および添加剤を含んでもよい。ポリエステル材料(B)中に場合により存在する添加剤および他の成分は、ポリエステル材料またはそれから製造される多材料製品で適切に使用される任意の添加剤または成分であってもよい。前記ポリエステル組成物に含まれてよい添加剤としては、ポリエステル成形組成物、ならびに層状製品、フィルムおよびシートを製造する当業者に既知の通常の添加剤が含まれる。適切な添加剤は、例えば、UV安定剤、熱安定剤などの安定剤、酸化防止剤、着色剤、加工助剤、例えば、離型剤、潤滑油、フロー改善添加剤、例えばポリエステルオリゴマー、衝撃耐性を改善するための薬剤、フィラー、補強剤、例えば炭素繊維およびガラス繊維、難燃剤、例えばハロゲン含有難燃剤、ハロゲンフリーの難燃剤および難燃性補助剤である。ポリエステル組成物は、場合によりポリエステルおよびTPU以外のポリマーを含有してもよい。補強剤は、射出成形製品のための組成物で多用され、例外的にのみ多層製品で使用される。

10

【0062】

好ましくは、ポリエステル材料Bは、

- a) 30 ~ 100重量%のウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステルポリマーおよび/または熱可塑性ポリエステルを加えたTPUと、
- b) 熱可塑性ポリアミド、TPUおよび他のポリマー成分の全重量に対して0 ~ 25重量%の、熱可塑性ポリエステルポリマーおよびTPU以外のポリマー成分と、
- c) 0 ~ 50重量%の補強剤と、
- d) 0 ~ 50重量%の無機フィラーおよび/または難燃剤と、
- e) 0 ~ 20重量%の他の添加剤と

20

を含んでなり、a)、c)、d)およびe)の重量%は、ポリエステル材料Bの全重量に対するものである。

【0063】

本発明による方法で、ポリマー組成物(A)およびポリエステル組成物(B)が選択される工程a ~ bを、AおよびBが加熱され、加工され、互いに接触する工程c ~ eより先に実行し、続いて工程fで冷却する。このプロセスで、工程aおよびbは同時に実行されても、またはこの順番もしくは逆の順番で別々に実行されてもよい。

30

【0064】

また工程c、dおよびeは同時に実行されても、またはこの順番もしくは任意の逆の順番で別々に実行されてもよい。例えば、材料AとBは、別々の押出成形装置に供給されて、そこで材料が加熱され、その後、押出成形され、次いで接触させてもよい。このような加工の順番は、多成分部分の2K射出成形に、または多成分フィルムおよびシートの共押出成形に有利に適用される。

【0065】

40

あるいは、2つの材料は、個々に部分へと成形され、この部分を互いに接触させ、次いで、例えば振動溶接またはレーザー溶接によって熱溶接されてもよい。

【0066】

それぞれの材料AおよびBの融解温度または軟化温度、TAおよびTBは、広範囲にわたって異なってもよい。材料AおよびB、ならびにその中で使用されるポリマーは、同じまたは異なる融解温度を有してもよい。

【0067】

このプロセスは、TAとTBのそれぞれが少なくとも150、より好ましくは少なくとも175、190またはさらには200である材料の組み合わせに有利に適用される。好ましくは、TAとTBの少なくとも一方が、最大で260、より好ましくは最

50

大で240 またはさらには最大で220 である。

【0068】

最低温度がより高いことにより、この方法によって製造される製品のより良好な高温特性の保持が可能となる。TAおよびTBの少なくとも一方の最大融解温度がより低いことにより、より広いプロセスウインドウによるより容易な加工が可能となり、そしてウレタン結合の分解の危険が減少する。

【0069】

ポリマーの加熱は種々の方法で実行されてよく、適用されるプロセスの機能によって選択されてよい。例えば、T1がTAより高く、T2がTBより高いような材料の加熱は、2K射出成形または共押出成形プロセスにおいて有利に適用することができる。

10

【0070】

T1がTAより高く、かつT2がTBより低く、かつ $(T1 + T2) / 2 > TB$ であり、その後、Aが加工されるように、またはT1がTAより低く、かつT2がTBより高く、かつ $(T1 + T2) / 2 > TA$ であり、その後、Bが加工されるようにAおよびBが加熱される方法は、フィルムカレンダーリングプロセスまたは部分オーバーモールドプロセスのような材料の1層が他の材料上に適用されるプロセスにおいて有利に適用することができる。

【0071】

本発明による方法において、TAとTBに関する必要条件が応じられることを条件として、T1とT2は広範囲で多様であり得る。好ましくは、T1がTAより0~50 高い範囲にあり、かつ $(T1 + T2) / 2$ がTBより0~50 高い範囲にあるか、またはT2がTBより0~50 高い範囲にあり、かつ $(T1 + T2) / 2$ がTAより0~50 高い範囲にあるようにAおよびBが加熱される。より好ましくは、それぞれの範囲は、それぞれの参照温度TAまたはTBより5~40、10~30 またはさらにより良好に15~25 高い温度に制限される。

20

【0072】

本発明による方法は、多層構造物および/または多成分物品の製造に有利に適用することができる。特に、本方法は、ポリアミド材料(A)からなる層または部分(I)と、ポリエステル材料(B)からなる層または部分(II)とを含んでなり、層または部分(I)と層または部分(II)が、界面領域Zを介して互いに直接接触している多層構造物および/または多成分物品の製造に使用することができる。

30

【0073】

本発明による方法を使用することによって製造可能な製品としては、多層ホース、多層チューブ、多層フィルムまたは多層シートなどの多層構造物、2Kモールドされた部分またはオーバーモールドされた部分などの多成分物品が挙げられる。

【0074】

結果として挿入されたか、または間欠的な接着剤または結合層の排除は、製造プロセスが単純化され、在庫品を低減することができ、そして製造の手順がより簡単でより安価であり得、ポリアミド材料(A)とポリエステル材料(B)との組み合わせられた特性は、そのような間欠的な接着剤または結合層の特性によって妥協される必要はなく、より薄い横断面を有する多層構造物が製造されてもよく、そしてコポリエステル層によるポリアミド部分のオーバーモールドの前に、最初のもう1層を適用する必要がないという点で、重要な結果である。

40

【0075】

以下にさらに説明される本発明による多層構造物および多成分物品は、同様に多様であり得る多くの一般的なパラメーターを有し、そして、上記の本発明による方法と同様の好ましい実施形態を有する。

【0076】

また本発明は、ポリアミド材料(A)からなる層(I)とポリエステル材料(B)からなる層(II)とを含んでなる上記多層構造物であって、ポリエステル材料(B)が、上

50

記の任意選択 (X) および (Y) によるポリエステル材料を含んでなり、好ましくは

(X) ウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステル、および / または

(Y) ポリウレタンエラストマーおよび熱可塑性ポリエステル

を含んでなり、ポリマー層 (I) とポリエステル層 (I I) とが直接接触し、界面領域 Z を介して互いに接着する多層構造物に関する。

【 0 0 7 7 】

ここで、 Y が場合によりウレタン結合を含んでなるが、同様にない場合、そして X がウレタン結合を常に含んでなる場合、 X 、 Y の熱可塑性ポリエステルは、好ましくは、直鎖熱可塑性ポリエステルおよび / またはコポリエステルエラストマーである。

【 0 0 7 8 】

ポリエステル層とポリアミド層との間の接着力は、ピール試験によって、例えば、 A S T M 標準方法 D 1 8 7 6 - 0 0 e 1 による T - ピール試験によって測定することができる。

【 0 0 7 9 】

好ましくは、さらに本明細書に記載される T - ピール試験によって測定された層 (I) と層 (I I) との間の接着力は、少なくとも 0 . 2 0 N / m m 、より好ましくは少なくとも 0 . 4 0 N / m m である。

【 0 0 8 0 】

本発明の一実施形態において、多層構造物は、層 (I I) と直接接触する第 3 の層 (I I I) を含んでなり、第 3 の層はポリエステル材料 (C) からなり、層 (I I) は、層 (I) と層 (I I I) との間の接着または結合層を構成する。

【 0 0 8 1 】

この実施形態の層 (I) と層 (I I I) との間の層 (I I) の効果は、「外部の」層によって与えられる多成分層の他の特性は良好に維持されながら、別の方法では接着が非常に難しい 2 つの材料であるポリアミド層 (I) とポリエステル層 (I I I) との間で接着力の改善が得られるということである。

【 0 0 8 2 】

ポリエステル層 (I I I) は、直鎖ポリエステルを場合により含んでなるか、または直鎖ポリエステルであり、ソフトブロックを含まないポリエステル、および / またはコポリエステルエラストマー、好ましくはコポリエステルエラストマーを含んでなる。種類の選択によって、直鎖ポリエステルおよび / またはコポリエステルエラストマーの組み合わせおよび比率、層 (I I I) の特性、例えば硬さを、層 (I I) の存在によって、層 (I) と層 (I I I) の間での接着力特性を緩めることなく、任意に調整することができる。

【 0 0 8 3 】

本発明による多層構造物は、適切に、多層ホース、多層チューブ、多層フィルムまたは多層シートである。

【 0 0 8 4 】

本発明による多層構造物は、多層構造物が意図される用途の必要性に応じて多くの態様で多様であってもよい。

【 0 0 8 5 】

例えば、層 (I) および (I I) および任意の層 (I I I) の厚さは、広範囲で多様であってよい。各層の厚さは、例えばフィルムでは、 1 μ m またはより薄くてもよく、例えばチューブでは、 1 0 m m またはより厚くてもよい。好ましくは、厚さは、 5 μ m ~ 5 m m 、 1 0 μ m ~ 2 m m 、 2 5 μ m ~ 1 m m 、 5 0 μ m ~ 0 . 5 m m 、 1 0 0 μ m ~ 2 5 0 μ m の範囲にある。

【 0 0 8 6 】

本発明は、ポリアミド材料 (A) からなる部分または層 (I) とポリエステル材料 (B) からなる層または部分 (I I) とを含んでなるさらに上記されるような多成分物品であって、 (I) と (I I) の少なくとも一方が三次元部分であり、ポリエステル材料 (B) が、

10

20

30

40

50

(X) ウレタン結合を含んでなる熱可塑性ポリエステル、および/または
 (Y) ポリウレタンエラストマー (T P U) および熱可塑性ポリエステル
 を含んでなり、(I) と (I I) が直接接触し、界面領域 Z を介して互いに接着する多
 成分物品にも関する。

【 0 0 8 7 】

ここでまた、Y が場合によりウレタン結合を含んでなるが、同様にない場合、かつ X が
 ウレタン結合を常に含んでなる場合、X、Y の熱可塑性ポリエステルは、好ましくは、直
 鎖熱可塑性ポリエステルおよび/またはコポリエステルエラストマーである。

【 0 0 8 8 】

多成分物品は、適切に、2 K モールドされた部分またはオーバーモールドされた部分で
 あって、ポリアミド材料 (A) から製造されたネット状のボディを含んでなり、表面領域
 がポリエステルエラストマー材料 (B) で少なくとも部分的に被覆されている。

【 0 0 8 9 】

以下の実施例と比較試験によって本発明をさらに説明する。

【 0 0 9 0 】

[実験]

[材料]

以下の材料を使用した。

【 0 0 9 1 】

T P E - E S P B T ハードブロックと、ポリテトラメチレングリコール (P T M G) を
 ベースとするポリエーテルソフトブロックとを有する T P E - E、Shore D 63
 、融解温度 210 。

【 0 0 9 2 】

T P E - E U S - 1 P B T ハードブロックと、ポリカーボネートソフトブロックと、M
 D I をベースとする 5 % のウレタン結合とを有する T P E - E、Shore D 55、
 融解温度 190 。

【 0 0 9 3 】

T P E - E U S - 2 P B T ハードブロックと、ポリエステルソフトブロックと、M D I
 をベースとする 5 % のウレタン結合とを有する T P E - E、Shore D 55、融解
 温度 195 。

【 0 0 9 4 】

P A 標準グレードのポリアミド 6。融解温度 220 。

【 0 0 9 5 】

[試料調製]

材料をそのまま使用したか、または表 1 に示される比率で混合し、共押し、P A から
 なる 2 層の外部層と、T P E - E U S - 1、T P E - E U S - 2 もしくは T P E - E、ま
 たは T P E - E U S - 1 と T P E - E との組み合わせからなる中間層とから構成される 3
 層フィルムを形成した。

【 0 0 9 6 】

共押し形成に、以下の条件を適用した。多層フィルムへの材料の加工は、C o l l i n
 多層キャストフィルムラインで行われた。この装置は、3 台の押し機 (A、B、C と表示
 され、押し機 B は使用されない)、供給ブロックおよびダイからなる。供給ブロックは
 、5 層の対称形 A - B - C - B - A フィルムプロセッサからなり、チャンネル B は遮断
 されていた。ダイは、幅 300 mm および高さ 0.5 mm のスリット開口部を有した。押
 出機 A および C の設定は、以下の通りであった。A : 外層に使用される 3 ゾーンスク
 リューを有する 30 / 25 D 押し機 ; C : 中心またはバリア層のための 3 ゾーン混合スク
 リューを有する 30 / 30 D 押し機。フィルムは、ポリエステル層が 2 層の同一のポリア
 ミド層に挟まれている対称形 A - C - A 層状フィルムとして製造された。ポリアミド材
 料 (押し機 A) に関して、温度が押し機ヘッドで約 270 まで徐々に増加するよう
 な温度プロフィールを適用した。ポリエステル材料 (押し機 C) に関して、温度が押し機
 ヘッドで約

10

20

30

40

50

270 まで徐々に増加するような温度プロフィールを適用した。供給ブロックとダイは250 に設定し、そして製造されたホイルの厚さは約100 μmであった。

【0097】

[試験：T -ピール試験による接着力]

ポリエステル層とポリアミド層との間の接着力を測定するために適用される方法は、ASTM標準方法D1876-00e1によるT -ピール試験である。T -ピール試験は、Test Control Unit, testXpert II, V2.01 Softwareと、100N, kap-Z Load-cell、または同様の装置を備えたZwick Z010引張機で実行された。試験は、150mm/分の一定速度での横断移動を使用して周囲温度(±23)で実行された。試験試料の幅の補正によって、測定された接着力(N)を標準化された接着力(N/mm)に標準化した。

10

【0098】

[試験結果]

3層フィルムの組成、使用された材料、ピール試験でこれらのフィルムで得られる結果を表1に要約した。

【0099】

【表1】

表1 実施例I~VI(EX-I~EX-VI)と比較試験A(CE-A)に関する3層フィルムの組成およびピール試験の結果

20

	CE-A	EX-I	EX-II	EX-III	EX-IV	EX-V	EX-VI
外層(A) PA	100	100	100	100	100	100	100
中心層(C)							
TPE-ES	100	95	90	75	50	-	-
TPE-EUS-1		5	10	25	50	100	
TPE-EUS-2							100
ウレタン含有量(重量%)	0	0.25	0.5	1.25	2.5	5	5
接着力(N/mm)	0.006 (5)	0.011 (8)	0.017 (3)	0.195 (145)	1.489 (63)	1.306 (43)	1.34 (49)
接着	-	+/-	+/-	+	++	++	++

30

【0100】

[比較試験B~D]

[PA上でのTPE-EUSおよびTPE-ESのオーバーモールド]

Arburg 150射出成形装置でオーバーモールド試験を行なった。ポリアミド-6の標準射出成形装置と標準射出成形条件を使用して、PA材料から第1のプレートを成形した。プレートのサイズは、120×120×2mmであった。射出条件は以下の通りであった：スクリュウ温度設定は、取入れで220 であり、ダイで250 まで徐々に高くなり、射出速度は150mm/分であり、型温度は40 であり、保持時間は1秒であり、かつ保持圧力は30バールであった。PAプレートが基板として使用されたオーバーモールド試験に関しては、型サイズを120×120×4mmに変更した。PAプレートは、オーバーモールドする樹脂がPAプラークに対して成形された後に型の密閉側に挿入される。オーバーモールド条件は以下の通りであった。スクリュウ温度は、取入れからダイまで220 から250 まで高くなり、射出速度は150mm/分であり、型温度は40 であり、保持時間は5秒であり、かつ保持圧力は30バールである。

40

【0101】

[試験結果]

50

オーバーモールドされたプラークの組成、および使用される材料、ならびにこれらのプラークで得られる結果を表2にまとめた。

【0102】

【表2】

表2 オーバーモールドされたプラークの組成および接着力結果

	CE-B	CE-C	CE-D
基板層	PA	PA	PA
オーバーモールド層	TPE-ES	TPE-EUS-1	TPE-EUS-2
ウレタン含有量(重量%)	0	5	5
接着	なし	なし	なし

フロントページの続き

(74)代理人 100152191

弁理士 池田 正人

(72)発明者 ヒューヴェル, ファン デン, パウル ウィレム ヤン

オランダ国, エヌエル 6 2 2 5 ケーケー マーストリヒト, ガッフェラーン 3 7

(72)発明者 ティッセン, パスカル, マリア, ヒューベルト, ピエール

オランダ国, エヌエル 6 1 9 1 エヌティー ビーク, グルートゲンハウテルシュトラート
4 2

合議体

審判長 小柳 健悟

審判官 上坊寺 宏枝

審判官 小野寺 務

(56)参考文献 特開2 0 0 1 - 2 4 0 6 4 8 (J P , A)

特開2 0 0 0 - 3 2 7 8 2 2 (J P , A)

特開平6 - 2 3 9 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08J 5/00- 5/02

C08J 5/12- 5/22

B32B 1/00-43/00