

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2005-526641
(P2005-526641A)**

(43) 公表日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.C1.⁷**B32B 27/30**

F 1

B 32 B 27/30

D

テーマコード(参考)

4 F 1 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-585964 (P2003-585964)
(86) (22) 出願日	平成15年3月13日 (2003.3.13)
(85) 翻訳文提出日	平成16年10月15日 (2004.10.15)
(86) 國際出願番号	PCT/US2003/007764
(87) 國際公開番号	W02003/089231
(87) 國際公開日	平成15年10月30日 (2003.10.30)
(31) 優先権主張番号	10/126,125
(32) 優先日	平成14年4月18日 (2002.4.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	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、ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター
(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(74) 代理人	100093676 弁理士 小林 純子
(74) 代理人	100120134 弁理士 大森 規雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロポリマー一ペルフルオロポリマー積層体

(57) 【要約】

実質的に中実の過ハロゲン化ポリマーから本質的になる第1の層と、実質的に中実の部分フッ素化ポリマーから本質的になる第2の層と、前記第1の層の組成を有する第1の材料と前記第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になる、前記第1の層と前記第2の層との間の接合界面とを含む物品。過ハロゲン化ポリマーを含む第1の層と、部分フッ素化ポリマーを含む第2の層と、前記第1の層の組成を有する第1の材料と、前記第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になる、前記第1の層と前記第2の層との間の接合界面とを含むシートも提供される。これらの層は補助剤を含んでもよい。燃料ホースおよび太陽電池用フィルムなどの種々の物品、ならびに多層フルオロポリマー・センブリーを製造するための種々の方法も提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実質的に中実の過ハロゲン化された、任意に過フッ素化されたポリマーと任意に 1 種類以上の補助剤とから本質的になる第 1 の層と、

実質的に中実の部分フッ素化ポリマーと任意に 1 種類以上の補助剤とから本質的になる第 2 の層と、

前記第 1 の層の組成を有する第 1 の材料と前記第 2 の層の組成を有する第 2 の材料とから本質的になる、前記第 1 の層と前記第 2 の層との間の接合界面と、
を含む物品。

【請求項 2】

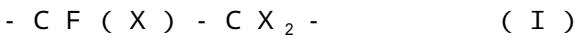
前記第 1 および第 2 の層の層間接着レベルが少なくとも約 1 ニュートン / センチメートル (N / cm)、少なくとも約 2 N / cm、および少なくとも約 5 N / cm である、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 3】

前記過ハロゲン化ポリマーが、前記第 2 の層と接合した第 1 の表面を有し、前記第 1 の表面の表面エネルギーが約 25 mJ / m² 未満である、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 4】

前記過ハロゲン化ポリマーが、式 I :



(式中、各 X は独立して、ハロゲン原子、あるいは過ハロゲン化 C₁ ~ C₈ アルキル基、R' f または O (R' f O)_a R' f であり、各 R' f は独立して、C₁ ~ C₈ ペルフルオロアルキル基であり、a は 0 ~ 10 である) の共重合単位を含む、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 5】

少なくとも 1 種類の過ハロゲン化ポリマーが、少なくとも 40、少なくとも 80、および少なくとも 95 から選択される重量 % 値の式 I の共重合単位を含む請求項 1 に記載の物品。

【請求項 6】

前記過ハロゲン化ポリマーが、式 II :

【化 1】



30

(式中、各 Y は独立して、結合、O、または CF₂ であり、各 Z は独立して、F または R' f であり、各 R' f は独立して、C₁ ~ C₁₀ ペルフルオロアルキル基であり、n は 0 ~ 3 である) による共重合単位を有する過フッ素化ポリマーを含む、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 7】

前記過ハロゲン化ポリマーが、式 - CF₂ - CF(X') - (式中、各 X' は独立して、C₁、Br、R' f、O (R' f O)_a R' f であり、各 R' f は独立して C₁ ~ C₁₀ ペルフルオロアルキル基であり、a は 0 ~ 10 である) による共重合単位、または式 II :

40

【化2】



(式中、各Yは独立して、結合、O、またはCF₂であり、各Zは独立して、FまたはR_fであり、各R_fは独立して、C₁～C₁₀ペルフルオロアルキル基であり、nは0～3である)による単位を含む、請求項1に記載の物品。 10

【請求項8】

前記過ハロゲン化ポリマーが、式-CF₂-O-Y-CF₂-による共重合単位を含み、式中、Yは結合またはCF₂である、請求項6に記載の物品。

【請求項9】

前記過ハロゲン化ポリマーが、テトラフルオロエチレン(TFE)と、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、および式III:
 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{R}_f\text{O})_a\text{R}_f$ (III)
(式中、各R_fは独立して、直鎖または分岐のC₁～C₆ペルフルオロアルキル基であり、aは0または1～20の整数である)の過フッ素化ビニルエーテルの少なくとも1種類とのコポリマーを含む、請求項1に記載の物品。 20

【請求項10】

前記過ハロゲン化ポリマーが、FEP、PFA、PCTFE、TFM、MFA、ペルフルオロエラストマー、およびテフロンAFから選択されるポリマーを含む、請求項1に記載の物品。

【請求項11】

前記第2の層が式IV:



(式中、各X'は独立して、水素、ハロゲン原子、C₁～C₁₀アルキル基、R'_f、またはO(R'_fO)_aR'_fであり、各R'_fは独立して、C₁～C₁₀フルオロアルキル基であり、aは0～10である)の共重合単位を有する部分フッ素化ポリマーを含む、請求項1に記載の物品。 30

【請求項12】

前記第2の層が、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ素化アルコキシビニルエーテル、フッ素化アルキルビニルエーテル、およびその組み合わせを含む、請求項1に記載の物品。

【請求項13】

前記第2の層が、フッ化ビニルおよび/またはフッ化ビニリデンの共重合単位とともに、ビニルエーテル、HFP、および/またはTFEの共重合単位を含む、請求項1に記載の物品。 40

【請求項14】

前記第2の層が、VDF、HFP、およびTFE、および任意にフッ素化ビニルエーテルの共重合単位を含む、請求項1に記載の物品。

【請求項15】

第3の層、および任意に第4の層をさらに含み、前記第3の層は前記第1または第2の層と接合し、任意に1つ以上の層が導電性補助剤を含む、請求項1に記載の物品。

【請求項16】

前記第3の層および/または第4の層が、過ハロゲン化ポリマー、ペルフルオロポリマー、部分フッ素化ポリマー、および非フッ素化ポリマー、ならびにその組み合わせから選択されるポリマーを含む、請求項15に記載の物品。 50

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の物品を含むフィルムを含み、任意に非フッ素化ポリマーを含んでもよい別の層をさらに含む太陽電池。

【請求項 18】

前記非フッ素化ポリマーが、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィンから選択される、請求項 17 に記載のフィルム。

【請求項 19】

過ハロゲン化ポリマーと任意に 1 種類以上の補助剤とを含む第 1 の層と、部分フッ素化ポリマーと任意に 1 種類以上の補助剤とを含む第 2 の層と、

前記第 1 の層の組成を有する第 1 の材料と、前記第 2 の層の組成を有する第 2 の材料とから本質的になる、前記第 1 の層と前記第 2 の層との間の接合界面と、
10 を含むシート。

【請求項 20】

前記過ハロゲン化ポリマーが、T F E、H F P、C T F E、および任意に過フッ素化ビニルエーテルの共重合単位から誘導される、請求項 19 に記載のシート。

【請求項 21】

前記部分フッ素化ポリマーが、フッ化ビニル、V D F、T F E、H F P、C T F E、フッ素化アルコキシビニルエーテル、およびフッ素化アルキルビニルエーテルの 1 種類以上の共重合単位から誘導される、請求項 19 に記載のシート。

【請求項 22】

前記第 1 の層および / または第 2 の層が熱可塑性ポリマーである、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の物品を含む燃料ホース。

【請求項 24】

外層をさらに含み、前記外層が任意に非フッ素化ポリマーを含む、請求項 23 に記載の燃料ホース。

【請求項 25】

前記物品の前記第 1 の層と接合した、部分フッ素化熱可塑性ポリマーを含む中間層と、前記物品の前記第 2 の層と接合した内層と、

をさらに含み、前記内層は任意に部分フッ素化エラストマーを含み、1 つ以上の層は導電性材料を含む、請求項 24 に記載の燃料ホース。

【請求項 26】

前記外層が、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリ尿素、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、アクリロニトリルブタジエン、ブタジエンゴム、塩素化およびクロロスルホン化ポリエチレン、クロロブレン、E P M、E P D M、P E - E P D M、P P - E P D M、E V O H、エピクロリヒドリン、イソブチレンイソブレン、イソブレン、ポリスルフィド、シリコーン、N B R / P V C、スチレンブタジエン、および酢酸ビニルエチレン、ならびにその組み合わせから選択される材料を含む、請求項 25 に記載の燃料ホース。

【請求項 27】

層状物品の製造方法であって、

a) 請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の第 1 の層および第 2 の層を提供するステップと、

b) 前記層を接合させるのに十分な時間、少なくとも 1 つの層をその軟化点または融点よりも高温まで加熱するステップと、

c) 任意に前記第 1 の層を前記第 2 の層に押し付けるステップとを含み、

前記第 1 の層と前記第 2 の層との間の接合界面は、前記第 1 の層の組成を有する第 1 の材料と前記第 2 の層の組成を有する第 2 の材料とから本質的になる方法。

【請求項 28】

10

20

30

40

50

2層サブアセンブリーの製造を含む層状物品の製造方法であって、

a) 請求項 1 に記載の第 1 の層を押し出すステップと、

b) 請求項 1 に記載の第 2 の層を押し出して、前記第 1 の層の表面と接触させるステップとから本質的になり、

前記第 1 の層と前記第 2 の層との間の接合界面は、前記第 1 の層の組成を有する第 1 の材料と前記第 2 の層の組成を有する第 2 の材料とから本質的になり、

任意に、少なくとも 1 つの層がその融点または軟化点よりも高温で、前記第 1 の層および前記第 2 の層が接合され、

任意に、1 つ以上の層が導電性材料をさらに含む方法。

【請求項 29】

前記第 1 の層および前記第 2 の層が、管の形状に押し出され、任意に前記第 1 の層が内層となる、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

中間層の表面上に外層を押し出すステップをさらに含み、前記外層が任意に非フッ素化ポリマーを含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 31】

部分フッ素化ポリマーを含む中間層を、過ハロゲン化ポリマーを含む前記層の上に押し出すステップと、前記中間層の表面上に外層を押し出すステップとをさらに含み、前記外層が任意に非フッ素化ポリマーを含む、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 32】

前記押出ステップが同時押出により実施される、請求項 28 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、層状シート、燃料または化学物質を移送するためのホースなどに有用なペルフルオロポリマー - フルオロポリマーアセンブリーに関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素樹脂は、耐薬品性および低燃料透過などのそれらの有する性質のために使用される。燃料ホースなどの自動車用途では、蒸発性排出物を最小限にし、より厳しい環境基準に適合するため、燃料透過をより低くすることが求められている。ペルフルオロポリマーは、このような用途において十分低い透過性を付与するために必要とされてきている。しかし、ペルフルオロポリマーは高価であるため、薄い層が求められており、複合材料に弾力性、強度、耐久性、およびその他の所望の性質を付与する他の材料と併用される。化学的に不活性であることなどのペルフルオロポリマーに求められている性質のため、これらを接合させることは困難である。フルオロポリマーと非フルオロポリマーとの間の接着、ならびに THV および FKM などの 2 種類のフルオロポリマーの間の接着を促進するため種々の方法が使用されている。これらの方法としては、層の一方または両方の表面の処理、ポリアミドと THV などの 2 種類のポリマーの混合物の使用、ポリアミドおよび極性官能基を有するグラフトフルオロポリマーの混合、繋ぎ層の使用、ならびに接着剤の使用が挙げられる。

【0003】

【特許文献 1】米国特許第 5,549,948 号明細書

【非特許文献 1】D. K. オーエンズ (Owens) および R. C. ウェント (Went), J. Appl. Polym. Sci. 13, 1741 (1969)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者らは、両方の材料とも接合が困難であることが知られている場合でさえも、ペルフルオロポリマーを別のフルオロポリマーに接着する方法を見出した。表面処理、接着

10

20

30

40

50

剤、繫ぎ層などは不要である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

簡潔に述べると、本発明は、実質的に中実の熱可塑性過ハロゲン化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とから本質的になる第1の層と、実質的に中実の熱可塑性部分フッ素化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とから本質的になる第2の層と、前記第1の層の組成を有する第1の材料と前記第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になる、前記第1の層と前記第2の層との間の接合界面とを含む物品を提供する。

【0006】

別の態様においては、本発明は、熱可塑性過ハロゲン化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とを含む第1の層と、熱可塑性部分フッ素化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とを含む第2の層と、前記第1の層の組成を有する第1の材料と前記第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になる、前記第1の層と前記第2の層との間の接合界面とを含むシートを提供する。

【0007】

別の態様においては、本発明は、実質的に中実の熱可塑性過ハロゲン化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とから本質的になる第1の層と、実質的に中実の熱可塑性部分フッ素化ポリマーと1種類以上の補助剤とから本質的になる第2の層と、前記第1の層の組成を有する第1の材料と前記第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になり任意の補助剤を含む、前記第1の層と前記第2の層との間の接合界面とを含む物品を提供する。

【0008】

さらに別の態様では、本発明は、層状物品の製造方法であって、実質的に中実の過ハロゲン化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とから本質的になる第1の層を提供するステップと、実質的に中実の部分フッ素化ポリマーと1種類以上の補助剤とから本質的になる第2の層を、前記第1の層の表面と接触させて提供するステップと、前記層を接合させるのに十分な時間、少なくとも1つの層をその軟化点または融点よりも高温まで加熱するステップと、任意に前記第1の層を前記第2の層に押し付けるステップとを含み、前記第1の層と前記第2の層との間の接合界面は、前記第1の層の組成を有する第1の材料と前記第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になる方法を提供する。

【0009】

さらに別の態様では、本発明は、過ハロゲン化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とから本質的になる第1の層を押し出すステップと、部分フッ素化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とから本質的になる第2の層を押し出して前記第1の層と接触させるステップとから本質的になる2層サブアセンブリーの製造を含む層状物品の製造方法であって、前記第1の層と前記第2の層との間の接合界面は、前記第1の層の組成を有する第1の材料と前記第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になる方法を提供する。

【0010】

本明細書において、「フッ素化熱可塑性」とは、明確な融点を有することを意味し、これによって、通常はこのような融点を有さないフッ素化エラストマーなどの非晶質材料から区別され、「部分フッ素化」とは、炭素原子と結合する水素原子の少なくとも4分の1がフッ素原子で置き換えられることを意味し、「実質的に中実の」とは、発泡構造体によく見られるような封入された空隙または気体が30体積%未満であることを意味する。

【0011】

本発明の利点の1つは、十分な接合強度を得るための表面処理、接着剤、繫ぎ層、ポリマーのグラフト化、混合などを用いなくても、シート、管材料、ホース、およびその他の形状の物品などの、ペルフルオロポリマー層およびフルオロポリマー層を有する多層フルオロポリマー物品が提供されることである。

【0012】

本発明のその他の特徴および利点は、以下の本発明の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかとなるであろう。上記の要約は、本発明の開示の例示されるすべての実施態様

10

20

30

40

50

またはすべての実施に関して説明することを意図したものではない。以下の詳細な説明は、本明細書に開示される原理を使用したある好ましい実施態様をより詳細に例示している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

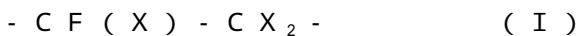
本発明は、ペルフルオロポリマーなどの過ハロゲン化ポリマーの層を部分フッ素化ポリマーの層に接合させた複合アセンブリーを提供する。

【0014】

本発明の物品中の第1および第2の層は、実質的に中実であり、層の体積の30%未満が、発泡構造体に見られるような封入された空隙または気体で構成される。他の実施態様では、層の体積の20%未満、10%未満、さらには0%が封入された空隙または気体で構成される。

【0015】

本発明による物品の第1の層は、1種類以上の熱可塑性過ハロゲン化ポリマーを含む。これらのポリマーの溶融温度は典型的には約100～約330の範囲であり、より好ましくは約150～約310の範囲である。この過ハロゲン化ポリマーは典型的には式I：

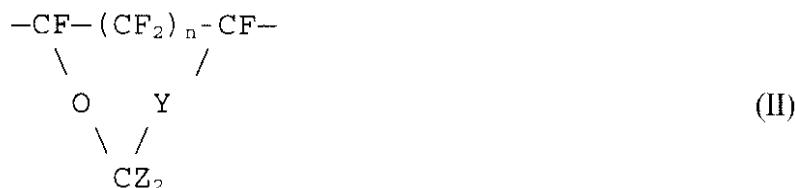


(式中、各Xは独立して、ハロゲン原子、あるいは過ハロゲン化C₁～C₈アルキル基、R'、またはO(R' O)_aR'であり、各R'は独立して、C₁～C₈ペルフルオロアルキル基であり、aは0～10である)の共重合単位を含む。有用な例としては、テトラフルオロエチレン(TFE)およびクロロトリフルオロエチレン(CTFE)などの共重合単位が挙げられる。一実施態様においては、少なくとも1種類の過ハロゲン化ポリマーは、少なくとも40重量%(wt%)が式Iの共重合単位で構成される。別の実施態様においては、少なくとも1種類の過ハロゲン化ポリマーは、少なくとも80重量%が式Iの共重合単位で構成される。別の実施態様では、少なくとも1種類の過ハロゲン化ポリマーは、少なくとも95重量%が式Iの共重合単位で構成される。過ハロゲン化ポリマーは、種々の組み合わせで他の過フッ素化モノマーから誘導される共重合単位をさらに含んでよい。

【0016】

過ハロゲン化ポリマーは式II：

【化3】



(式中、各Yは独立して、結合、酸素またはCF₂であり、各Zは独立して、FまたはR'であり、各R'は独立して、C₁～C₁₀ペルフルオロアルキル基であり、nは0～3である)の共重合単位も含んでもよい。

【0017】

過ハロゲン化ポリマーは、式IIの共重合単位も含んでよい。

【0018】

過ハロゲン化ポリマーは、式-CF₂-CF(X')-(式中、各X'は独立して、C₁、Br、R'、O(R' O)_aR'であり、各R'は独立してC₁～C₁₀ペルフルオロアルキル基であり、aは0～10である)の共重合単位、または式IIによる単位(前述の通り)を含んでよい。

10

20

30

40

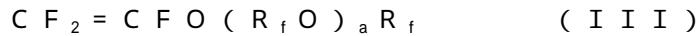
50

【0019】

過ハロゲン化ポリマーは、式 - C F₂ - O - Y - C F₂ - の共重合単位も含んでよく、式中、Yは結合またはC F₂である。

【0020】

過ハロゲン化ポリマーは、式 I V :



(式中、各R_fは独立して、直鎖または分岐のC₁ ~ C₆ペルフルオロアルキル基であり、aは0または1 ~ 20の整数である)の過フッ素化ビニルエーテルの共重合単位も含んでよい。

【0021】

好適な過フッ素化モノマーの具体例としては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、3-クロロペンタフルオロプロペン、ならびに過フッ素化ビニルエーテル、たとえばC F₂ = C F O C F₃、C F₂ = C F O C F₂ C F₂ O C F₃、C F₂ = C F O C F₂ C F₂ C F₂ O C F₃、C F₂ = C F O C F₂ C F₂ C F₃、C F₂ = C F O C F₂ C F(C F₃) O C F₂ C F₂ C F₃、およびC F₂ = C F O C F₂ C F(C F₃) O C F₂ C F(C F₃) O C F₂ C F₂ C F₃などが挙げられる。

【0022】

本発明の第1の層に有用な特に好ましい過フッ素化ポリマーは、FEP、PFA、PCFE、ダイニオンLLC(Dyneon LLC)のTFMTM改質PTFE、MFA、ペルフルオロエラストマー、およびテフロンAF(Teflon AF)である。

【0023】

本発明による物品の第2の層は、1種類以上の熱可塑性部分フッ素化ポリマーを含み、これらは直鎖、分岐、および/またはグラフト化されていてよい。

【0024】

第2の層に有用なフッ素樹脂は、典型的には、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、フッ化ビニル(VF)、フッ化ビニリデン(VDF)から誘導される共重合単位を含み、他のフッ素含有モノマー、フッ素非含有モノマー、またはその組み合わせから誘導される共重合単位をさらに含んでもよい。好適なフッ素含有モノマーの他の例としては、3-クロロペンタフルオロプロペン、前述の過フッ素化アルキル-またはアルコキシ-ビニルエーテルおよびそれらの部分フッ素化類似体、ならびにフッ素含有オレフィンモノマーが挙げられる。好適なフッ素非含有モノマーの例としては、エチレン、プロピレンなどのオレフィンモノマーが挙げられる。

【0025】

部分フッ素化ポリマーは、式 I V :



(式中、各X'は独立して、水素、ハロゲン原子、C₁ ~ C₁₀アルキル基、R'_f、またはO(R'_fO)_aR'_fであり、各R'_fは独立して、C₁ ~ C₁₀フルオロアルキル基であり、aは0 ~ 10である)の共重合単位も含んでよい。ここで式IIIに関しても記載されるフルオロアルキルまたはペルフルオロアルキル基は、直鎖または分岐であってよい。ある実施態様では、より低い表面エネルギーを得るためにより長い基が好ましい。

【0026】

一態様においては、少なくとも1つの層は、フッ化ビニリデンのpH以下のpHを有する水素含有モノマーの共重合単位を含む。

【0027】

VDF、HFPおよびTFEの部分フッ素化ポリマーは、相間移動触媒の存在下で塩基によって容易に脱フッ化水素化することが知られている。VDFのメチレン基はフルオロカーボン(フッ化ビニリデンモノマーの共重合により得られる)に囲まれており、これは電子吸引基であることが知られているので、このようなことが起こると考えられる。この結果、メチレン単位の水素はより酸性になり、および塩基と反応して脱フッ化水素化が起

10

20

30

40

50

こりやすい。新しく形成された炭素 - 炭素二重結合は、求核性官能基を有する有機および無機物質と結合することができる。この点において VDF と類似した本発明のポリマーに有用なモノマーとしては、 $\text{CFH} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHR}_f$ 、ペルフルオロアリールビニルエーテル、 $\text{CF}_2 = \text{CHR}_f$ が挙げられ、式中 R_f は $C_1 \sim C_{10}$ ペルフルオロアルキル基である。

【0028】

本発明の第2の層に有用な特に好ましい部分フッ素化ポリマーは、TFE、HFP、およびVDF、ならびに任意にフッ素化ビニルエーテルを含むコポリマーである。

【0029】

その材料が本発明の組成物に要求される定義に適合するのであれば、あらゆる公知のフルオロエラストマーまたは過ハロゲン化エラストマーを使用することができる。

【0030】

本発明の物品は、本発明の第1の層と第2の層との間に接合界面も含む。この界面は、第1の層の組成を有する第1の材料と、第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になる。このような第1および第2の層の組成物は、これらの2つの層の間の接合性を実質的に改善しない公知の補助剤、たとえば、酸化防止剤、導電性材料、カーボンブラック、黒鉛、フィラー、潤滑剤、顔料、可塑剤、加工助剤、安定剤など、およびこのような材料の組み合わせを含んでよい。したがって、エッティング、コロナ放電、接着促進剤、あるいは1種類以上の化学種の添加、または1つ以上のフッ素原子または他の原子の除去を行うその他の表面処理、またはいずれかの層の組成物のその他の改質は、本発明の第1の層と第2の層との間の接合界面には使用されない。同様に、本発明の物品の第1および第2の層は、フルオロポリマーと別の材料の間の接着性を向上させることができている種々の他の要素、たとえば繋ぎ層および / または接着剤を含まない。すなわち、第1の層と第2の層との間の接合界面は、第1および第2の層の材料から本質的になる。

【0031】

接合の改善を意図した表面処理が行われないことは、本発明の層の臨界表面張力または表面エネルギーによって確認することができる。たとえば、本発明の一実施態様の過ハロゲン化ポリマー層は第2の層と接合した第1の表面を有し、この第1の表面の表面エネルギーは約 30 mJ/m^2 未満であり、より好ましくは約 25 mJ/m^2 未満であり、さらには約 22 mJ/m^2 未満である。同様に、本発明の一実施態様の部分フッ素化層は、第1の層と接合した表面を有し、この接合表面は表面エネルギーが約 30 mJ/m^2 未満であり、より好ましくは約 25 mJ/m^2 未満であり、さらには約 22 mJ/m^2 未満である。

【0032】

第1の層と第2の層との間の接合界面は、ASTM D 1876 に準拠した剥離試験により測定した層間接着レベルが少なくとも約1ニュートン / センチメートル (N/cm) となる。本発明の層間接着力は、好ましくは少なくとも約 $2 N/cm$ であり、より好ましくは少なくとも約 $5 N/cm$ である。本発明のある実施態様においては、層間接着力は約 $15 N/cm$ を超え、約 $30 N/cm$ を超え、または約 $45 N/cm$ を超える。

【0033】

第1または第2の層のいずれかまたは両方の熱可塑性ポリマーは、静電散逸性 (ESD) フッ素樹脂組成物を得るために導電性材料を含んでもよい。本発明のこの態様においては、ESDポリマー組成物は、結果として得られる物品に ESD 性が付与されるのに十分な量で一方または両方の層に含まれる。通常、最大約 20 重量 % の導電性材料で十分である。さらに、通常は最大約 5 重量 % の少量の別の溶融加工性熱可塑性材料、たとえば炭化水素ポリマーが、分散助剤として使用される。分散助剤によって、第1の層と第2の層との間の接合に測定可能な改善は得られない。ESDポリマー組成物は、好ましくは約 2 ~ 約 10 重量 % の導電性材料と、約 0.1 ~ 約 3 重量 % の分散助剤とを含有する。カーボンブラックおよび / または黒鉛などのあらゆる公知の導電性フィラーを使用することができる。同様に、あらゆる種々の炭化水素ポリマーなどのあらゆる公知の分散助剤を使用することができる。揮発性燃料の移送用などの多層ホースを含む本発明の態様においては、E

10

20

30

40

50

S D 組成物は、燃料と接触するホース内部層に含まれることが好ましい。分散助剤は、それが使用される層の加工温度で流体であることが好ましい。さらに、分散助剤は、その層のポリマーと非混和性であることが好ましい。典型的な E S D 添加組成物としては、(特許文献 1) (この記載内容を本明細書に援用する) に教示されるような導電性材料を含む炭化水素オレフィンポリマーおよびポリ(オキシアルキレン)ポリマーが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

別の実施態様においては、本発明は 1 つ以上の追加層を含む。一態様においては、これはポリマーを含む第 3 の層を含み、第 3 の層は、第 1 の層が接合する表面とは反対側の表面上で第 2 の層と接合する。ポリマーを含む第 3 の層は、第 2 の層が接合する表面とは反対側の表面上で第 1 の層と接合してもよい。さらに、ポリマーを含む第 4 の層が、本発明の多層物品の露出面に接合してもよい。たとえば、第 3 の層が第 2 の層に接合する場合、第 4 の層は第 3 の層または第 1 の層と接合することができる。その他の組み合わせも当業者には明らかであり、これらも本発明の範囲内に含まれる。1 つ以上の追加層の組成物は、前述のあらゆるポリマー、および任意にあらゆる公知の補助剤を含んでよい。

【 0 0 3 5 】

さらに、他の公知のポリマーを、接合界面に含まれない第 1 および / または第 2 の層の表面、ならびに前述のような第 3 および / または第 4 の層に接合させてもよい。これらの他のポリマーとしては、前述のフッ素化および過フッ素化ポリマー、ならびに非フッ素化ポリマー、たとえば、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリ尿素、ポリアクリレート、およびポリメタクリル酸メチルが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

本発明の別の実施態様においては、本発明の多層フルオロポリマー物品と別の材料との間の接着性を、あらゆる公知の手段によって改善することができる。このような経路としては、たとえば表面処理、脱フッ化水素化剤、繋ぎ層、接着剤などが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

別の実施態様においては、本発明は 1 つ以上の追加層を含む。一態様においては、これはポリマーを含む第 3 の層を含み、第 3 の層は、第 1 の層が接合する表面とは反対側の表面上で第 2 の層と接合する。ポリマーを含む第 3 の層は、第 2 の層が接合する表面とは反対側の表面上で第 1 の層と接合してもよい。さらに、ポリマーを含む第 4 の層が、本発明の多層物品の露出面に接合してもよい。たとえば、第 3 の層が第 2 の層に接合する場合、第 4 の層は第 3 の層または第 1 の層と接合することができる。その他の組み合わせも当業者には明らかであり、これらも本発明の範囲内に含まれる。1 つ以上の追加層の組成物は、前述のあらゆるポリマー、および任意にあらゆる公知の補助剤を含んでよい。

【 0 0 3 8 】

さらに、他の公知のポリマーを、接合界面に含まれない第 1 および / または第 2 の層の表面、ならびに前述のような第 3 および / または第 4 の層に接合させてもよい。これらの他のポリマーとしては、前述のフッ素化および過フッ素化ポリマー、ならびに非フッ素化ポリマー、たとえば、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリ尿素、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、アクリロニトリルブタジエン、ブタジエンゴム、塩素化およびクロロスルホン化ポリエチレン、クロロブレン、E P M、E P D M、P E - E P D M、P P - E P D M、E V O H、エピクロリヒドリン(epichlorohydrin)、イソブチレンイソブレン、イソブレン、ポリスルフィド、シリコーン、N B R / P V C、スチレンブタジエン、および酢酸ビニルエチレン、ならびにその組み合わせが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

一実施態様においては、本発明の多層物品は太陽電池用途に使用される。この実施態様においては、本発明の物品を含むフィルムは単独で使用されるか、またはたとえば、酸素および水に対して耐性を示すバリアフィルムとしてまたは最上層として 1 種類以上の追加層と組み合わせて使用される。このような太陽電池用途においては、別の層が任意に非フ

フッ素化ポリマーを含む。非フッ素化ポリマーはポリエステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィンから選択される。

【0040】

一実施態様においては、本発明は、過ハロゲン化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とから本質的になる第1の層を提供するステップと、部分フッ素化ポリマーと任意に1種類以上の補助剤とから本質的になる第2の層を前記第1の層の表面上に提供するステップと、前記層を接合させるのに十分な時間、少なくとも1つの層をその軟化点または融点よりも高温まで加熱するステップとを含み、前記第1の層と前記第2の層との間の接合界面は、前記第1の層の組成を有する第1の材料と前記第2の層の組成を有する第2の材料とから本質的になる層状物品の製造方法を提供する。この実施態様の好ましい変形においては、接合界面とは反対側の表面に熱および圧力を加えることによって層が接合される。この実施態様の別の好ましい変形においては、フィルム形態で一方の層を提供し、このフィルムの表面上に次の層を流体状態で提供することによって層が接合される。

【0041】

本発明の多層物品を製造するための一方法は、前述のフルオロポリマーを含む第1の層を提供するステップと、第1の層と接合させて第2の層を提供するステップであって、この第2の層は前述のフルオロポリマーを含むステップと、少なくとも1つの層と層の間の界面とを少なくとも1つの層の軟化点または融点よりも高温まで加熱するステップとを含む。一般に、本発明の混合物中に使用されるすべての成分の最高の融点または軟化点が、多層物品の製造に好ましい最低温度となる。たとえば、過フッ素化熱可塑性樹脂が混合物中に使用される場合、この層はその過フッ素化熱可塑性樹脂の融点以上に加熱されことが好ましく、ペルフルオロエラストマーが混合物層中に使用される場合は、この層はペルフルオロエラストマーの軟化点または溶融加工範囲以上に加熱されることが好ましい。さらに、ニップまたはプラテンまたはその他の公知の手段で層が互いに加圧されることが好ましい。一般に、時間、温度、および/または圧力を増加させると、層間の接着性を向上させることができる。任意の2つの層を接合させるための条件は、日常的な実験によって最適化することができる。

【0042】

本発明の多層物品を製造するための別 の方法は、2つ以上の層をダイから同時押出して物品を形成することを含む。このような同時押出方法は、たとえば、シート、管材料、容器などの製造に有用である。

【0043】

本発明のフルオロポリマー混合物層を特徴とする本発明の多層物品を製造するためのさらに別 の方法は、1つの層をダイから押し出してある長さの管材料を形成することを含む。第2の押出機はクロスヘッドダイを備え、溶融したフルオロポリマーの別の層を管材料の表面にコーティングする。本発明の混合物は、内層または外層のいずれかまたは両方に使用することができる。追加層も同様の手段で加えることができる。押出操作の後、冷却浴への浸漬などによって多層物品を冷却してもよい。この方法は、当技術分野で公知の押出ダイ形状を使用することによって、本発明の多層シートおよびその他の形状の形成に使用することができる。本発明の混合物は、あらゆる公知の手段による押出方法に使用することができる。たとえば、乾燥した投入材料を押出機に供給する前に混合することができるし、または二軸スクリュー押出機を使用して溶融加工中に材料を混合してもよい。

【0044】

本発明により製造される多層物品は、シート、フィルム、容器、ホース、管などの多種多様な形状で提供することができる。本発明の物品は、耐薬品性および/またはバリア性が望まれるあらゆる場合に特に有用である。本発明の物品の具体的な使用例としては、再帰反射シート、塗料交換フィルム、抵抗抑制フィルム、燃料ラインおよび供給口ホース、燃料タンク、排出ホースなどへの使用が挙げられる。物品は、化学物質の取り扱いおよび加工の用途、およびワイヤおよびケーブルの被覆材としても有用である。

【0045】

10

20

30

40

50

本発明の目的および利点を、以下の実施例によってさらに説明するが、これらの実施例に記載される個々の材料およびそれらの量、ならびにその他の条件および詳細は、本発明を不当に限定するために構成されたものではない。

【実施例】

【0046】

試験方法

接触角および表面張力

接触角は、VCA - 2500XE（マサチューセッツ州ビルリカ（Billerica、MA）のASTプロダクト（AST Products）より入手可能）を使用して測定した。以下に述べるようにイオン化水およびn-ヘキサデカンを使用して、フルオロポリマーフィルム上の接触角を測定した。水またはヘキサデカンの3~6滴の異なる液滴に對して実施した測定の平均を接触角に使用した。固体の表面張力または表面エネルギー(γ_s)は、オーエンズ(Owens)およびウェント(Wendt)（（非特許文献1））により与えられた以下の式を使用し、表面エネルギーの極性成分(γ_s^p)および表面エネルギーの分散成分(γ_s^d)を使用して計算した。

【数1】

$$(1+\cos\theta)\gamma_{L1}^d = 2\sqrt{\gamma_{L1}^d} \times \sqrt{\gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_{L1}^p} \times \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{式1}$$

10

20

【数2】

$$(1+\cos\theta)\gamma_{L2}^d = 2\sqrt{\gamma_{L2}^d} \times \sqrt{\gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_{L2}^p} \times \sqrt{\gamma_s^p} \quad \text{式2}$$

30

ここで、 θ は接触角であり、 γ_L は液体の表面張力であり、 γ_s は固体の表面張力であり、下付きの1および2はそれぞれ水およびn-ヘキサデカンを表している。添付された上付き文字dおよびpは、それぞれの分散成分および極性成分を意味している。20における各試験液体の既知の γ_L^d および γ_L^p 、すなわち、水の $\gamma_L^d = 18.7$ および $\gamma_L^p = 53.6$ 、およびn-ヘキサデカンの場合の $\gamma_L^d = 27.0$ および $\gamma_L^p = 0$ を計算に使用した。接触角が測定されると、式1および2が同時に解かれて、固体の γ_s^d および γ_s^p が求められる。表面張力(γ_s)は、固体の γ_s^d と γ_s^p との和であると定義した。報告される値は、接触角から計算した平均の表面張力であった。

【0047】

剥離接着力

ASTM D 1876（T型剥離試験）に準拠して層間の剥離力を測定した。T型剥離試験による層間の接着力の試験を容易にするため、厚さ0.05mmのポリイミドフィルムのシート（テキサス州パサディナ（Pasadena TX）のカネカ・ハイテック・マテリアルズ・インコーポレイテッド（Kaneka High-Tech Materials、Inc.）よりアピカル（Apical）として入手可能）を、プレスする前の積層試料の一端に沿ってフィルムの間に約2.54cm挿入した。各材料からポリイミドシートを剥離し、これを得られた積層体のタブを形成するためのみに使用し、これを試験装置のジョーに挿入した。試料は、幅25.4mm×長さ約2~2.5インチ(5~6.3cm)のストリップに切断した。

【0048】

4インチ/分(100mm/分)のクロスヘッド速度でモデル1125試験機（マサチューセッツ州カントン（Canton MA）のインストロン・コーポレーション（Instron Corp.）より入手可能）を試験装置として使用した。層を分離するとき

40

50

に、試料の中央 80 % の平均剥離力を測定した。クロスヘッドの最初の 10 % の長さおよび最後の 10 % の長さの値は除外した。接合界面で層が分離せずに材料内で試料が破壊された場合は、平均値の代わりにピーク値を使用した。以下の表に報告される値は、3つの試験試料の平均値であった。

【0049】

材料

以下の材料において、コポリマーの比率は重量 % の単位で記載されている。MFI は 5 kg の重りを使用し、265（部分フッ素化材料の場合）および 372（ペルフルオロポリマー）で測定した。

【0050】

【表 1】

ペルフルオロポリマー 組成および特性	
FEP-1	87.0 の TFE および 13.0 の HFP, Tm 260°C, MFI 7.
FEP-2	85.0 の TFE および 15.0 の HFP, Tm 255°C, MFI 22.
FEP-3	87.0 の TFE および 13.0 の HFP, Tm 260°C, MFI 3.
PFA-1	92.5 の TFE, 2.0 の HFP、および 5.5 の PPVE, Tm 290°C, MFI 15.
PFA-2	96.2 の TFE および 3.8 PPVE, Tm 310°C, MFI 2.
PFA-3	93.0 の TFE, 4.0 の HFP、および 3.0 の PPVE, Tm 290°C, MFI 15.
部分フッ素化ポリマー	
A	73.0 の TFE, 11.5 の HFP, 11.5 の VDF、および 4.0 の PPVE, Tm 222°C
B	72.8 の TFE, 10.4 の HFP, 12.4 の VDF、および 4.0 の PPVE, Tm 230°C
C	76.0 の TFE, 12.0 の HFP、および 12.0 の VDF, Tm 237°C
D	74.5 の TFE, 11.8 の HFP, 11.8 の VDF、および 4.0 の PPVE, Tm 225°C
E	62.2 の TFE, 22.0 の HFP、および 15.8 の VDF, Tm 203°C
F	59.9 の TFE, 21.5 の HFP、および 18.6 の VDF, Tm 185°C
G	60.0 の TFE, 18.0 の HFP、および 22.0 の VDF, Tm 165°C
H	64.0 の TFE, 20.0 の HFP、および 16.0 のエチレン, Tm 205°C
J	56.0 の TFE, 18.0 の HFP、および 26.0 の VDF, Tm 155°C

【0051】

以下の実施例および比較例において、種々の試料を作製し、種々の性質を評価した。他に明記しない限りすべての濃度および % 値は重量を基準にしている。

【0052】

実施例 1

FEP-1 の 0.5 mm フィルムの 4 インチ × 4 インチ (10 cm × 10 cm) のシートを、部分フッ素化ポリマー A の 0.5 mm のフィルムの上に適用した。次に、FEP-1 と部分フッ素化ポリマー A との間の接着性を評価するために、ウォバッシュ (Wabash) 加熱プラテンプレス (ウォバッシュ・ハイドローリック・プレス・カンパニー (Wabash Hydraulic Press Co.) より入手可能) を使用して、この積層

10

20

30

40

50

シートを加圧下、288(550°F)で3分間加熱した。厚さが0.75mmの15.2cm×15.2cmのシムストックを使用して、加熱プレス中の積層体の厚さを維持した。試料をプレスから取り出し、室温まで冷却した。3つのストリップに関して剥離接着強度を測定し、その平均値を以下の表に記載した。

【0053】

実施例2～6

実施例2および3においては、部分フッ素化ポリマーAの代わりにそれぞれ部分フッ素化ポリマーB～Fを使用したことを除けば、実施例1と同様に試料を作製し試験を行った。試験結果は以下の表にまとめている。

【0054】

比較例C1～C3

比較例C1～C3においては、部分フッ素化ポリマーAの代わりにそれぞれ部分フッ素化ポリマーG、H、およびJを使用したことを除けば、実施例1と同様に試料を作製し試験を行った。試験結果を以下の表にまとめている。

【0055】

実施例7～11

実施例7～11においては、以下の表に示されるように加熱時圧力および加熱時間を変動させたことを除けば、実施例1と同様に試料を作製し試験を行い、それらの結果もその表に示される。

【0056】

実施例12

実施例12においては、加熱プレス条件が300で7.5分であったことを除けば比較例C1と同様に試料を作製し試験を行った。これらの結果は以下の表にまとめている。

【0057】

実施例13および14

実施例13および14においては、FEP-1の代わりにFEP-2およびFEP-3を使用したことを除けば、実施例1と同様に試料を作製し試験を行った。これらの結果は以下の表にまとめている。

【0058】

実施例15～17

実施例15～17においては、加熱プレス温度が326.7であり、FEP-1の代わりにPFA-1、PFA-2、およびPFA-3をそれぞれ使用したことを除けば、実施例1と同様に試料を作製し試験を行った。試験結果は以下の表にまとめている。

【0059】

実施例18～23および比較例C4

実施例18～23および比較例C4においては、異なる加熱プレス時間および材料を使用したことを除けば、実施例15と同様に試料を作製し試験を行った。それらの材料、条件、および結果は以下の表にまとめている。

【0060】

実施例24

実施例24においては、厚さ1.0mmのフルオロエラストマー(モノマー組成の重量比: TFE/VDF/CF₂=CFOCF₂)₃O CF₃/CF₂=CFBr(14.3/30/55.0/0.7)のシートを部分フッ素化ポリマーとして使用したことを除けば、実施例1と同様に試料を作製し試験を行った。剥離接着力を以下の表に示す。

【0061】

実施例25

実施例25においては、2本ロールミルを使用して、ゴム100部当たり100部(phr)のダイニオンTM(DyneonTM)FLS-2650フルオロエラストマー(ダイニオンLLC(Dyneon LLC)より入手可能)を、30phrのN-990カーボンブラック(キャンカーブ(Cancarb)より入手可能)、3phrの水酸化カル

10

20

30

40

50

シウム、2.5 phr の過酸化物 (R.T.バンダービルト (Vanderbilt) のバロックス (Varox) (登録商標) DBPH-50)、および2.5 phr のトリアリルイソシアヌレート (日本化成 (Nippon Kasei) のTAIC) と混合して、フルオロエラストマー (FKM) コンパウンドを調製した。ロールミルの間隙を調節することによって厚さ約1.5 mm の FKM の 10 cm × 10 cm のシートを作製した。

【0062】

1 - ブロモトリフルオロエチレン (BrTFE) をテトラフルオロエチレン (TFE) およびペルフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) と共に重合させることによって、臭素含有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コポリマー (BrPFA) を調製した。モノマー比は、BrTFe / TFE / PPVE = 0.3 : 95.8 : 3.9 重量 % であり、リガク (Rigaku) 3370 XRF 分光計を使用したX線蛍光 (XRF) 分析による臭素含有率は 0.145 重量 % であった。BrPFA の微粉末を上記 FKM コンパウンドシートの上にコーティングした。コーティングしたシートを、35 kPa の圧力のプラテンプレス下、160 °で 10 分間加熱した。厚さ 1.25 mm の 15.2 cm × 15.2 cm のシムストックを使用して、加熱プレス中の積層体の厚さを維持した。試料をプレスから取り出し、室温まで冷却した。続いて、TFE / PPVE コポリマー (ダイニオン LLC (Dyneon LLC) より PFA 6522 として入手可能) の厚さ 0.1 mm のフィルムの 4 インチ × 4 インチ (10 cm × 10 cm) シートを、臭素を含有し PFA がコーティングされた FKM コンパウンドシートの上に適用した。次に、PFA と FKM コンパウンドとの間の接着性を評価するために、積層したシートを、35 kPa のプラテン圧力下、327 °で 5 分間加熱した。試料をプレスから取り出し、室温まで冷却した。この結果得られた試料を、幅 25.4 mm の 3 本のストリップに切断した。前述のようにして、ASTM D 1876 (T型剥離試験) に準拠して、これらの 3 本のストリップについて剥離接着力を測定した。試験結果を以下の表にまとめている。
10
20

【0063】

実施例 27 ~ 31

実施例 27においては、2 台のプラスチック押出機を取り付けた同時押出クロスヘッドダイを使用して、部分フッ素化ポリマー A (内側) および過フッ素化樹脂 FEP-1 (外側) の押出成形を行った。同時に押出された管を、直径約 24.5 の管に引き抜いた後、冷却した。剥離試験により層間の接着性を試験するためのタブを形成するために、部分フッ素化ポリマー A から、FEP-1 層の幅 25.4 mm のストリップを分離するために切り込みを入れた。FEP 層の厚さは 0.3 mm であった。剥離接着強度は、2 本のストリップに対して測定し、その平均値を以下の表に記載した。以下の表 4 に示されるように材料を変化させて、実施例 27 に関して記載されるようにして実施例 28 ~ 31 を作成した。試験結果を以下の表にまとめている。
30

【0064】

【表2】

表1：表面張力

ポリマー	表面張力 γ^s (mN/m)
FEP-1	17.6
FEP-2	17.4
FEP-3	18.6
PFA-1	16.7
PFA-2	17.9
PFA-3	18.7

ポリマー	表面張力 γ^s (mN/m)
A	19.6
B	19.6
C	20.2
D	20.3
E	20.7
F	20.8
G	21.7
H	22.7
J	22.8

10

20

30

40

【0065】

【表3】

表2：接着性結果

実施例	プレス温度 (°C)	プレス時間 (分)	層1	層2	剥離接着力 (N/cm)
1	288	3	FEP-1	A	41.3
2	288	3	FEP-1	B	5.0
3	288	3	FEP-1	C	7.6
4	288	3	FEP-1	D	19.3
5	288	3	FEP-1	E	5.5
6	288	3	FEP-1	F	5.7
C1	288	3	FEP-1	G	< 0.1
C2	288	3	FEP-1	H	< 0.1
C3	288	3	FEP-1	J	< 0.1
7	288	1	FEP-1	A	32.4
8	275	1	FEP-1	A	10.0
9	275	3	FEP-1	A	14.4
10	275	5	FEP-1	A	45.9
11	300	3	FEP-1	A	52.1
12	300	7.5	FEP-1	G	3.0
13	288	3	FEP-2	A	44.3
14	288	3	FEP-3	A	50.2

【0066】

【表4】

表3：接着性結果

実施例	プレス温度 (°C)	プレス時間 (分)	層1	層2	剥離接着力 (N/cm)
15	326.7	3	PFA-1	A	34.4
16	326.7	3	PFA-2	A	3.0
17	326.7	3	PFA-3	A	20.8
18	326.7	5	PFA-1	A	23.9
19	326.7	5	PFA-2	B	1.4
20	326.7	15	PFA-1	B	1.9
21	326.7	3	PFA-1	C	4.1
22	326.7	15	PFA-2	C	6.5
23	326.7	15	PFA-2	C	3.0
C4	326.7	5	PFA-1	G	< 0.1
24	288	3	FEP-1	FKM	13.8
25	326.7	5	BrPFA	FKM	12.1
26	326.7	5	PFA-4	FKM	4.5

10

20

【0067】

【表5】

表4：接着性結果

実施例	層1	層2	剥離接着力 (N/cm)
27	FEP-1	A	17.4
28	FEP-1	B	11.2
29	FEP-1	C	4.2
30	FEP-1	F	12.7
31	FEP-1	G	17.4

30

【0068】

本発明の範囲および原理から逸脱しない本発明の種々の変形および変更は当業者には明らかであろうし、以上に記載の説明的実施態様に本発明が不當に限定されるべきでないことも理解できるであろう。すべての刊行物および特許は、それぞれの刊行物または特許が限定的にそれぞれが援用されるのと同程度に、本明細書に援用される。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/07764
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B1/08 B32B27/28 F16L11/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B F16L F24J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 962 311 A (DAIKIN IND LTD) 8 December 1999 (1999-12-08) claims 1,6-8 page 2, line 40 ~ line 54 page 3, line 17 ~ line 30 page 4, line 58 -page 5, line 11 page 5, line 53 -page 6, line 7 page 6, line 47 -page 7, line 57 tables 1-9 ---	1-16, 19-32
X	WO 02 16111 A (DYNEON LLC) 28 February 2002 (2002-02-28) claims 1,2,10,14-19,21,22,24 page 2, line 16 ~ line 23 page 4, line 21 -page 5, line 30 page 6, line 10 ~ line 21 example 1 ---	1-16, 19-32 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
3 July 2003	14/07/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Girard, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/07764

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198611 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-071983 XP002246367 & JP 61 021141 A (TORAY IND INC), 29 January 1986 (1986-01-29) abstract _____	1-18,22
A	US 5 320 888 A (STEVENS RONALD D) 14 June 1994 (1994-06-14) claims 1-5,9,10 column 1, line 47 -column 2, line 39 column 2, line 51 -column 3, line 8 example 1 _____	1-32

Information on patent family members				International Application No PCT/US 03/07764	
Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date	
EP 0962311	A	08-12-1999	EP 0962311 A1 US 2003049399 A1 WO 9836901 A1	08-12-1999 13-03-2003 27-08-1998	
WO 0216111	A	28-02-2002	AU 2585701 A AU 8118801 A EP 1311381 A1 WO 0216111 A1 WO 0216112 A1	04-03-2002 04-03-2002 21-05-2003 28-02-2002 28-02-2002	
JP 61021141	A	29-01-1986	JP 1630493 C JP 2054848 B	26-12-1991 22-11-1990	
US 5320888	A	14-06-1994	AU 7054594 A DE 69430250 D1 DE 69430250 T2 EP 0728070 A1 JP 9505006 T WO 9513186 A1 US 5427831 A	29-05-1995 02-05-2002 24-10-2002 28-08-1996 20-05-1997 18-05-1995 27-06-1995	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

TEFLON

(74)代理人 100128761

弁理士 田村 恭子

(72)発明者 フクシ,タツオ

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

(72)発明者 ジン,ナイヨン

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

(72)発明者 モルナー,アッティラ

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

(72)発明者 ビルブレー,デービッド,ビー.

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

(72)発明者 ムッグリ,マーク,ダブリュ.

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

F ターム(参考) 4F100 AK03D AK03E AK10E AK12E AK15E AK17A AK17B AK17C AK17D AK17E

AK17J AK18A AK18B AK18J AK19B AK19J AK25D AK25E AK27E AK27J

AK29E AK29J AK36E AK41D AK41E AK45E AK46E AK49E AK51E AK52E

AK56E AK57E AK68E AK69E AK73E AK75E AL01A AL01B AL01E AL05A

AL05C AL05D AL05E AL09B AN02E BA03 BA04 BA05 BA10A BA10B

BA10D BA10E CA21D DA11 EH202 EJ172 EJ422 GB41 JA20A JB01

JB16A JB16B JB16C JD05 JG01 JK06 YY00 YY00A