

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4261362号  
(P4261362)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.

C08J 7/00 (2006.01)

F 1

C08J	7/00	302
C08J	7/00	C E W
C08J	7/00	C F G
C08J	7/00	C F D

請求項の数 4 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2003-552839 (P2003-552839)  
 (86) (22) 出願日 平成14年10月21日 (2002.10.21)  
 (65) 公表番号 特表2005-511876 (P2005-511876A)  
 (43) 公表日 平成17年4月28日 (2005.4.28)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2002/033665  
 (87) 國際公開番号 WO2003/051966  
 (87) 國際公開日 平成15年6月26日 (2003.6.26)  
 審査請求日 平成17年10月11日 (2005.10.11)  
 (31) 優先権主張番号 10/022,761  
 (32) 優先日 平成13年12月14日 (2001.12.14)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国 55133-3427  
 ミネソタ州、セントポール、スリーエム  
 センター ポスト オフィス ボックス  
 33427  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敏  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリマー表面を改質するための改良された方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリマー基材の表面を改質するための方法であつて：

a) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程、ここでこのポリマー基材はフルオロポリマー、ポリイミド、及びポリエスチルからなる群より選択されるポリマー有機物質を含み；

b) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、前記基材の表面と接触させて界面を形成させる工程、ここで前記少なくとも1種の無機光化学電子供与体は、チオシアニ酸塩、硫化物塩、チオ炭酸塩、チオシウ酸塩、チオリン酸塩、チオ硫酸塩、亜ジチオニ酸塩、亜硫酸塩、セレノシアニ酸塩、セレン化合物塩、およびアジ化物塩からなる群より選択され、カチオン助剤は、有機スルホニウム塩、有機アルソニウム塩、有機アンチモニウム塩、有機ヨードニウム塩、有機ホスホニウム塩、及び有機アンモニウム塩からなる群より選択される；

c) 前記界面を化学線に暴露させる工程、ここでボルトで表す無機光化学電子供与体の酸化電位から、ボルトで表すポリマー基材の表面の還元電位を引き、エレクトロンボルトで表す無機光化学電子供与体の最低三重項励起状態のエネルギーを引いたものが0よりも小さい；

を含む、ポリマー基材の表面を改質するための方法。

## 【請求項 2】

改質された表面を有するポリマー基材であつて：

10

20

a ) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程、ここでこのポリマー基材はフルオロポリマー、ポリイミド、及びポリエステルからなる群より選択されるポリマー有機物質を含み；

b ) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、前記ポリマー基材の表面と接触させて界面を形成させる工程、ここで前記少なくとも1種の無機光化学電子供与体は、チオシアノ酸塩、硫化物塩、チオ炭酸塩、チオシユウ酸塩、チオリン酸塩、チオ硫酸塩、亜ジチオン酸塩、亜硫酸塩、セレノシアノ酸塩、セレン化物塩、およびアジ化物塩からなる群より選択され、カチオン助剤は、有機スルホニウム塩、有機アルソニウム塩、有機アンチモニウム塩、有機ヨードニウム塩、有機ホスホニウム塩、及び有機アンモニウム塩からなる群より選択される；および

c ) 前記界面を化学線に暴露させる工程、ここでボルトで表す無機光化学電子供与体の酸化電位から、ボルトで表すポリマー基材の表面の還元電位を引き、エレクトロンボルトで表す無機光化学電子供与体の最低三重項励起状態のエネルギーを引いたものが0よりも小さい；

を含む方法によって調製される、改質された表面を有するポリマー基材。

#### 【請求項3】

複合材料物品を調製するための方法であって：

a ) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程、ここでこのポリマー基材はフルオロポリマー、ポリイミド、及びポリエステルからなる群より選択されるポリマー有機物質を含み；

b ) 1つの表面を有する第2の基材を提供する工程；

c ) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、薄膜として、前記ポリマー基材の表面の上にコーティングして、第1の界面を形成させる工程、ここで前記少なくとも1種の無機光化学電子供与体は、チオシアノ酸塩、硫化物塩、チオ炭酸塩、チオシユウ酸塩、チオリン酸塩、チオ硫酸塩、亜ジチオン酸塩、亜硫酸塩、セレノシアノ酸塩、セレン化物塩、およびアジ化物塩からなる群より選択され、カチオン助剤は、有機スルホニウム塩、有機アルソニウム塩、有機アンチモニウム塩、有機ヨードニウム塩、有機ホスホニウム塩、及び有機アンモニウム塩からなる群より選択される；

d ) 前記第2の基材の表面を前記コーティングした光反応性溶液と接触させて第2の界面を形成させる工程；および

e ) 両方の界面を同時に、複合材料物品を形成させるのに充分な化学線に暴露させる工程、ここでボルトで表す無機光化学電子供与体の酸化電位から、ボルトで表すポリマー基材の表面の還元電位を引き、エレクトロンボルトで表す無機光化学電子供与体の最低三重項励起状態のエネルギーを引いたものが0よりも小さい；

を含む、複合材料物品を調製するための方法。

#### 【請求項4】

複合材料物品であって：

a ) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程、ここでこのポリマー基材はフルオロポリマー、ポリイミド、及びポリエステルからなる群より選択されるポリマー有機物質を含み；

b ) 1つの表面を有する第2の基材を提供する工程；

c ) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、薄膜として、前記ポリマー基材の表面の上にコーティングして、第1の界面を形成させる工程、ここで前記少なくとも1種の無機光化学電子供与体は、チオシアノ酸塩、硫化物塩、チオ炭酸塩、チオシユウ酸塩、チオリン酸塩、チオ硫酸塩、亜ジチオン酸塩、亜硫酸塩、セレノシアノ酸塩、セレン化物塩、およびアジ化物からなる群より選択され、カチオン助剤は、有機スルホニウム塩、有機アルソニウム塩、有機アンチモニウム塩、有機ヨードニウム塩、有機ホスホニウム塩、及び有機アンモニウム塩からなる群より選択される；

10

20

30

40

50

d ) 前記第2の基材の表面を前記コーティングした光反応性溶液と接触させて第2の界面を形成させる工程；および

e ) 両方の界面を同時に、複合材料物品を形成させるのに充分な化学線に暴露させる工程、ここでボルトで表す無機光化学電子供与体の酸化電位から、ボルトで表すポリマー基材の表面の還元電位を引き、エレクトロンボルトで表す無機光化学電子供与体の最低三重項励起状態のエネルギーを引いたものが0よりも小さい；

を含む方法により調製された、複合材料物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、無機化合物と接触させながら化学線に暴露することによって、有機材料を表面改質させるための方法、および改質することによって得られる結合された物品に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー表面を、そのような表面を選択された化合物（すなわち、改質剤）と接触させながら、紫外線および／または可視光線の照射に暴露することによって、改質させることができてきた。場合によってはそれらの化合物は有機物であるが、それらは、ポリマーフィルムおよび／または増感剤との電子移動反応に加わる能力によって、選択される。典型的にはそのようにして得られた改質ポリマー表面には、そのポリマーフィルムに共有結合的に結合された、前記選択された有機化合物に対応する有機物残渣が含まれる。そのような残渣は、有機物であるために、大気酸素に暴露された場合に着色したりおよび／または酸化されたりする可能性があり、その結果、時間が経過するにつれて1種または複数の性質（たとえば、表面エネルギー）が変化する傾向があり得る。このことは、ポリマーフィルム、たとえば、環境条件下では通常酸化されることはないよう、フッ素含有ポリマー（すなわち、フルオロポリマー）フィルムの場合には、特に重要となる。

20

【0003】

ポリマー基材の表面を恒久的に改質させて、長時間経過しても、その表面が変色および／または酸化を受けにくいようにする方法があれば望ましい。

【0004】

30

フルオロポリマーは、市販されている有用な材料の1つのタイプである。フルオロポリマーには、たとえば、架橋したフルオロエラストマー、半晶質あるいはガラス状のフルオロポリマーが含まれる。フルオロポリマーは一般的に、熱安定性が高く、特に高温において使用するには有用である。それらはまた、非常に低い温度でも極めて優れた韌性および可撓性を示す。それらフルオロポリマーの多くは、広い範囲の各種溶媒にほぼ全面的に不溶であり、一般に耐化学薬品性がある。いくつかのものは、極端に低い誘電損や高い絶縁耐力を有しており、またユニークな非接着性や低い摩擦性を有しているものもある。フルオロエラストマー、特にフッ化ビニリデンと他のエチレン性不飽和ハロゲン化モノマー、たとえばヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーは、シール、ガスケットおよびライニングなどの高温用途において特に有用である。

40

【0005】

無機化合物を使用してフルオロポリマーの表面改質をしようとしても、比較的反応が遅いか、および／または（たとえば、多くの反応工程を必要とするなどのため）実施するのが困難である。そのような反応の速度を上げたり、また容易に実施できるような方法があれば望ましい。

【0006】

フルオロポリマーを含む多層構成は、幅広い産業面において、用途を有している。そのような構成は、たとえば、燃料ライン用のホースおよびその関連の容器や、化学加工分野におけるホースやガスケットなどで使用される。多層物品の層の間の接着性は、仕上がり物品の用途に応じて、各種の性能標準に適合している必要がある。しかしながら、それら

50

の層の一方がフルオロポリマーである場合、1つの理由として、フルオロポリマーが非接着性の性質を有しているために、高い接着強度を得ることが困難となることが多い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ポリマー基材に対する接着強度を改良するための方法があれば、望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ポリマー基材の表面を改質するための新規な方法に関する。この改質されたポリマー基材は、各種の物品を製造する場合に有用である。

10

【0009】

1つの態様において、本発明は、ポリマー基材の表面を改質するための方法を提供し、それに含まれるのは：

a) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程；

b) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、ポリマー基材の表面と接触させて界面を形成させる工程；および

c) 前記界面を化学線に暴露させる工程；

である。

【0010】

いくつかの実施態様においては、前記無機光化学電子供与体には、硫黄、窒素、およびリンからなる群より選択される元素を含む。

20

【0011】

いくつかの実施態様においては、ポリマー基材としては、フルオロポリマー、ポリイミド、またはポリエステルを挙げることができる。

【0012】

いくつかの実施態様においては、この方法には、暴露された界面を第2の基材、望ましくはポリマーフィルムに接着させることも、さらに含まれる。

【0013】

また別な態様においては、本発明は、ポリマー基材の表面を改質するための方法により調製される表面を有するポリマー基材を提供するが、その方法に含まれるのは：

30

a) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程；

b) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、ポリマー基材の表面と接触させて界面を形成させる工程；および

c) 前記界面を化学線に暴露させる工程；

である。

【0014】

また別な態様においては、本発明は、ポリマー基材の表面を改質するための方法により調製しうる表面を有するポリマー基材を提供するが、その方法に含まれるのは：

a) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程；

b) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、ポリマー基材の表面と接触させて界面を形成させる工程；および

40

c) 前記界面を化学線に暴露させる工程；

である。

【0015】

また別な態様においては、本発明は、複合材料物品を調製するための方法を提供するが、その方法に含まれるのは：

a) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程；

b) 1つの表面を有する第2の基材を提供する工程；

c) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、薄膜として、ポリマー基材の表面の上にコーティングして、第1の界面を形成

50

させる工程；

d ) 第2の基材の表面を前記コーティングした光反応性溶液と接触させて第2の界面を形成させる工程；および

e ) 両方の界面を同時に、複合材料物品を形成させるのに充分な化学線に暴露させる工程；

である。

**【0016】**

いくつかの実施態様においては、前記第2の基材はポリマーフィルムである。

**【0017】**

また別な態様においては、本発明は、以下の工程を含む方法によって調製された複合材料物品を提供するが、それらの工程とは：

a ) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程；

b ) 1つの表面を有する第2の基材を提供する工程；

c ) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、薄膜として、ポリマー基材の表面の上にコーティングして、第1の界面を形成させる工程；

d ) 第2の基材の表面を前記コーティングした光反応性溶液と接触させて第2の界面を形成させる工程；および

e ) 両方の界面を同時に、複合材料物品を形成させるのに充分な化学線に暴露させる工程；

である。

**【0018】**

いくつかの実施態様においては、前記第2の基材はポリマーフィルムである。

**【0019】**

また別な態様においては、本発明は、以下の工程を含む方法によって調製しうる複合材料物品を提供するが、それらの工程とは：

a ) 1つの表面を有するポリマー基材を提供する工程；

b ) 1つの表面を有する第2の基材を提供する工程；

c ) 溶媒と、少なくとも1種の無機光化学電子供与体と、カチオン助剤とを含む光反応性溶液を、薄膜として、ポリマー基材の表面の上にコーティングして、第1の界面を形成させる工程；

d ) 第2の基材の表面を前記コーティングした光反応性溶液と接触させて第2の界面を形成させる工程；および

e ) 両方の界面を同時に、複合材料物品を形成させるのに充分な化学線に暴露させる工程；

である。

**【0020】**

いくつかの実施態様においては、前記第2の基材はポリマーフィルムである。

**【0021】**

本発明の各種の態様に従って表面を改質されたポリマー基材は、典型的には、他の固体基材に接着させた場合に改良された接着性を示し、各種の複合材料物品を調製するのに有用である。さらに、本発明の各種の態様に従って改質された表面を有するポリマー基材は、各種の化学種、たとえば生物学的活性を有する分子、無電解メッキした金属膜、接着剤（感圧接着剤を含む）など、を結合させたり吸収したりするのに使用することも可能である。化学線を部分的にマスキングすることによって、本発明の方法では、ポリマー基材の上に像様にパターンを形成することも可能であるので、印刷方法にも使用できるし、また電子部品の製造にも使用可能である。

**【0022】**

本明細書において使用する場合：

「化学線」という用語は、200ナノメートル～400ナノメートルの波長を有する光

10

20

30

40

50

を意味する；

「硬化した」という用語は、共有結合的に架橋されていることを意味する；

「エラストマー」という用語は、ゴムと類似の弾性を有する物質を意味するが、特に「エラストマー」という用語は、エラストマーを伸ばすような応力によって実質的に応力伸びを生じるが、その応力を除いた場合には実質的に元の大きさに戻るような物質の性質を表す；

「無機」という用語は、C - H結合も、炭素 - 炭素多重結合も、四配位の炭素原子も持たないことを意味しており、無機光化学電子供与体がイオン性であるような本発明の実施態様においては、「無機」という用語は、イオン性化合物のアニオン部分のみを指してあり、それはすなわち、イオン性化合物のカチオン部分は、全体の電荷のバランスを維持するための必要であるから存在しているのであって、そのため、たとえば、チオシアノ酸テトラアルキルアンモニウムの場合のように、有機であってもよい；

「非揮発性塩」という用語は、カチオンとアニオンからなる塩を指していて、そこで、カチオン、およびカチオンと平衡を保ちながら存在している各種の相当の共役塩基は、蒸気圧が25で10ミリパスカル未満である；

「有機」という用語は、上記の「無機」では無いものを意味する；

「光化学電子供与体」という用語は、光化学一電子酸化を行う化合物を指している；

「可溶性」という用語は、選択された溶媒の中に、0.001モル/リットルを超える濃度で溶解可能であることを意味する；

「熱可塑性」という用語は、加熱をすると軟化し流動するが、室温に迄冷却すると固化するようなポリマーを指している；そして、

「熱硬化性」という用語は、場合によっては硬化剤を含むポリマー材料で、硬化させた場合に、固化あるいは熱に関して非可逆的に「硬化（set）」するようなものを指している。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0023】

本発明は、ポリマー基材の表面を改質するための方法と、改質することによって得られる物品に関する。

##### 【0024】

各種の態様において、本発明は、溶媒、少なくとも1種の無機光化学電子供与体、および場合によっては少なくとも1種のカチオン助剤（cationic assistant）を含む光反応性溶液を、ポリマー基材の表面と接触させて界面を形成させ、次いでその界面を化学線に暴露することを含む方法に関する。

##### 【0025】

本発明のいくつかの実施態様においては、そのようにして得られた表面を改質されたポリマー基材を、第2の基材と接着させて、複合材料物品を形成することもできる。

##### 【0026】

図1を参照すると、複合材料物品10には、表面層50を有するポリマー基材20が含まれている。表面層50は、溶媒、少なくとも1種の無機光化学電子供与体、および場合によっては少なくとも1種のカチオン助剤を含む光反応性溶液を、ポリマー基材の表面60と接触させて界面を形成させ、次いでその界面を化学線に暴露することによって得られたものである。第2の基材30の表面40を表面層50に接合させて、複合材料物品10を形成している。表面層50の典型的な厚みは分子サイズのオーダーで、たとえば、10ナノメートル以下である。

##### 【0027】

#### ポリマー基材

本発明の方法に従って改質することが可能なポリマー基材としては、典型的には、ポリマー性有機物質を挙げることができ、それはどのような形状、形態、大きさであってもよい。このポリマー性有機物質は、熱可塑性、熱硬化性、エラストマー性などであってよい。本発明の方法においてはいかなるポリマー性有機物質を使用することも可能であるが、

10

20

30

40

50

ただし、その還元電位（後述）についての制限に適合していなければならない。好適なポリマー性有機物質の例を挙げれば、ポリイミド、ポリエステル、およびフルオロポリマー（すなわち、それらの有機ポリマーでは、水素の含量が3.2重量パーセント未満で、フッ素原子のいくつかの代わりに塩素または臭素原子が含まれていてもよい）などがある。

#### 【0028】

本発明の方法は、ポリマー性有機物質がフルオロポリマーであるような場合に特に有用であるが、その理由は、そのようなポリマーを改質するための簡単な方法がほとんど無いからである。ポリマーがテトラフルオロエチレン（すなわち、T F E）のホモポリマーおよびコポリマーであるのが望ましい。ポリマー性有機物質がT F Eのコポリマーであれば、より望ましい。

10

#### 【0029】

いくつかの実施態様においては、このポリマー性有機物質は、周囲温度よりも高いガラス転移温度および／または結晶融点を有していてもよい（プラスチック）。他の実施態様においては、このポリマー性有機物質がエラストマー性であってもよい。

#### 【0030】

いくつかの好ましい実施態様においては、このポリマー性有機物質には少なくとも1種のフルオロポリマーが含まれる。そのフルオロポリマーは、ペルフルオロ化ポリマーであっても、あるいは部分的にフッ素化されたポリマーであってもよい。たとえば、このフルオロポリマーは、溶融加工可能なものの、たとえばポリフッ化ビニリデン（すなわち、P V D F）；テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびフッ化ビニリデンのターポリマー（すなわち、T H V）；テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペンコポリマー；およびその他の溶融加工可能なフルオロプラスチックであってもよいし；あるいは、溶融加工が不可能なフルオロポリマー、たとえばポリテトラフルオロエチレン、変性ポリテトラフルオロエチレンコポリマー（たとえば、T F Eと少量のフッ素化ビニルエーテルとのコポリマー）および硬化させたフルオロエラストマーなどであってもよい。

20

#### 【0031】

フルオロエラストマーは、射出成形もしくは圧縮成形または、熱可塑性プラスチックに通常使用されるその他の方法によって、成形加工をした後で硬化させることもできる。硬化または架橋させた後でフルオロエラストマーをさらに溶融加工することは不可能である。フルオロエラストマーは、それらが架橋されていない形態で溶媒からコーティングすることが可能である。フルオロポリマーはまた、水性分散体の形からコーティングすることもできる。望ましい実施態様においては、このフルオロポリマーは、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）コポリマー（たとえば、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル））、ペルフルオロエラストマー、またはそれらの混合物であるのがよい。

30

#### 【0032】

そのフルオロポリマーは、押出し加工や溶媒コーティングが可能な物質であるのが望ましい。そのようなフルオロポリマーは典型的には、100～330、より望ましくは150～270の範囲の溶融温度を有するフルオロプラスチックである。フルオロプラスチックには、フッ化ビニリデン（すなわち、V D F）および／またはT F Eから誘導される共重合単位を含んでいるのが望ましく、さらに、他のフッ素含有モノマー、フッ素不含有モノマー、またはそれらの組合せから誘導される共重合単位を含んでいてよい。

40

#### 【0033】

好適なフッ素含有モノマーの例を挙げれば、T F E、ヘキサフルオロプロピレン（すなわち、H F P）、クロロトリフルオロエチレン、3-クロロペンタフルオロプロペン、ペルフルオロ化ビニルエーテル（たとえば、ペルフルオロアルコキシビニルエーテル、たとえばC F<sub>3</sub>O C F<sub>2</sub>C F<sub>2</sub>C F<sub>2</sub>O C F = C F<sub>2</sub>；およびペルフルオロアルキルビニルエーテル、たとえばC F<sub>3</sub>O C F = C F<sub>2</sub>およびC F<sub>3</sub>C F<sub>2</sub>C F<sub>2</sub>O C F = C F<sub>2</sub>）、およびフッ素

50

含有ジオレフィン、たとえばペルフルオロジアリルエーテルおよびペルフルオロ - 1 , 3 - ブタジエンなどがある。好適なフッ素不含有モノマーの例としては、オレフィンモノマー、たとえばエチレン、プロピレンなどが挙げられる。

#### 【 0 0 3 4 】

VDF含有フルオロポリマーは、乳化重合技術を使用して調製することができるが、それについてはたとえば、米国特許第4 , 338 , 237号(スルズバッバ(Sulzbach)ら)または同第5 , 285 , 002号(グロータルト(Grootaert))に記載がある。市場で入手可能なVDF含有フルオロプラスチックの例としては、商品名ダイネオン(DYNEON)THV200、THV400、THVG、およびTHV610X(ミネソタ州セント・ポール(St. Paul, MN)のダイネオン(Dyneon)から入手可能)、カイナール(KYNAR)740(ペンシルバニア州フィラデルフィア(Philadelphia, PA)のアトケム・ノース・アメリカ(Atcherm North America)から入手可能)、ハイラール(HYLAR)700(ニュージャージー州モリスタウン(Morristown, NJ)のアウジモント・USA・インコーポレーテッド(Ausimont USA Inc.)から入手可能)、およびフルオレル(FLUOREL)FC-2178(ダイネオン(Dyneon)から入手可能)などのフルオロポリマーを挙げることができる。10

#### 【 0 0 3 5 】

特に有用なフルオロポリマーは、少なくともTFEおよびVDFから誘導される共重合単位を含み、その中のVDFの量が少なくとも0 . 1重量パーセントであり、かつ20重量パーセント未満であるようなものである。VDFの量は望ましくは3 ~ 15重量パーセント、より望ましくは10 ~ 15重量パーセントの範囲である。20

#### 【 0 0 3 6 】

好適なフルオロエラストマーの例としては、VDF - HFPコポリマー、VDF - HFP - TFEターポリマー、TFE - プロピレンコポリマーなどが挙げられる。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明を実施するのに有用なポリマー基材は、どのような形態(たとえば、フィルムとして、または注入成形品もしくは成形物品として)で使用してもよいが、ただし、無機光化学電子供与体の溶液と接触させたポリマー基材の表面に、有効量の化学線が到達できるようになっていなくてはならない。ポリマー基材がフィルムの形態であるのが望ましい。そのようなフィルムには、1層または複数の層が含まれていてもよい。30

#### 【 0 0 3 8 】

##### 無機光化学電子供与体

無機光化学電子供与体は、本発明の目的のために定義すれば、無機化合物であって、たとえば中性の化合物、あるいはアニオンとカチオンからなる塩のアニオン部分である。その無機光化学電子供与体がアニオン性である場合には、有機または無機のいずれでもよいカチオンと対になっていてもよいが、ただしそのカチオンは、20で5分間では、化学線なしではそのアニオンと実質的に反応しないものでなければならない。

#### 【 0 0 3 9 】

本発明を実施するのに使用される無機光化学電子供与体は典型的には、ポリマー基材の性質に合わせて選択される。一般的に言って、無機光化学電子供与体の酸化電位(ボルトで表す)から、ポリマー基材の表面の還元電位(ボルトで表す)を引き、無機光化学電子供与体の励起エネルギー(すなわち、無機光化学電子供与体の最低三重項励起状態のエネルギー、エレクトロンボルトで表す)を引いたものが、ゼロよりも小さい。無機光化学電子供与体の酸化電位から、ポリマー基材の表面の還元電位を引き、無機光化学電子供与体の励起エネルギーを引いたものが、-0 . 5ボルト未満となるのが望ましい。40

#### 【 0 0 4 0 】

無機化合物の酸化電位(および還元電位)は、当業者公知の方法、たとえば、ポーラログラフィによって求めることができる。たとえば、酸化電位の測定方法については、A . J . バード(Bard)およびL . R . フォークナー(Faulkner)の『エレクト50

ロケミカル・メソッズ・ファンダメンタルズ・アンド・アプリケーションズ (Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications)』(ジョン・ワイリー・アンド・サンズ・インコーポレーテッド (John Wiley & Sons, Inc.)、ニューヨーク (New York)、2001年)、および、D.T.ソーヤー (Sawyer) および J.L.ロバーツ (Roberts) の『エクスペリメンタル・エレクトロケミストリー・フォア・ケミスト (Experimental Electrochemistry for Chemists)』(ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)、ニューヨーク (New York)、1974年) p. 329~394に記載がある。

## 【0041】

本明細書で使用する場合「励起エネルギー」とは、光吸収化学種（たとえば、無機光化学電子供与体、増感剤または基材）の最低エネルギー三重項状態を指し、エレクトロンボルトで表す。そのようなエネルギーの測定方法は、当業者には周知であって、たとえば、R.S.ベッカー (Becker) の『セオリー・アンド・インターブリテーション・オブ・フルオレセンス・アンド・ホスホレセンス (Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence)』(ワイリー・インターナンス (Wiley Interscience) ニューヨーク (New York)、1969年) 第7章に記載されている、リン光測定法によって求めることができる。そのような測定を可能とする分光光度計は、たとえば、メリーランド州イーストン (Easton, MD) のジャスコ・インコーポレーテッド (Jasco Inc.) や、ニュージャージー州ローレンスビル (Lawrenceville, NJ) のフォトン・テクノロジー・インターナショナル・インコーポレーテッド (Photon Technology International, Inc.) など、各社から容易に入手することができる。

## 【0042】

酸素摂動法を使用して三重項状態のエネルギーレベルを測定することも可能であるが、それについては、D.F.エバンス (Evans) 『パートーベーション・オブ・シングルレット・トリプレット・トランジションズ・オブ・アロマティック・モレキュールズ・バイ・オキシジェン・アンダー・プレッシャー (Perturbation of Singlet-Triplet Transitions of Aromatic Molecules by Oxygen under Pressure)』ザ・ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ (ロンドン) (The Journal of the Chemical Society (London)) 1957年、p. 1351~1357に記載がある。酸素摂動法には、化合物を酸素によって高圧環境、たとえば13.8メガパスカルとした状態での、その化合物の吸収スペクトルを測定することが含まれる。このような状態のもとでは、スピン選択則が破綻し、化合物は化学線に暴露されることによって、その基底状態から直接最低励起三重項状態に遷移する。この遷移が起きる波長（すなわち、）を使用して、 $E = hc / \lambda$  の関係から、最低エネルギー三重項状態のエネルギーを計算するが、ここで E は三重項状態エネルギー、h はプランク定数、そして c は、真空中での光の速度である。このリン光法は、紫外線が励起三重項の崩壊をもたらす時に、多くの化合物がリン光を発するという事実に、注目したものである。リン光発光が起きる波長を測定することによって、先に述べた方法を用いて、三重項エネルギーレベルを計算することができる。

## 【0043】

ポリマーの還元電位（通常ボルトで表される）は、特に電気化学的に何通りかの方法で測定することが可能であるが、そのような方法としてはたとえば、D.J.バーカー (Barker) 『エレクトロケミカル・リダクション・オブ・ポリテトラフルオロエチレン (The Electrochemical Reduction of Polytetrafluoroethylene)』(エレクトロキミカ・アクタ (Electrochimica Acta) 1978年、第23巻、p. 1107~1110); D.

10

20

30

40

50

M. ブルース (Brewis)『リアクションズ・オブ・ポリテトラフルオロエチレン・ウィズ・エレクトロケミカリー・ジェネレーテッド・インターメディエーツ (Reactions of polytetrafluoroethylene with Electrochemically Generated Intermediates)』(ディ・アンゲバンテ・マクロモレキュラー・ヘミー (Die Angewandte Makromolekulare Chemie)、1975年、第43巻、p. 191~194); S. マズア (Mazur) および S. ライビ (Reich)『エレクトロケミカル・グロウス・オブ・メタル・インターレーヤーズ・イン・ポリイミド・フィルム (Electrochemical Growth of Metal Interlayers in Polyimide Film)』(ザ・ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー (The Journal of Physical Chemistry)、1986年、第90巻、p. 1365~1372)など、に記載されている。  
 ある特定のポリマーの還元電位がこれまで測定されていなかったとしても、そのポリマーと構造的に似ているモデル化合物の還元電位を使用して照合することによって、簡単に近似値を求めることができる。膨大な数の有機化合物の還元電位が、L.マイテス (Meites)、P.ズーマン (Zuman) および (一部) E.ラップ (Rupp)『CRC・ハンドブック・シリーズ・イン・オーガニック・エレクトロケミストリー (CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry)』第1~6巻 (CRC・プレス・インコーポレーテッド (CRC Press Inc.))、オハイオ州クリーブランド (Cleveland, OH) およびフロリダ州ボカラ・ラトン (Boca Raton)、1977~1983年発行) にまとめられている。  
 。

#### 【0044】

当業者にはよく知られていることではあるが、酸化および還元電位は、各種の実験的なパラメーターによって幾分変化する可能性がある。そのような事情があるので、還元電位は、本発明を実施する場合の条件下 (たとえば、同一の溶媒、濃度、温度、pHなどで) で測定すべきである。

#### 【0045】

望ましくは、基底状態における無機光化学電子供与体の還元電位を、ポリマー基材の表面の還元電位より低くするべきであって、そうでないと、無機光化学電子供与体がポリマー基材と自発的に反応してしまう可能性がある。

#### 【0046】

本発明を実施するのに有用な無機光化学電子供与体は、各種の化学種として (たとえば、共役酸または共役塩基として) 水溶液中に存在させることができる。そのような場合には、溶液の pH は、目的の化学種の濃度を最大にできるように調節するのがよい。

#### 【0047】

本発明の方法を、調節された再現性のある方法で実施するためには、本発明を実施するのに有用な無機光化学電子供与体が、化学線なしの場合には、20~で5分間の間に、改質する目的的具体的なポリマー基材の表面と実質的に反応しないようにする。したがって、ある種のポリマー基材に使用するには適した無機光化学電子供与体であっても、他のポリマー基材に使用するには適していないということもあり得るということは、認識すべきである。

#### 【0048】

アニオン性無機光化学電子供与体は典型的には、可溶性の塩の形の中で存在している非妨害性のカチオンと組み合わされる。「非妨害性のカチオン」という用語は、化学線なしの場合には、20~で5分間の間に、ポリマー基材の表面と実質的に反応しないカチオンを指す。この基準に適合する非妨害性のカチオンの例を挙げれば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アンモニウムカチオン、有機スルホニウムカチオン、有機ホスホニウムカチオン、有機アルソニウムカチオン、有機ヨードニウムカチオン、アンモニウム、などがある。

10

20

30

40

50

## 【0049】

本発明の必要条件ではないが、ある種の揮発性の無機光化学電子供与体、特にいくつかの窒素含有無機光化学電子供与体は、本発明の実施過程（たとえば、コーティング時、取り扱い時、および加熱積層工程）で使用すると、不快なおよび／または有害なガスを発生する可能性があり、使用しないようにするのが望ましい。揮発性の窒素含有無機光化学電子供与体の例としては、アンモニア、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、およびそれらの共役酸（すなわち、プロトン化された）塩、たとえば、アンモニウム塩およびプロトン化されたアミン（すなわち、第1級、第2級および第3級アンモニウム塩）の塩が挙げられ、水性溶媒中に存在する場合には、各種の酸の形と塩基の形の間で平衡が成立している。たとえば、水中に0.001モル／リットルを超える濃度で存在すると、塩化アンモニウムは10ミリパスカルを超える蒸気圧を持つ。先に述べたように望ましくは、この無機光化学電子供与体は非揮発性の塩であるべきである。

## 【0050】

可溶性で非揮発性の塩の例としては、アルカリ金属塩、アミニウム塩、グアニジニウム塩、第4級ホスホニウム塩、第4級アンモニウム塩などが挙げられる。

## 【0051】

本発明のいくつかの望ましい実施態様においては、無機光化学電子供与体は、塩（たとえば、チオシアノ酸ベンジルトリブチルアンモニウム）の形態で、カチオン助剤として有用なカチオン部分と、無機光化学電子供与体として有用なアニオン部分とからなっている。

## 【0052】

本発明を実施する際に使用可能な無機光化学電子供与体の例を挙げてみれば：

- (a) 硫黄含有塩、たとえばチオシアノ酸塩、たとえば、チオシアノ酸カリウムおよびチオシアノ酸テトラアルキルアンモニウムなど；硫化物塩、たとえば硫化ナトリウム、水硫化カリウム、二硫化ナトリウム、四硫化ナトリウムなど；チオ炭酸塩、たとえばチオ炭酸ナトリウム、トリチオ炭酸カリウムなど；チオシウム酸塩、たとえばジチオシウム酸カリウム、四チオシウム酸ナトリウムなど；チオリン酸塩、たとえばチオリン酸セシウム、ジチオリン酸カリウム、モノチオリン酸ナトリウムなど；チオ硫酸塩、たとえばチオ硫酸ナトリウムなど；亜ジチオリン酸塩、たとえば亜ジチオリン酸カリウムなど；亜硫酸塩、たとえば亜硫酸ナトリウムなど；その他、
- (b) セレン含有塩、たとえば、セレノシアノ酸塩、たとえばセレノシアノ酸カリウム；セレン化物塩、たとえばセレン化ナトリウム；その他、
- (c) 無機窒素含有化合物、たとえばアジ化塩、たとえばアジ化ナトリウム、アジ化カリウムなど；アンモニア；ヒドラジン；など；および
- (d) ヨウ素含有アニオン、たとえばヨウ化物、三ヨウ化物など、である。

## 【0053】

本発明を実施する際にその他の無機化学種を使用することも可能であるが、ただし、それらは先に挙げた無機供与体の選択基準に適合していかなければならない。

## 【0054】

## 溶媒

無機光化学電子供与体は典型的には溶媒中に溶解させるが、その溶媒は、化学線がない場合には、その無機光化学電子供与体とは反応しないものであるのが望ましい。望ましくはそのような光反応性溶液のための溶媒は、無機光化学電子供与体、または（もし共存するならば）各種の増感剤と同じ波長の化学線を、著しく吸収することがないようなものとすべきである。起こりうる副反応を避けるために、場合によっては、ポリマー基材よりも還元することが困難な溶媒を選択するのが望ましいが、本発明はさらに、驚くべきことは、その溶媒がポリマー基材よりも容易に還元されるような溶媒（たとえば、水性溶媒）中で容易に実施することも可能である。そのような水性溶媒は、水そのものを含んでいるので、典型的な有機溶媒に比較して、環境に関する問題も小さい。

## 【0055】

10

20

30

40

50

水は特に望ましい溶媒である。少なくとも 1 種の有機溶媒と水との混合物（たとえば、2 種以上のアルコールと水との混合物）も、望ましい溶媒である。基本的にはすべての公知の有機溶媒を用いることが可能であるが、光反応性溶液の各種成分の溶解性および相溶性、ポリマー基材、吸収スペクトル、などをもとにして決定するのが特に好ましい。有機溶媒の例を挙げれば、アルコール、たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、t - ブチルアルコール、iso - ブチルアルコール、など；ケトンおよびケトアルコール、たとえば、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、など；エステル、たとえば、酢酸エチルおよび乳酸エチルなど；多価アルコール、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、ヘキシレングリコール、グリセロール、グリセロールエトキシレート、トリメチロールプロパンエトキシレート、など；低級アルキルエーテル、たとえば、エチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルまたはエチルエーテル、およびトリエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル、など；その他、が挙げられる。

#### 【0056】

典型的には、溶媒としては、ポリマー基材を溶解させたり顕著に膨潤させたりすることのない溶媒を選択すべきである。溶媒中の無機光化学電子供与体の典型的な濃度は、0.001 ~ 1 モル / リットルである。無機光化学電子供与体の濃度は、0.01 ~ 0.1 モル / リットルであるのが望ましい。

#### 【0057】

溶媒とポリマー基材の選択に応じて、異なった表面改質を得ることができる。たとえば、水性溶媒中では典型的には、フルオロポリマーの表面にはヒドロキシル基が豊富に存在する。理論に捕らわれることなく言えば、そのようなヒドロキシル基は、ポリマーの還元によって生成したポリマー主鎖の中の炭素・炭素二重結合へ水が付加したことによって生成したものと考えられる。

#### 【0058】

##### カチオン助剤

この光反応性溶液は、カチオン助剤を含む。このカチオン助剤は、有機カチオンと非妨害性のアニオンとからなる化合物（すなわち、塩）である。

#### 【0059】

「非妨害性のアニオン」という用語は、（有機または無機の）アニオンで、化学線が無い場合には、20 分で 5 分間の間に、ポリマー基材の表面と実質的に反応しないものを指す。この基準に適合している非妨害性のアニオンの例をいくつか挙げれば、プロミド、クロリド、およびフルオリド；スルフェートまたはスルホネート（たとえば、パラトルエンスルホネート）；ホスフェートまたはホスホネート；錯体金属ハライド、たとえば、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラクロロスタネート、など；ペルクロレート；ナイトレート；カーボネート；スルフェート；およびバイカーボネートなどがある。

#### 【0060】

それとは別でかつ望ましくは、そのような非妨害性のアニオンが、本発明の方法においては、無機光化学電子供与体として機能して、ポリマー基材を還元させるようなアニオンであればよい。好適なアニオン性無機光化学電子供与体については、上に述べたが、たとえば、アイオダイド、トリアイオダイド、アジド、チオシアネート、チオホスフェートなどである。

#### 【0061】

有用なカチオン助剤としては、有機スルホニウム塩、有機アルソニウム塩、有機アンチモニウム塩、有機ヨードニウム塩、有機ホスホニウム塩、および有機アンモニウム塩などが挙げられる。そのようなタイプの塩のいくつかについては、すでに、たとえば、米国特

許第4, 233, 421号(ワーム(Worm))、同第4, 912, 171号(グロータエルト(Grootaert)ら)、同第5, 086, 123号(ギンスナー(Guenther)ら)および同第5, 262, 490号(コルブ(Kolb)ら)に記載されている。

**【0062】**

カチオン助剤として有用な有機スルホニウム塩の例を挙げれば、トリアリールスルホニウム塩、たとえば塩化トリフェニルスルホニウム、臭化トリクロロフェニルスルホニウム、塩化トリトリルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸ジフェニル-(4-チオフェニル)フェニルスルホニウム、トリアルキルスルホニウム塩、たとえば塩化トリブチルスルホニウム、臭化工チルジブチルスルホニウム、など；および混合アルキルアリールスルホニウム塩、たとえば、p-トルエンスルホン酸メチルジフェニルスルホニウム、塩化工チルオクチルフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロリン酸ブチルジフェニルスルホニウム、など；およびそれらの置換誘導体などがある。

**【0063】**

カチオン助剤として有用な有機アルソニウム塩の例を挙げれば、テトラアリールアルソニウム塩、たとえば、塩化テトラフェニルアルソニウム、臭化テトラトリルアルソニウム、など；テトラアルキルアルソニウム塩、たとえば、ヨウ化テトラメチルアルソニウム、臭化オクチルトリメチルアルソニウム、塩化テトラエチルアルソニウム、など；および混合アルキルアリールアルソニウム塩、たとえば、ヨウ化ブチルトリフェニルアルソニウム、など；およびそれらの置換誘導体などがある。

**【0064】**

カチオン助剤として有用な有機アンチモニウム塩の例を挙げれば、テトラアリールアンチモニウム塩、たとえば、塩化テトラフェニルアンチモニウム、塩化トリトリルアンチモニウム、など；テトラアルキルアンチモニウム塩、たとえば、ヨウ化テトラメチルアンチモニウム、臭化オクチルトリメチルアンチモニウム、塩化テトラエチルアンチモニウム、など；および混合アルキルアリールアンチモニウム塩、たとえば、ヨウ化ブチルジフェニルアンチモニウム、など；およびそれらの置換誘導体などがある。

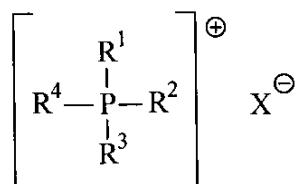
**【0065】**

カチオン助剤として有用な有機ヨードニウム塩の例を挙げれば、有機ヨードニウム塩、たとえば、塩化ジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸ジフェニルヨードニウム、塩化ジトリルヨードニウム、など；およびそれらの置換誘導体などがある。

**【0066】**

カチオン助剤が有機ホスホニウム塩であるのが望ましく、有機ホスホニウム塩が以下の化学式を有しているのが望ましい。

**【化1】**



ここで、R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>アルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>7</sub>～C<sub>18</sub>アラルキル基、C<sub>7</sub>～C<sub>18</sub>アルカリル基、C<sub>2</sub>～C<sub>18</sub>アルケニル基、C<sub>4</sub>～C<sub>12</sub>オキサアルキル基、またはC<sub>4</sub>～C<sub>8</sub>の部分的または完全にフッ素化されたアルキル基を表し；

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、C<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>アリール基、C<sub>7</sub>～C<sub>9</sub>アラルキル基、またはC<sub>7</sub>～C<sub>9</sub>アルカリル基、またはC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>アルケニル基を表すが、ここでR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>のいずれかが結合して1つまたは複数の環を形成してもよいが、ただし、R<sup>1</sup>が8個を超える炭素原子を有する場合には、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およ

10

20

30

40

50

び R<sup>4</sup>のそれぞれは、4個以下の炭素原子を有し；そして  
X<sup>-</sup>は先に定義した非妨害性のアニオンである。

### 【0067】

当然のことながら、あるポリマー基材と共に使用するには好適なアニオンであっても、他のポリマー基材で使用するには適していないということもあり得るということは、認識すべきである。

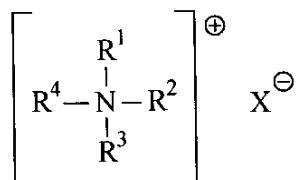
### 【0068】

有機ホスホニウム塩の例を挙げれば、非フッ素化有機ホスホニウム塩、たとえば、塩化テトラフェニルホスホニウム、臭化テトラフェニルホスホニウム、塩化テトラオクチルホスホニウム、塩化テトラ-n-ブチルホスホニウム、塩化テトラエチルホスホニウム、塩化テトラメチルホスホニウム、臭化テトラメチルホスホニウム、塩化ベンジルトリフェニルホスホニウム、臭化ベンジルトリフェニルホスホニウム、ステアリン酸ベンジルトリフェニルホスホニウム、安息香酸ベンジルトリフェニルホスホニウム、臭化トリフェニルイソブチルホスホニウム、塩化n-ブチルトリオクチルホスホニウム、塩化ベンジルトリオクチルホスホニウム、酢酸ベンジルトリオクチルホスホニウム、塩化2,4-ジクロロベンジルトリフェニルホスホニウム、塩化(メトキシエチル)トリオクチルホスホニウム、塩化トリフェニル(エトキシカルボニルメチル)ホスホニウム、塩化アリルトリフェニルホスホニウム、など；およびフッ素化有機ホスホニウム塩、たとえば塩化トリメチル(1,1-ジヒドロペルフルオロブチル)ホスホニウム、塩化ベンジル-[3-(1,1-ジヒドロペルフルオロプロポキシ)プロピル]ジイソブチルホスホニウム、塩化ベンジルビス[3-(1,1-ジヒドロペルフルオロプロポキシ)プロピル]イソブチルホスホニウム、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>I<sup>-</sup>、などがある。

### 【0069】

さらに、カチオン助剤が有機アンモニウム塩であるのが望ましく、有機アンモニウム塩が以下の化学式を有しているのが望ましい。

### 【化2】



ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、およびX<sup>-</sup>は、先に定義したものである。

### 【0070】

アンモニウム塩の例を挙げれば、非フッ素化有機アンモニウム塩、たとえば、塩化テトラフェニルアンモニウム、臭化テトラフェニルアンモニウム、塩化テトラオクチルアンモニウム、塩化テトラ-n-ブチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリブチルアンモニウム、フッ化トリフェニルベンジルアンモニウム、臭化トリフェニルベンジルアンモニウム、酢酸トリフェニルベンジルアンモニウム、安息香酸トリフェニルベンジルアンモニウム、臭化トリフェニルイソブチルアンモニウム、塩化トリオクチル-n-ブチルアンモニウム、塩化トリオクチルベンジルアンモニウム、塩化トリフェニル-2,4-ジクロロベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルメトキシエトキシエチルアンモニウム、塩化トリフェニルエトキシカルボニルメチルアンモニウム、塩化トリフェニルアリルアンモニウム、塩化1-ブチルピリジニウム、など；およびフッ素化有機アンモニウム塩、たとえば、塩化トリメチル(1,1-ジヒドロペルフルオロブチル)アンモニウム、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>I<sup>-</sup>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>3</sub><sup>+</sup>I<sup>-</sup>、などがある。

10

20

30

40

50

## 【0071】

1つの望ましい実施態様においては、場合によっては1種または複数の光吸収性芳香族基（たとえば、フェニル）を含む、フッ素化されたカチオン助剤を使用する。このカチオン助剤は界面活性剤であってもよいが、そのような特性が必須という訳ではない。

## 【0072】

光反応性溶液中にフッ素化されたアニオン性界面活性剤（たとえば、ペルフルオロアルカノエート塩、たとえばペルフルオロオクタノエート塩）が存在すると、特にその光反応性溶液が水性である場合には、みかけの表面改質速度および表面改質されたポリマー基材の接着性が低下する可能性がある。この理由から、この光反応性溶液がフッ素化されたアニオン性界面活性剤を実質的に含まない（たとえば、改質させるポリマー基材の表面の上をフッ素化アニオン性界面活性剤が単分子層で覆うに充分な量よりも少ない）のが望ましく、完全に含まないのがより望ましい。10

## 【0073】

理論に捕らわれることなく言えば、フッ素化されたアニオン性界面活性剤が、ポリマー基材の表面を濡らし（すなわちその上に吸着され）それによって、表面改質が妨げられる、と考えられる。カチオン助剤、望ましくはフッ素化されたカチオン助剤が、フッ素化アニオン性界面活性剤と競合し、それをポリマー基材の表面から排除することによって、表面改質速度が増加する。したがって、その光反応性溶液がフッ素化アニオン性界面活性剤を含んでいるならば、その光反応性溶液にはさらに、少なくとも1種のカチオン助剤が含まれているのが望ましく、フッ素化カチオン助剤が含まれているのがより望ましい。20

## 【0074】

そのカチオン助剤がフッ素化有機ホスホニウム塩であるか、またはフッ素化有機アンモニウム塩、またはそれらの混合物であるのが望ましい。具体的には、改質すべき基材の表面がフッ素化ポリマーであるような場合には、フッ素化カチオン助剤を非フッ素化カチオン助剤と組み合わせて使用するのが望ましい。

## 【0075】

カチオン助剤が増感剤としての機能も果たすならば、望ましい。

## 【0076】

## 増感剤

表面改質を起こさせるためには、化学線が、無機光化学電子供与体によって吸収されるか、ポリマーによって吸収されるか、または、化学線を吸収し無機光化学電子供与体の励起エネルギーよりも大きいかまたは等しい大きさのエネルギーを移動させることができない他の物質によって吸収されるかの、いずれかでなければならない。増感剤を使用しない場合には、無機光化学電子供与体によって吸収される1種または複数の波長に合わせた特定の波長の化学線を選択しなければならないが、このことは、かならずしも容易なことではない。使いやすい光源を利用したり、および／または化学線の吸収を増大させるために、増感剤を状況に応じて使用することができる。30

## 【0077】

増感剤は1つの化合物であるか、または塩の場合には化合物のイオン部分（たとえば、アニオンまたはカチオン）であって、それ自体は、化学線の存在の有無にかかわらず、ポリマー表面の性質に対する有効な改質剤となることはないが、光を吸収すると、無機光化学電子供与体によるポリマー基材の表面の改質を仲介するものである。典型的には、本発明を実施する際に有用な増感剤は、本発明の方法の間に消費されることはない。当然のことながら、その増感剤がアニオン性無機光化学電子供与体と組み合わされるカチオン性部分を含んでいるような場合には、そのカチオン性部分（すなわち、増感剤）は消費されずに残るが、アニオン性の電子供与体は消費されることになる。

## 【0078】

典型的には、増感剤を使用するならばそれは、無機光化学電子供与体の存在なしでは、直接的あるいは化学線の手段のいずれによても、ポリマー基材の表面に顕著な作用を及ぼさないように選択する。増感剤の典型的な濃度は、0.001～0.1モル／リットル40

である。

**【0079】**

場合によっては、増感剤がカチオン助剤としても作用するのが望ましい。

**【0080】**

本明細書で説明した光吸収性カチオン助剤に加えて、増感剤の例を挙げれば、芳香族炭化水素、たとえば、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、スチレン、など；芳香族エーテル、たとえば、ジフェニルエーテル、アニソール、など；アリールケトン、たとえば、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノン、キサントン、など；および芳香族チオエーテル、たとえばジフェニルスルフィド、メチルフェニルスルフィド、など、およびそれらの水溶性変性体などがある。

10

**【0081】**

その他の添加剤

添加剤、たとえば、イオン性の塩の解離を促進するクラウンエーテルやクリプタンドも場合によっては有用である（たとえば、低極性の溶媒など）。クラウンエーテルの例を挙げれば、15-クラウン-5、12-クラウン-4、18-クラウン-6、21-クラウン-7、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジシクロヘキシリ-18-クラウン-6、ベンゾ-15-クラウン-5などで、これらは、ウィスコンシン州ミルウォーキー（Milwaukee、WI）のアルドリッヂ・ケミカル・カンパニー（Aldrich Chemical Company）などの商業的なルートで容易に入手することができる。

20

**【0082】**

求核剤および潜在的求核剤（たとえば、光照射または加熱によって求核剤を発生する物質）を光反応性溶液に添加することもできる。フルオロポリマーフィルムの表面を改質する実施態様のような、本発明のいくつかの実施態様においては、求核性物質はフルオロポリマーの表面にグラフトされる。求核剤、すなわち、電子密度が低い領域に引きつけられやすい物質は、よく知られていて、たとえば、水、ヒドロキシド、アルコール、アルコキシド、シアニド、シアネート、塩化物などが挙げられる。本明細書で使用するとき「求核剤」という用語には、無機光化学電子供与体と考えられる材料は一切含まない。

**【0083】**

さらなる添加剤が光反応性溶液中に存在していてもよい。そのような物質はすべて、化学線を強く吸収することはなく、またポリマー基材よりも高い還元電位を有する（すなわち、陰性度がより高い）のが望ましく、これらの条件はいずれも、本発明の方法には不利にはたらく可能性がある。

30

**【0084】**

第2の基材

第2の基材には、ポリマーフィルム、金属、ガラスその他が含まれる。この第2の基材はポリマーフィルムは、たとえばフルオロポリマーまたは非フッ素化ポリマーであるのが望ましく、ポリマー基材と同じであっても異なっていてもよい。望ましくは、この第2の基材はその表面に、接着に利用することが可能で、その結果強力な接着結合をもたらすのに役立つ、極性基を有しているべきである。極性基は公知の方法、たとえばコロナ処理などにより導入することが可能である。

40

**【0085】**

フィルムの形態で有用な非フッ素化ポリマーの例を挙げれば、ポリアミド、ポリオレフイン、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリウレア、アクリルポリマー、およびそれらの混合物、などがある。

**【0086】**

いくつかの実施態様においては、非フッ素化ポリマーは非フッ素化エラストマーであってもよく、たとえば、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、ブタジエンゴム、塩素化ポリエチレンおよびクロロスルホン化ポリエチレン、クロロブレン、エチレン-プロピレンモノマー（EPDM）ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー（EPDM）ゴ

50

ム、エピクロロヒドリン( E C O )ゴム、ポリイソブチレン、ポリイソブレン、ポリスルフィド、ポリウレタン、シリコーンゴム、ポリ塩化ビニルと N B Rとのブレンド物、スチレンブタジエン( S B R )ゴム、エチレン・アクリレートコポリマーゴム、およびエチレン・酢酸ビニルゴムなどが挙げられる。好適なエチレン・酢酸ビニルコポリマーとしては、デラウェア州ウィルミントン( W i l m i n g t o n 、 D E )のイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー( E . I . Dupont de Nemours and Co . )から入手可能なエルバックス( E L V A X )がある。

#### 【 0 0 8 7 】

非フッ素化ポリマーとして有用なポリアミドの多くは、一般に市場から入手可能である。たとえば、ポリアミド、たとえばナイロンとしてよく知られているものは、多くのメーカーから入手することができる。特に望ましいポリアミドは、ナイロン - 6、ナイロン - 6 , 6、ナイロン - 1 1、およびナイロン - 1 2である。多層物品のためという具体的な用途における要求性能を基準に、具体的にポリアミド物質を選択すべきであるということに、注目されたい。たとえば、ナイロン - 6 およびナイロン - 6 , 6 はナイロン - 1 1 やナイロン - 1 2 よりも良好な耐熱性を与えるが、その一方でナイロン - 1 1 およびナイロン - 1 2 は耐薬品性および耐湿性の面では優れている。さらに、他のナイロン物質、たとえばナイロン - 6 , 1 2、ナイロン - 6 , 9、ナイロン - 4、ナイロン - 4 , 2、ナイロン - 4 , 6、ナイロン - 7、およびナイロン - 8 も、環含有ポリアミド、たとえばナイロン - 6 , T およびナイロン - 6 , 1 と同様に、使用することができる。好適なナイロンとしては、ニュージャージー州サマセット( S o m e r s e t 、 N J )のクレアノバ・インコー・ポレーテッド( C r e a n o v a 、 I n c . )から入手可能な、ベスタミド( V E S T A M I D ) L 2 1 4 0、ナイロン - 1 2 がある。ペンシルバニア州フィラデルフィア( P h i l a d e l p h i a 、 P A )のアトケム・ノース・アメリカ( A t o c h e m N o r t h A m e r i c a )から商品名ペバックス( P E B A X )として入手可能なポリエーテル含有ポリアミドを使用することも可能である。

#### 【 0 0 8 8 】

有用なポリウレタンとしては、脂肪族、脂環族、芳香族、および多環ポリウレタンを挙げることができる。これらのポリウレタンは典型的には、多官能イソシアネートとポリオールを、公知の反応機構に従って反応させることによって製造することができる。ポリウレタンを製造するために用いられる有用なジイソシアネートとしては、4 , 4 ' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1 , 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、および4 , 4 ' - デジフェニルメタンジイソシアネートなどを挙げることができる。1種または複数の多官能イソシアネートを組み合わせて使用することも可能である。有用なポリオールとしては、ポリベンチレンアジペートグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ - 1 , 2 - プチレンオキシドグリコール、およびそれらの組合せを挙げることができる。連鎖延長剤、たとえばブタンジオールまたはヘキサンジオールを反応に使用することも可能である。市場で入手可能な有用なウレタンポリマーの例を挙げれば、ニューハンプシャー州シーブルック( S e a b r o o k 、 N H )のモートン・インターナショナル( M o r t o n I n t e r n a t i o n a l )からのモルタン( M O R T H A N E ) L 4 2 4 . 1 6 7 ( M I = 9 . 7 )、P N - 0 4 または 3 4 2 9 や、オハイオ州クリーブランド( C l e v e l a n d 、 O H )のB . F . グッドリッヂ・カンパニー( B . F . G o o d r i c h C o . )からのX - 4 1 0 7 などがある。

#### 【 0 0 8 9 】

有用なポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレンなどのホモポリマーや、それらのモノマーと、たとえば、アクリル系モノマーや他のエチレン性不飽和モノマー、たとえば酢酸ビニルと高級アルファオレフィンなどとのコポリマーを挙げることができる。そのようなポリマーおよびコポリマーは、そのようなエチレン性不飽和モノマーを通常のフリーラジカル重合させたり触媒反応によって製造することができる。ポリマーの結晶化度を

10

20

30

40

50

変化させることも可能である。このポリマーは、たとえば、半晶質の高密度ポリエチレンであってもよいし、あるいは、エチレンとプロピレンからのエラストマー性コポリマーであってもよい。カルボン酸、酸無水物、またはイミド官能基を、たとえばアクリル酸や無水マレイン酸のような官能性モノマーを重合または共重合させたり、重合させた後でポリマーを、たとえばグラフト、酸化、あるいはアイオノマーを形成させることによって変性させることによって、ポリマー中に組み込むことが可能である。例を挙げれば、酸変性エチレンアクリレートコポリマー、酸無水物変性エチレン酢酸ビニルコポリマー、酸無水物変性ポリエチレンポリマー、および酸無水物変性ポリプロピレンポリマーなどがある。そのようなポリマーおよびコポリマーは通常商品として入手可能で、たとえば、デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE) のダウ・デュポン・エラストマーズ (Dow-DuPont Elastomers) からの商品名エンゲージ (ENGAGE) や、ニュージャージー州リンデン (Linden, NJ) のエクソンモービル (ExxonMobil) からのイグザクト (EXACT) などが挙げられる。好適な酸無水物変性ポリエチレンポリマーとしては、デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE) のイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E.I. DuPont de Nemours and Co.) から商品名バイネル (BYNEL) として入手可能な、共押出し可能な接着剤樹脂がある。

## 【0090】

有用なアクリルポリマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリルアミド、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、などおよびそれらの混合物からのポリマーがある。

## 【0091】

有用なポリカーボネートには、脂肪族ポリカーボネート、たとえばポリエステルカーボネート、ポリエーテルカーボネート、およびビスフェノールAから誘導したポリカーボネートなどがある。

## 【0092】

有用なポリイミドには、ピロメリット酸無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとから製造する、ポリイミドポリマーがあるが、これは、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E.I. DuPont de Nemours and Co.) から商品名カプトン (KAPTON) として入手可能である。型番違いとして、カプトン (KAPTON) H、カプトン (KAPTON) E およびカプトン (KAPTON) V などもある。

## 【0093】

先にも述べたように、有用な非フッ素化ポリマーの例としてはさらに、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトンおよびポリウレアがある。市場で入手可能なポリマーの例を挙げれば、ポリエステルでは、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E.I. DuPont de Nemours and Co.) からの商品名セラール (SEALAR)、ポリカーボネートでは、マサチューセッツ州ピットフィールド (Pittsfield, MA) のゼネラル・エレクトリック・カンパニー (General Electric Co.) からの商品名レキサン (LEXAN)、ポリケトンでは、イリノイ州シカゴ (Chicago, IL) のアモコ・コーポレーション (Amoco Corp.) からの商品名カーデル (KADEL)、そしてポリウレアでは、ミシガン州ミッドランド (Midland, MI) のダウ・ケミカル・カンパニー (Dow Chemical Co.) からの商品名スペクトリム (SPECTRIM) などがある。

## 【0094】

市場で入手可能なエラストマーの例を挙げれば、ケンタッキー州ルイビル (Louisville, KY) のゼオン・ケミカル (Zeon Chemical) からの、商品名ニポール (NIPOL) 1052NBR、ヒドリン (HYDRIN) C2000エピクロロヒドリン-エチレンオキシドゴム、およびゼットポール (ZETPOL) 水素化NBR

10

20

30

40

50

; デラウェア州ウィルミントン (Wilmington、DE) のイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E.I. DuPont de Nemours and Co.) からの、ハイパロン (HYPALON) 48クロロスルホン化ポリエチレンゴムおよびバマック (VAMAC) エチレン-アクリレートエラストマー；コネチカット州ノーウォーク (Norwalk、CT) のR.T.ファンデルビルト・カンパニー・インコーポレーテッド (R.T. Vanderbilt Co., Inc.) からのノーデル (NORDEL) EPDM；ペンシルバニア州ピッツバーグ (Pittsburgh、PA) のバイエル・コーポレーション (Bayer Corp.) からの、クリナック (KRYNAC) NBR、ペルブナン (PERBUNAN) NBR / PVCブレンド物、およびサーバン (THERBAN) 水素化NBR；オハイオ州アクロン (Akron、OH) のアドバンスド・エラストマー・システムズ (Advanced Elastomer Systems) からのサントブレン (SANTOPRENE) 热可塑性エラストマー；およびルイジアナ州アディス (Addis、LA) のDSM・エラストマーズ・アメリカズ (DSM Elastomers Americas) からのケルタン (KELTAN) EPDM、などがある。

## 【0095】

ポリマー基材と第2の基材とは、同一であっても異なっていてもよい。したがって、ポリマー基材として有用なフルオロポリマーを、第2の基材として使用することも可能であり、その場合望ましくはフィルムの形態で使用する。

## 【0096】

ポリマー基材および／または第2の基材には、1つまたは複数の表面にたとえば、アミノ、カルボキシルおよびヒドロキシル官能性のような極性の官能性を持たせて、接着性を向上させることもできる。

## 【0097】

## 化学線

化学線は、光反応性溶液の存在下でポリマー基材を改質することが可能な波長を有する電磁放射線である。この化学線は、そのような改質を10分以内、より望ましくは3分以内に起こすのに充分な強度と波長を有しているのが望ましい。この化学線は、200ナノメートル～400ナノメートル、望ましくは240ナノメートル～300ナノメートル、より望ましくは250ナノメートル～260ナノメートルの波長を有しているのがよい。

## 【0098】

化学線にはさらに、(たとえば、パルスレーザーを使用することによって) 充分な強度で供給され同時に吸収されるような、より長波長のフォトンが含まれる。たとえば、700ナノメートルのフォトン2個を同時に吸収すれば、350ナノメートルのフォトン1個と同じ効果が得られるので、化学線という用語に含めることができる。

## 【0099】

化学線の典型的な線源は、多重または連続波長の出力を有していることが多いが、レーザーを使用することも可能である。そのような線源は、その出力の少なくとも一部分であっても無機光化学電子供与体および／または任意成分の増感剤によって吸収されるような1つまたは複数の波長であるならば、使用することができる。化学線を効率的に使用するためには、使用するその化学線の波長を選択して、そのような波長における無機光化学電子供与体および／または任意成分の増感剤のモル吸収率が、望ましくは100リットル／(モル・センチメートル)より大、より望ましくは1,000リットル／(モル・センチメートル)より大、さらにより望ましくは10,000リットル／(モル・センチメートル)より大となるようにしなければならない。モル吸収率を計算するための、多くの無機化合物の吸収スペクトルは、一般的に入手可能であるし、当業者公知の方法を用いて測定することもできる。

## 【0100】

化学線の線源として好適なものには、水銀ランプ、たとえば、低圧水銀および中圧水銀アークランプ；キセノンアークランプ、カーボンアークランプ；タングステンフィラメン

10

20

30

40

50

トランプ；レーザー、たとえばエキシマーレーザー；マイクロ波誘導ランプ、たとえばメリーランド州ロックビル（Rockville, MD）のヒュージョン・UV・システムズ（Fusion UV Systems）から販売されているもの（たとえば、HタイプバルブやDタイプバルブ）；フラッシュランプ、たとえば、キセノンフラッシュランプ；日光、などがある。UVC紫外線照射（すなわち、290ナノメートル未満の波長を有する紫外線）が特に望ましい。

#### 【0101】

低圧（たとえば、殺菌用）水銀ランプは、高効率で、使いやすい化学線源であり、本発明を実施するには特に望ましい線源である。

#### 【0102】

##### 表面改質および接着条件

10

不活性溶媒（すなわち、無機光化学電子供与体とは、先に挙げたような反応をしない溶媒）中に無機光化学電子供与体を溶解させ、得られた光反応性溶液をポリマー基材の表面と接触させることによって、無機光化学電子供与体とポリマー基材の表面とを簡便に接触させることができる。

#### 【0103】

光源とポリマー基材の表面との間の光反応性溶液層（またはコーティング層）をかなり薄くして、可能な限り多くの化学線が光反応性溶液／ポリマー基材界面に到達できるようにするのが望ましい。ポリマー基材の表面および／または第2の基材の表面の濡れ性を改良するために、この光反応性溶液には、チキソトロープ剤；増粘剤；ゲル化剤；ラテックス粒子；繊維；無機粒子；乳化相；および透明または半透明、織布または不織布材料などの1種または複数をさらに含んでいてもよい。したがって、この光反応性溶液はたとえば、半透明または透明ゲル、チキソトロピー性ゲル、高粘度エマルション、ラテックス、スラリーなどの形態であってもよい。

20

#### 【0104】

化学線に暴露させる時間は、吸収パラメーターや使用する特定の加工条件に応じて、1秒未満から10分またはそれ以上とすることができます。本発明の実施態様において、ポリマー基材が透明または半透明な場合には、化学線は、ポリマー基材を通過させて光反応性溶液／ポリマー基材界面に直射させる方が有利である。低圧水銀ランプを用いてUVC（すなわち、波長260ナノメートル未満）で化学線を発生させるような方法では多くの場合、強度レベルが10～40ミリワット／平方センチメートル、暴露時間が20秒未満とすることができる。

30

#### 【0105】

この方法を実施するには、ポリマー基材と、無機光化学電子供与体を含む光反応性溶液とを入れることが可能などのような装置を用いてもよい。そのポリマー基材が光反応性溶液で容易にコーティングされるのなら、コーティングされたポリマー基材を直接化学線に暴露させてもよい。

#### 【0106】

通常は高温や高圧を必要としないので、この方法は典型的には環境条件下で簡単に実施することができる。

40

#### 【0107】

ポリマー基材のポリマー表面一部を化学線に対してマスキングまたはブロッキングすると（あるいは、焦点をしぼったビーム、たとえばレーザービームを使用すると）、ポリマー基材の表面の上に、改質された表面と改質されていない表面からなるパターンを形成させることができある。当然のことながら、改質されていない表面は、化学線の暴露をうけていない表面に存在する。

#### 【0108】

2つ以上のポリマー基材の表面（たとえば、ポリマーフィルムの両側）を本発明に従つて改質することもできる。

#### 【0109】

50

化学線に部分的にフィルターをかけて、ポリマー基材の表面の異なった部分に異なった強度の化学線を与えるようにして、表面改質の程度を変化させることも可能である。化学線の暴露時間を変化させても同様の効果を得ることができる。表面改質の程度については、各種公知の表面分析方法を用いて測定することができるが、そのような方法としては、減衰全反射赤外分光光度法（A T R - I R）やX線光電子分光分析法（E S C A）ならびに接触角の測定などがあるが、これらに限定されるわけではない。

#### 【0110】

本発明によって改質されたポリマー基材の表面は、第2の基材に接着させることができると、この第2の基材は有機物であっても無機物であってもよい。そのような接着をさせるためには、第2の基材（たとえば、ポリマーフィルム）をポリマー基材の改質された表面と接触させ、熱（たとえば、高温）および／または圧力をかけるか、望ましくは熱と圧力の両方をかける。好適な熱源の例を挙げれば、加熱炉、加熱ローラー、加熱プレス、赤外線光源、火炎などがあるが、これらに限定されるわけではない。好適な加圧源も公知であり、たとえば、プレス、ニップロールなどが挙げられる。必要とされる熱および圧力は、接着すべき特定の材料によって決まってくるが、それらは容易に決めることができる。

10

#### 【0111】

本発明のまた別な実施態様においては、ポリマー基材と第2の基材が2枚のポリマーフィルムであってもよく、それらを図2に見られるように、互いに合わせて、光反応性溶液の薄膜によって分離させる。図2は集合体100の断面図であって、そこではポリマー基材110とポリマーフィルム120が、光反応性溶液の薄膜130を挟んで密着されている。この光反応性溶液が、ポリマー基材との間で界面140を、そしてポリマーフィルムとの間で界面150を形成している。光反応性溶液130を化学線に暴露して、複合材料物品を形成させる。この複合材料物品は、場合によっては化学線に暴露させたあとで、加圧下で加熱してもよい。

20

#### 【0112】

この方法では、効果的な表面接着を得るためにには、光反応性溶液の薄膜の厚みを、望ましくは10マイクロメートル未満、より望ましくは1マイクロメートル未満とする。

#### 【0113】

場合によっては、2種を超える第2の基材（たとえば、2枚のポリマーフィルム）を、1種を超えるポリマー基材の表面と接触させることもできる（たとえば、3層フィルムサンドイッチ構造）。さらに別な場面としては、2種のポリマー基材を2枚のフルオロポリマーфиルムと接触させてよい。

30

#### 【0114】

場合によっては（たとえば、ポリマー基材の改質と接着を順におこなう方法の場合）、接着に先だって、改質されたポリマー基材の表面を洗浄するのが望ましい。洗浄することによって、光反応性溶液からの成分で、ポリマー基材に直接付着していなくて、測定される接着性を低下させる可能性があるものがすべて除去される。

#### 【0115】

本発明により改質された表面、特に改質されたフルオロポリマー表面を有するポリマー基材は、エレクトロニクス分野におけるマイクロフルイディク素子（たとえば、ラブ・オン・ア・チップ（L a b o n a c h i p）、生物学的活性分子の固定化、導電性表面の形成（たとえば、金属化表面など）、それに静電防止表面などのための用途に使用できる。

40

#### 【0116】

以下で、本発明について例を挙げてさらに説明する。

#### 【実施例】

#### 【0117】

以下の略号を、下記の実施例および表において使用する：

「B O P P」とは、2軸延伸のポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み23マイクロメートル）であって、デラウェア州ウィルミントン（W i l m i n g t o n、D E）の

50

デュポン・テイジン・フィルムズ・ユー・エス・リミテッド・パートナーシップ (D u P o n t Te i j i n F i l m s U . S . L i m i t e d P a r t n e r s h i p) から商品名「マイラー・タイプ・A (M Y L A R T Y P E A ) 」として市販されているものを指している；

「B u 」はn - ブチルを意味する；

「c m 」はセンチメートルを意味する；

「c o n c 」は「濃縮された」ことを意味する；

「E t 」はエチルを意味する；

「E V A 」とは、酸変性されたエチレン - 酢酸ビニルコポリマーであって、デラウェア州ウィルミントン (W i l m i n g t o n , D E ) のイー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E . I . D u P o n t d e N e m o u r s a n d C o . ) から商品名「バイネル (B Y N E L ) 3 1 0 1 」として市販されているものを指していて、以下の実施例においては、バイネル (B Y N E L ) 3 1 0 1 のペレットを加圧して、厚み1 . 3 ~ 1 . 8 ミリメートルのフィルムを形成している；

「g 」はグラムを意味する；

「K H N 」とは、ポリイミドのフィルム（フィルム厚み1 2 マイクロメートル）であって、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E . I . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C o . ) から商品名「カプトン (K A P T O N ) H N 」として市販されているものを指している；

「l b / i n 」はポンド／インチを意味する；

「M e 」はメチルを意味する；

「m L 」はミリリットルを意味する；

「B O P P 」とは、2軸延伸のポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み2 3 マイクロメートル）であって、デラウェア州ウィルミントン (W i l m i n g t o n , D E ) のデュポン・テイジン・フィルムズ・ユー・エス・リミテッド・パートナーシップ (D u P o n t Te i j i n F i l m s U . S . L i m i t e d P a r t n e r s h i p) から商品名「マイラー・タイプ・A (M Y L A R T Y P E A ) 」として市販されているものを指している；

「N / c m 」はニュートン／センチメートルを意味する；

「N M 」は、「測定せず」を意味する；

「N Y L - 1 2 」とは、ビカーソフト化点1 4 0 のナイロン - 1 2 フィルムであって、ニュージャージー州サマセット (S o m e r s e t , N J ) のクレアノバ・インコーポレーテッド (C r e a n o v a , I n c . ) から商品名「ベスタミド (V E S T A M I D ) L 2 1 4 0 」として市販されているものを指しているが、以下の実施例においては、ベスタミド (V E S T A M I D ) L 2 1 4 0 のペレットを加圧して、厚み1 . 3 ~ 1 . 8 ミリメートルのフィルムを形成している；

「部 」は、重量部を指している；

「P e 」はn - ペンチルを意味する；

「P F A 」とは、テトラフルオロエチレンとペルフルオロプロピルビニルエーテルのコポリマーのフィルム（厚み0 . 2 8 ミリメートル）を指しているが、ミネソタ州オークデール (O a k d a l e , M N ) のダイネオン・L L C (D y n e o n , L L C ) から商品名「P F A - 6 5 1 0 N 」として市販されているポリマー分散体を凝集させ、凝集物を乾燥させ、乾燥させた凝集物を微粉碎して粉体とし、その粉体を溶融押し出ししてポリマーフィルムを形成させることによって調製したものである；

「P h 」はフェニルを意味する；

「P T F E 」とは、ポリテトラフルオロエチレンのフィルム（厚み0 . 3 8 ミリメートル）であって、イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー (E . I . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C o . ) から商品名「"テフロン (T E F L O N ) P T F E 」として市販されているものを指している；

「T H V G 」とは、T F E / H F P / V D F のターポリマーのフィルム（厚み0 . 4 8

10

20

30

40

50

ミリメートル)であって、ミネソタ州オークデール(Oakdale, MN)のダイネオン・LLC(Dyneon, LLC)から商品名「THV500G」として市販されているものを指している;

「tore」は、試験サンプルのポリマーフィルムの一つが凝集破壊されたことを意味する;

「wt%」は重量パーセントを意味する;

「- -」は「存在せず」ということを意味する; そして、

「\*」は、無機光化学電子供与体中にカチオン助剤が存在していることを意味している。

### 【0118】

10

特に断らない限り、以下の実施例で使用される原料は、一般的な化学薬品の供給会社、たとえばウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, WI)のアルドリッヂ・ケミカル・カンパニー(Aldrich Chemical Co.)などから、容易に入手することが可能である。

### 【0119】

#### Rf-オニウム1およびRf-オニウム2の調製

Rf-オニウム1(すなわち、塩化ベンジル-[3-(1,1-ジヒドロペルフルオロプロポキシ)プロピル]ジイソブチルホスホニウム)およびRf-オニウム2(すなわち、塩化ベンジルビス[3-(1,1-ジヒドロペルフルオロプロポキシ)プロピル]イソブチルホスホニウム)はそれぞれ、米国特許第5,734,085号(コッジオ(Coggio)ら)の実施例2および3に記載の方法に従って調製した。

20

### 【0120】

#### Rf-オニウム3の調製

Rf-オニウム3(すなわち、 $C_6F_{13}CH_2CH_2P(CH_2CH_2CH_2CH_3)_3^+I^-$ )は、以下のようにして調製した: 25mLのフラスコの中に、8.0gの1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロ-1-ヨードヘキサン(ニューハンプシャー州ウィンダム(Windham)のランカスター・シンセシス・インコーポレーテッド(Lancaster Synthesis, Inc.)から入手)と4.4gのトリブチルホスフィンとを加えた。その反応混合物を窒素下で攪拌しながら65℃に加熱した。しばらくするとその溶液の粘度が上昇るので、その反応混合物を1夜攪拌しておくと、Rf-オニウム3が得られるので、それをさらに精製することなく使用した。

30

### 【0121】

#### Rf-オニウム4の調製

Rf-オニウム4(すなわち、 $C_7F_{15}CONHC_2CH_2NMe_3^+I^-$ )を以下のようにして調製した: フラスコの中に、27.7部の $C_7F_{15}CO_2Me$ と6.7部の3-(ジメチルアミノ)プロピルアミンとを加えた。アミンの添加中に反応が開始した。添加後、その溶液を窒素下、室温で1夜攪拌した。次いでヨウ化メチル(11部)を、混合物を攪拌しながら徐々に添加すると、白色の固形物が生成した。ヨウ化メチルの添加が完了してから、その反応混合物をさらに3時間攪拌しておくと、Rf-オニウム4が生成するので、それをさらに精製することなく使用した。

40

### 【0122】

#### Rf-オニウム5の調製

Rf-オニウム5(すなわち、 $C_4F_9OCF_2CF_2OCF_2CONHC_2CH_2NMe_3^+I^-$ )を以下のようにして調製した: フラスコの中に、30部の $C_4F_9OCF_2CF_2OCF_2CO_2Me$ と6.7部の3-(ジメチルアミノ)プロピルアミンを加えた。アミンの添加中に反応が開始した。添加後、その溶液を窒素下、室温で1夜攪拌した。次いでヨウ化メチル(11部)を、混合物を攪拌しながら徐々に添加すると、白色の固形物が生成した。ヨウ化メチルの添加が完了してから、その反応混合物をさらに3時間攪拌しておくと、Rf-オニウム5が生成するので、それをさらに精製することなく使用した。

### 【0123】

50

ポリマーフィルムを形成させるための一般的な方法：

ポリマーフィルムを調製するには、2枚のP T F E フィルムの間にポリマー粒子を置き、それを200で2~3分間で軟化させる。次いで、その軟化させた材料を、ウォバッシュ油圧プレス(Wabash Hydraulic press)(インディアナ州ウォバッシュ(Wabash、IN)のウォバッシュ・メタル・プロダクツ・カンパニー・インコーポレーテッド・ハイドローリック・ディビジョン(Wabash Metal Products Company, Inc.、Hydraulic Division)製)の2枚の加熱盤の間で5~10秒間加圧し、次いで直ちに冷たいウォバッシュ油圧プレス(Wabash Hydraulic press)に移して、13~15で140~280キロパスカルの圧力をかける。そのコールドプレス中で室温にまで冷却すると、厚みが約1.5ミリメートルのポリマーの円形のフィルムが得られる。大きさが1.3cm×5.1cmの長方形のサンプルを切り出して、接着と接触角の測定に使用する。  
10

#### 【0124】

一般的方法A：

254ナノメートルの照射は透過しない、大きさが約2.5cm×5cmのガラス製顕微鏡用スライドに、評価すべき溶液をフラットコーティングする。第1のポリマーフィルムの小片をそのスライドのコーティングした表面に手で貼り付けて、スプリングクリップを用いて仮止めする。このようにして作った積層サンプルを次いで、コネチカット州ニューヘブン(New Haven、CT)のザ・サザン・ニュー・イングランド・ウルトラバイオレット・インコーポレーテッド(The Southern New England and Ultraviolet, Inc.)から入手可能な、16基の殺菌用ランプ(紫外線照射源は、波長254ナノメートルで最高強度を有する)を備えたレーヨネット(Rayonet)チャンバー・フォトリアクター、R P R - 100型の中央に垂直に、表に示した時間、置いた。照射したサンプルをフォトリアクターから取り出し、スライドから分離する。その照射したポリマーフィルムを洗浄し、前進接触角を測定し、および/または、その照射したフィルムを第2のポリマーフィルム(前述)に温度200、圧力30キロパスカルで2分間かけて加熱積層した。以下の各表において、この方法により調製した加熱積層した(すなわち接着した)ポリマーフィルムについて、照射ポリマーフィルム/第2のポリマーフィルムとして報告している。たとえば、PFA/NYL-12とは、処理したポリマーフィルムがPFAで、第2のポリマーフィルムがNYL-12であることを意味している。  
20  
30

#### 【0125】

一般的方法B：

254ナノメートルの照射は透過しない、大きさが約2.5cm×5cmのガラス製顕微鏡用スライドに、評価すべき溶液をフラットコーティングする。第1のポリマーフィルムの小片をそのスライドのコーティングした表面に手で貼り付けて、スプリングクリップを用いて仮止めする。次いで、このようにして作った積層サンプルを、ニューヨーク州スケネクタディ(Schenectady、NY)のゼネラル・エレクトリック・カンパニー(General Electric Co.)から入手した、15ワットのG15T8殺菌灯6個のフラットバンクの下側2インチ(5センチメートル)の距離のところに、中心間を2インチ(5センチメートル)離して、表に示した時間、置く(波長254ナノメートルの所に最大強度がある紫外線照射源)。照射したサンプルはランプから取り出し、スライドから分離する。その照射したポリマーフィルムを洗浄し、前進接触角を測定し、および/またはその照射したフィルムを第2のポリマーフィルム(前述)に温度200、圧力30キロパスカルで2分間かけて加熱積層した。以下の各表において、この方法により調製した加熱積層した(すなわち接着した)ポリマーフィルムについて、照射ポリマーフィルム/第2のポリマーフィルムとして報告している。たとえば、PFA/NYL-12とは、処理したポリマーフィルムがPFAで、第2のポリマーフィルムがNYL-12であることを意味している。  
40  
50

#### 【0126】

### 試験方法

試験する表面を蒸留水とメタノールで洗浄し、完全に乾燥させてから、前進接触角を、マサチューセッツ州ビルリカ (Billerica, MA) のAST・プロダクツ・インコーゴレーテッド (AST Products, Inc.) 製のVCA 2500XE ビデオ・コンタクト・アングル (Video Contact Angle) 測定システムを使用して測定した。

#### 【0127】

接着力はASTM D-1876 (T剥離試験) に従って測定した。その試験装置には、ミネソタ州イーデン・プレーリー (Eden Prairie, MN) のMTS・システムズ・コーゴレーション (MTS Systems Corp.) から入手可能なサインテック (Sintech) 20引張試験機を用い、クロスヘッド速度を10.2 cm / 分とした。剥離強度は、剥離試験の間に測定した平均荷重として計算した。10

#### 【0128】

比較例A～L

比較例A～Lは、上記の一般的方法Aの記載に従って得たものであり、表1に示したような試験を行った。

#### 【0129】

【表1】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	UV暴露 (分)	FEP フィルム上 での前進 接觸角 (度)	接着力 1lb/in (N/cm)	接着させた ポリマーフィルム
比較例A	--	--	0	110	0 (0)	FEP / NYL-12
比較例B	--	--	10	110	0 (0)	FEP / NYL-12
比較例C	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	10	78	3.5 (6.2)	FEP / NYL-12
比較例D	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	10	72	6.0 (11)	FEP / NYL-12
比較例E	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	10	62	4.5 (7.8)	FEP / NYL-12
比較例F	KSCN (0.2 g)	MeCN (1.6 g)	10	102	2.6 (4.6)	FEP / NYL-12
比較例G	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	10	81	3.0 (5.3)	FEP / NYL-12
比較例H	Na <sub>3</sub> P <sub>0</sub> <sub>3</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	10	62	2.5 (4.4)	FEP / NYL-12
比較例 I	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g), Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	10	66	3.2 (5.7)	FEP / NYL-12
比較例 J	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	MeOH (2.0 g)	5	95	0.94 (1.7)	FEP / NYL-12
比較例 K	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	MeOH (1.0 g), H <sub>2</sub> O (1.0 g)	5	NM	3.0 (5.3)	FEP / NYL-12
比較例 L	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	MeOH (1.0 g), H <sub>2</sub> O (1.0 g)	5	NM	0.5 (0.9)	FEP / EVA

## 【0130】

実施例1～25および比較例M

実施例1～25および比較例Mは、上記の一般的方法Aの記載に従って得たものであり、表2に示したような試験を行った。ポリマー表面における各種原子の相対存在量は、ESCAにより、入射角15度で測定した。表2から、FEPポリマーフィルムの表面は、無機光化学電子供与体の存在下で照射されることによって、化学的に改質されていること

が判る。表2からはさらに、カチオン助剤を使用すれば照射の効果を高めるのに役立つことも判る。

【0131】

【表2】

表2

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオン助剤	UV暴露 (分)	FEP フィルム 上の前 進接触角 (度)	表面組成(原子パーセント)					
						F	C	O	S	N	P
比較例M	—	—	—	0	110	67	33	0	0	0	0
1	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	MeOH (2.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	4	88	NM	NM	NM	NM	NM	NM
2	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	75	43	49	3.9	1.8	<1.0	0
3	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	4	66	9.2	74	1.3	2.9	0	0
4	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g), NH <sub>4</sub> OH (conc., 0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	70	41	49	5.0	2.6	1.3	1.4
5	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g), NH <sub>4</sub> OH (conc., 0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	4	62	23	58	8.7	5.2	1.5	3.0
6	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-hexyl)4NCI (0.1 g)	1	73	38-39	51	5.7	1.9-2.4	2.4-3.0	0
7	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-hexyl)4NCI (0.1 g)	5	67	11-18	67	8-9	4.7-8.9	2.4-2.9	0
8	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCI (0.1 g)	1	69	37	50-51	4.6-5.9	5.2	2.0	0
9	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCI (0.1 g)	5	63	5-8	68	10	11-13	2.4-4.0	0
10	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCI (0.1 g)	1	93	48	47	4.5	0	0	0
11	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCI (0.1 g)	5	63	30	55	8.4	4.2	1.9	0
12	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCI (0.1 g)	1	82	56	39	2.8	1.4	0	0
13	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCI (0.1 g)	5	65	28	58	7.9	4.4	0	1.2
14	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	75	37-42	49-55	5.0	2.7	0	0

【表3】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオン助剤	UV暴露 (分)	FE P フィルム 上で前 進接触角 (度)	表面組成(原子パーセント)				
						F	C	O	S	N
15	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	61	10~17	60~65	10	7.2~10	0
16	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	80	NM	NM	NM	NM	NM
17	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	61	NM	NM	NM	NM	NM
18	Na <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	1	76	51	43	3	2.1	0
19	Na <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	5	71	15	71	9	5	0
20	Na <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	78	51	42	3	1.6	0
21	Na <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	62	20	59	9	8.1	0
22	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), MeOH (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> Ni (0.1 g)	10	NM	39	49	53	3.8	1.2
23	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (2.0 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	NM	27	54	8.8	2.1	0
24	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	77	36	52	7	3	0
25	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	70	17	60	10	8	0.8
										4.0

## 【0132】

実施例26～83ならびに比較例NおよびO

実施例26～83ならびに比較例NおよびOは、上記の一般的方法Aの記載に従って得たものであり、表3に示したような試験を行った。表3は、本発明の方法を実施する際に使用可能な、各種の原料および成分の組合せを例示したものである。

## 【0133】

【表4】

表3

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオニン助剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させた ポリマー/フィルム
比較例N	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	—	10	3.5 (6.2)	FEP / NYL-12
比較例O	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	—	10	6.0 (11)	FEP / NYL-12
26	KSCN (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), MeOH (1.5 g)	Bu <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	10	7 (12)	FEP / EVA
27	KSCN (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.7 g), MeOH (1.7 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	7 (12)	FEP / EVA
28	KSCN (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), MeOH (1.5 g)	Bu <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	10	12 (21)	FEP / NYL-12
29	KSCN (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.7 g), MeOH (1.7 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	17 (30), tore	FEP / NYL-12
30	Bu <sub>4</sub> NSCN (0.2 g)	MeCN (1.6 g)	*	10	0.5 (0.9)	FEP / NYL-12
31	KseCN (0.2 g)	MeOH (2.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	7.2 (12)	FEP / EVA
32	KseCN (0.2 g)	MeOH (2.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	2 (4)	FEP / NYL-12
33	Na <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	5 (9)	FEP / NYL-12
34	Na <sub>2</sub> CS <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	0.5	4.5 (8.0)	FEP / NYL-12
35	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	10 (18)	FEP / NYL-12
36	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	0.5	7 (12)	FEP / NYL-12
37	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> NOH (0.1 g)	1	3 (5)	FEP / NYL-12
38	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	1	2.5 (4.4)	FEP / NYL-12
39	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	1	15 (27)	FEP / NYL-12
40	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-ヘキシル) <sub>4</sub> NBr (0.1g)	1	6 (11)	FEP / NYL-12
41	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-ヘプチル) <sub>4</sub> NCl (0.1g)	1	6 (11)	FEP / NYL-12
42	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g), Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup> (0.1 g) MeOH (1.0 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.0 g)	*	10	6 (11)	FEP / EVA

【表5】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオン助剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させた ポリマー/フィルム
43	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g), Bu <sub>4</sub> NI (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	*	5	1.4 (2.5)	FEP / EVA
44	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g), Bu <sub>4</sub> NI (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.0 g)	*	10	6.5 (12)	FEP / NYL-12
45	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g), Bu <sub>4</sub> NI (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	*	5	12 (21)	FEP / NYL-12
46	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g), Bu <sub>4</sub> NI (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	*	1	7 (12)	FEP / NYL-12
47	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.8 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	0.5	9 (16)	FEP / NYL-12
48	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	5 (9)	FEP / EVA
49	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), MeOH (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	4.5 (8.0)	FEP / EVA
50	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	14.4 (25.5), tore	FEP / EVA
51	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	3-メトキシプロパンオール(1.0g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	6.0 (11)	FEP / EVA
52	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	6.0 (11), tore	FEP / EVA
53	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Et <sub>4</sub> NBr (0.1 g)	10	2.0 (3.5)	FEP / EVA

【表6】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオン助剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in (N/cm)	接着させた ポリマー/フィルム
54	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.5 g), MeOH (1.5 g)	Bu <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	10	1.0 (1.8)	FEP / EVA
55	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), MeOH (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	18.4 (32.6), tore	FEP / NYL-12
56	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), 3-メトキシプロパンノール(1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	14 (25), tore	FEP / NYL-12
57	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), 3-メトキシプロパンノール(1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	8.0 (14)	FEP / NYL-12
58	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	13 (23), tore	FEP / NYL-12
59	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	10 (18), tore	FEP / NYL-12
60	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.5 g), MeOH (1.5 g)	Bu <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	10	5.0 (8.9)	FEP / NYL-12
61	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	10	10 (18), tore	FEP / NYL-12
62	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	2	9 (16)	FEP / NYL-12
63	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g), Bu <sub>4</sub> NI (0.03 g)	H <sub>2</sub> O (1.5 g), MeOH (1.5 g)	*	10	7.0 (12)	FEP / EVA
64	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g), Bu <sub>4</sub> NI (0.03 g)	H <sub>2</sub> O (1.5 g), MeOH (1.5 g)	*	10	12.7 (22.5), tore	FEP / NYL-12
65	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g), Bu <sub>4</sub> NI (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.5 g), MeOH (1.5 g)	*	10	7.5 (13)	FEP / EVA
66	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g), Bu <sub>4</sub> NI (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.5 g), MeOH (1.5 g)	*	10	11.2 (19.8), tore	FEP / NYL-12

【表7】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオン助剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in (N/cm)	接着させた ポリマー・フィルム
67	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	1	11 (19)	FEP / NYL-12
68	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	8 (14)	FEP / NYL-12
69	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	(Ph)PBr (0.1 g)	2	7 (12)	FEP / NYL-12
70	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-ヘキシル) <sub>4</sub> NBr (0.1 g)	1	9 (16)	FEP / NYL-12
71	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> NOH (conc., 0.1 g)	1	7 (12)	FEP / NYL-12
72	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-ヘプチル) <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	1	7 (12)	FEP / NYL-12
73	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-オクチル) <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	1	8 (14)	FEP / NYL-12
74	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-ノニル)(Me) <sub>3</sub> NCl (0.1 g)	1	10 (18)	FEP / NYL-12
75	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-ドデシル)(Me) <sub>3</sub> NCl (0.1 g)	1	6 (11)	FEP / NYL-12
76	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	(n-ヘキサデシル)(Me) <sub>3</sub> NCl (0.1 g)	1	1.5 (2.7)	FEP / NYL-12
77	Na <sub>2</sub> Se (0.2 g)	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (2.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	2	3 (5)	FEP / NYL-12
78	Na <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	1	8 (14)	FEP / NYL-12
79	Na <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	0.5	6 (11)	FEP / NYL-12
80	Na <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	2	11 (19)	FEP / NYL-12
81	Na <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	0.5	6 (11)	FEP / NYL-12

【表8】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオノン助剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in (N/cm)	接着させた ポリマー/フィルム
82	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	0.1 (.2)	FEP / NYL-12
83	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	5	2.2 (3.9)	FEP / NYL-12

10

20

30

40

## 【0134】

実施例84～95および比較例P～S

実施例84～95および比較例P～Sは、上記の一般的方法Aの記載に従って得たものであり、表4に示したような試験を行った。これらは、本発明を実施する際に各種の増感剤を使用した場合の結果を表している。表4の結果から、増感剤を使用した際の性能が優れていることがわかる。

50

【0135】

【表9】

表4

実施例	無機光化学 電子供与体 (*)	溶媒	増感剤	UV暴露 (分)	接着力 1b/in (N/cm)	接着させた ポリマーフィルム
比較例P	KSCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	—	10	0.1	FEP / NYL-12
比較例Q	KSCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	アニソール(0.1g)	10	4.0 (7.1)	FEP / NYL-12
比較例R	KSCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	KB-1 (0.1 g)	10	10 (18)	FEP / NYL-12
比較例S	KSCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	ジフェニルスルフィド(0.1g)	10	3.5 (6.2)	FEP / NYL-12
84	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	—	10	0.1	FEP / EVA
85	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	アニソール(0.05g)	10	7.0 (12)	FEP / NYL-12
86	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	アニソール(0.05g)	10	5.5 (9.7)	FEP / EVA
87	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	ジフェニルスルフィド(0.05g)	10	2.0 (3.5)	FEP / NYL-12
88	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	KB-1 (0.06 g)	10	6.0 (11)	FEP / NYL-12
89	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	KB-1 (0.06 g)	10	5.0 (8.9)	FEP / EVA
90	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	4,4'-ビフェノール(0.06g)	10	11.6 (20.6), tore	FEP / NYL-12
91	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	4,4'-ビフェノール(0.06g)	10	1.0 (1.8)	FEP / EVA
92	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	ジフェニルエーテル(0.1g)	10	5.0 (8.9), tore	FEP / NYL-12
93	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	ジフェニルエーテル(0.1g)	10	2.0 (3.5)	FEP / EVA
94	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	スチレン(0.1g)	10	3.5 (6.2), tore	FEP / NYL-12
95	Bu <sub>4</sub> N SCN (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	スチレン(0.1g)	10	3.0 (5.3)	FEP / EVA

【0136】

実施例 96 ~ 101

実施例 96 ~ 101 は、上記の一般的方法 A の記載に従って得たものであり、表 5 に示したような試験を行った。これらは、本発明を実施する際に各種の窒素含有電子供与体を使用した場合の結果を表している。

10

20

30

40

50

【0137】

【表10】

表5

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオン助剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させた ポリマー/フィルム
96	NH <sub>4</sub> OH (conc., 0.2 g)	H <sub>2</sub> O (0.5 g), MeOH (1.0 g)	(Ph)4PCl (0.1 g)	10	6.5 (12)	FEP / NYL-12
97	NH <sub>4</sub> OH (conc., 0.2 g)	H <sub>2</sub> O (0.5 g), MeOH (1.0 g)	(Ph)4PCl (0.1 g)	10	3.0 (5.3)	FEP / EVA
98	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (0.5 g), MeOH (1.0 g)	(Ph)4PCl (0.1 g)	10	10 (18), tore	FEP / NYL-12
99	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (0.5 g), MeOH (1.0 g)	(Ph)4PCl (0.1 g)	10	4.5 (8.0)	FEP / EVA
100	NaN <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (0.5 g), MeOH (1.0 g)	(Ph)4PCl (0.1 g)	10	10 (18)	FEP / NYL-12
101	NaN <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (0.5 g), MeOH (1.0 g)	(Ph)4PCl (0.1 g)	10	8 (14)	FEP / EVA

【0138】

実施例102～125および比較例T

実施例102～125および比較例Tは、上記の一般的方法Aの記載に従って得たものであり、表6および7に示したような試験を行った。表7に挙げた実施例では、一般的方法AにおけるFEPフィルムをTHVGフィルムに置き換えた。表7は、本発明を実施す

10

20

30

40

50

る際に有用な光反応性溶液への各種添加剤の例を示している。

【0139】

【表11】

表6

実施例	無機光化学 電子供与体	溶媒	カチオン助剤	添加剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させたポリ マーフィルム
102	Bu <sub>4</sub> NSCN (0.1 g)	MeCN (2.0 g)	*	ビス(トリメチルシリルオキシ) -シクロブテン (0. 1 g)	10	3.6 (6.4)	FEP / NYL-12
103	Bu <sub>4</sub> NSCN (0.1 g)	MeCN (2.0 g)	*	ビス(トリメチルシリルオキシ) -シクロブテン (0. 1 g)	10	7.5 (13)	FEP / EVA
104	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	3-アミノプロピルシラン (0. 1 g)	5	11 (19)	FEP / NYL-12
105	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	3-アミノプロピルシラン (0. 1 g)	5	8.0 (14)	FEP / EVA
106	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	2-アミノプロピオニ酸 (0. 1 g)	5	8 (14)	FEP / NYL-12
107	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	2-アミノプロピオニ酸 (0. 1 g)	5	0.3 (0.5)	FEP / EVA
108	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	エチレンジアミン (0. 1 g)	2	6 (11)	FEP / NYL-12
109	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	エチレンジアミン (0. 1 g)	2	4.0 (7.1)	FEP / EVA
110	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	ヒドロキノン (0. 1 g)	2	6 (11)	FEP / NYL-12
111	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	ヒドロキノン (0. 1 g)	2	0.2 (0.4)	FEP / EVA
112	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	ヘキサフルオロピスフェノールA (0. 03 g)	5	12 (21)	FEP / NYL-12
113	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.0 g), MeOH (1.2 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0. 1 g)	ヘキサフルオロピスフェノールA (0. 03 g)	5	0.2 (0.4)	FEP / EVA

【表 1-2】

実施例	無機光化学 電子供与体	溶媒	カチオン助剤	添加剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させたポリ マーフィルム
114	Na <sub>2</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	3-アミノプロピルシリラン (0.1 g)	1	8 (14)	FEP / NYL-12
115	Na <sub>3</sub> Po <sub>3</sub> S (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	3-アミノプロピルシリラン (0.1 g)	2	3.5 (6.2)	PFA / NYL-12
116	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	--	2	6.5 (12)	PFA / NYL-12
117	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	--	1	10 (18), tore	FEP / NYL-12
118	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	--	0.25	6 (11)	FEP / NYL-12
119	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	ナフタレンスルホン酸カリウム	0.25	7 (12)	FEP / NYL-12
120	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	--	0.25	9 (12)	FEP / NYL-12
121	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	KOH (0.05 g)	1	10 (18)	FEP / NYL-12

【0140】

【表 1 3】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオン助剤	添加剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させた ポリマーフィルム
比較例 T	—	—	—	—	—	0 (0)	NYL-12
122	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	—	0.5	15 (27), tore	THVG / NYL-12
123	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	KOH (0.05 g)	1	15 (27), tore	THVG / NYL-12
124	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g), Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	—	2	16 (28), tore	THVG / NYL-12
125	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	KOH (0.1 g)	2	15 (27), tore	THVG / NYL-12

## 【0 1 4 1】

比較例 U ~ Y

比較例 U ~ Y は、一般的方法 A に従って実施し、結果を表 8 に示した。比較例 U ~ Y から、実施例 8 5 ~ 9 5 において使用した増感剤は、それらの実施例の条件下においては、FEP フィルムの表面の性質に顕著な影響を与えていないことがわかる。

## 【0 1 4 2】

10

20

30

40

50

【表14】

表8

実施例	無機光化学 電子供与体	溶媒	増感剤	UV暴露 (分)	FEP フィルム上 での前進 接触角 (度)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させた ポリマー/フィルム
比較例I	なし	MeCN (2.0 g)	なし	10	108	0 (0)	FEP / NYL-12
比較例V	なし	MeCN (2.0 g)	アニソール(0.1g)	10	108	0 (0)	FEP / NYL-12
比較例W	なし	MeCN (2.0 g)	ジフェニルスルフィド(0.1g)	10	108	0 (0)	FEP / NYL-12
比較例X	なし	MeCN (2.0 g)	ジフェニルエーテル(0.1g)	10	107	0 (0)	FEP / NYL-12
比較例Y	なし	MeCN (2.0 g)	KB-1 (0.06 g)	10	107	0 (0)	FEP / NYL-12

## 【0143】

実施例126～133および比較例Z～AB

実施例126～133および比較例Z～ABは、上記の一般的方法Bの記載に従って実施し、結果を表9に示した。これらの実施例から、アニオン性フッ素化界面活性剤は、本発明を実施する際に使用すると、効果がないか有害にさえなりうるのに対し、フッ素化力チオノン助剤は有効に働いていることがわかる。

10

20

30

40

50

【0144】  
【表15】

表9

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	添加剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させた ポリマー/フィルム
比較例Z	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CO <sub>2</sub> H (0.000125 g)	40	0 (0)	FEP / NYL-12
比較例AA	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> CO <sub>2</sub> H (0.0009 g)	35	2.0 (3.5)	FEP / FEP
比較例AB	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CO <sub>2</sub> H (0.0015 g)	35	2.5 (4.4)	FEP / FEP
126	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	3	10 (18), tore	FEP / NYL-12
127	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g)	MeCN (2.0 g)	Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g), C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CO <sub>2</sub> H (0.0002 g)	3	6 (11)	FEP / NYL-12
128	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g); Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (0.1 g); Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	3	10 (18)	FEP / NYL-12
129	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g); Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (0.1 g); Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g); Rf-オニウム(0.01g)	3	7 (12)	FEP / NYL-12
130	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g); Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (0.1 g); Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g); Rf-オニウム(0.01g)	3	10 (18)	FEP / NYL-12
131	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g); Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (0.1 g); Rf-オニウム(0.01g,*)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (0.1 g); Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g);	3	12 (1.8)	FEP / NYL-12
132	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.1 g); Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (0.1 g); Rf-オニウム(0.01g,*)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (0.1 g); Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	3	3 (5)	FEP / NYL-12

【表 1 6】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	添加剤	UV暴露 (分)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させた ポリマー/フィルム
133	Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O (0.1 g) ; Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g) ; Rf-オニウム5 (0.08 g, *)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> (0.1 g) ; Bu <sub>4</sub> PBr (0.1 g)	3	5.8 (10.3)	FEP / NYL-12

10

20

30

40

## 【 0 1 4 5 】

## 実施例 134

この実施例では、本発明により改質されたポリマー基材を無電解メッキすることが可能であることを示す。5重量%のNa<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O、5重量%のNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および5重量%の臭化テトラブチルホスホニウムを含む水溶液と接触させたFEPフィルム（厚み0.46ミリメートル）を、一般的方法Aにより5分間照射した。PdCl<sub>2</sub>の0.1重量%

50

水溶液中に1分間それを浸漬させて処理した表面を活性化させてからフィルムを乾燥させ、次いで、0.1MのNaBH<sub>4</sub>水溶液に1分間浸漬させた。NaBH<sub>4</sub>溶液からフィルムを取りだしてから、その活性化されたフィルム表面に、ニッケルの無電解メッキをおこなったが、それにはフィルムを、4.36gのNiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、2.12gのNaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、25.4gの50パーセントグルコン酸水溶液、5mLのNH<sub>4</sub>OH(c onc)、および2gのNaOHを含む水溶液100mLの中に10分間浸漬させた。

【0146】

実施例135～137ならびに比較例ACおよびAD

実施例135～137および比較例ACおよびADを、一般的方法Bに従って実施し、結果を表10に示した。これらの実施例では、ポリイミドおよびポリエステルフィルムの本発明による表面改質を示した。

【0147】

【表17】

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオニン助剤	UV暴露 (分)	KHN フィルム 上の前進接角 (度)	BOPPフィルム上 での前進接角 (度)
比較例A C	--	--	--	0	73	109
比較例A D	--	--	--	10	70	109
135	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g); K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	5	42	NM
136	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g); K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Pe <sub>4</sub> NCl (0.1 g)	10	30	NM
137	Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O (0.2 g); Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 g)	H <sub>2</sub> O (1.6 g)	Bu <sub>4</sub> NBr (0.1 g)	10	NM	55

## 【0148】

実施例138および139

実施例138および139を一般的方法Aに従って実施し、結果を表11に示したが、ただし殺菌灯に代えて、365ナノメートルに最大スペクトル強度を有する紫外蛍光電球(ニュー・イングランド・ウルトラバイオレット(New England Ultra violet)から入手)を使用した。これらの実施例では、本発明を実施する場合、3

10

20

30

40

50

65ナノメートルの照射でも効果はあるが、254ナノメートルの照射ほど効果的ではない、ということを示している。

【0149】

【表18】

表1-1

実施例	無機光化学電子供与体	溶媒	カチオン助剤	増感剤	UV暴露 (365ナノ メートル) (分)	FEP フィルム 上で 前進接触角 (度)	接着力 lb/in(N/cm)	接着させたポリ マーフィルム
138	Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O (0.2g)	MeOH (1.0 g); H <sub>2</sub> O (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> NBr (0.1 g)	KB-1 (0.03 g)	60	78	0.2 (0.4)	FEP / FEP
139	Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O (0.2 g); K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (0.1 g)	MeOH (1.0 g); H <sub>2</sub> O (1.0 g)	Bu <sub>4</sub> NBr (0.1 g)	Ph <sub>4</sub> NCI (0.1 g)	60	85	0.1 (0.2)	FEP / FEP

【0150】

本発明の範囲および精神を逸脱することなく、本発明に各種の修正および変更を加えることが可能であるのは、当業者には明らかであろう。したがって、本発明は、上に述べて

きたような説明のための実施態様によって不当に限定されるべきではなく、特許請求項の記述およびその等価物による限定を受けるべきであることは、理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0151】

【図1】本発明の1つの実施態様に従って製造した複合材料物品の断面図である。

【図2】本発明の1つの実施態様の実施において使用される集合体の断面図である。

【図1】

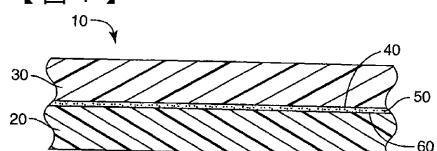


FIG. 1

【図2】

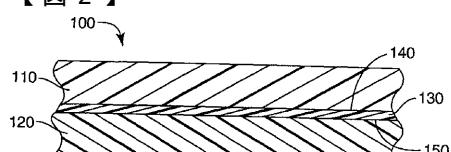


FIG. 2

---

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ジン , ナイyan

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

(72)発明者 ティアーズ , ジョージ ブイ . ディー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133 - 3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボック  
ス 33427

審査官 芦原 ゆりか

(56)参考文献 特開平08 - 012783 (JP, A)

特開平07 - 118421 (JP, A)

特開平06 - 329818 (JP, A)

特開平07 - 207049 (JP, A)

特表平05 - 505837 (JP, A)

米国特許第05075427 (US, A)

米国特許第03376278 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08J 7/00-02, 12-18

B32B