



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 14 179 T2 2004.03.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 080 140 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 14 179.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/16865

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 940 887.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/052974

(86) PCT-Anmeldetag: 12.08.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 21.10.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.03.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18.03.2004

(51) Int Cl.⁷: C08J 7/12

C08J 5/12, B32B 27/08, B32B 7/10

(30) Unionspriorität:

58421 09.04.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining & Manufacturing Company, St.
Paul, Minn., US

(72) Erfinder:

JING, Naiyong, Saint Paul, US; NAM, Sehyun,
Saint Paul, US; PHAM, Trang, Saint Paul, US

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

(54) Bezeichnung: FLUOROPOLYMER ENTHALTENDE MEHRSCHICHTIGE ZUSAMMENSETZUNGEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Mehrschichtenkonstruktionen, die ein Fluorpolymer und ein im Wesentlichen nicht fluoriertes polymeres Material umfasst, sowie auf Verfahren zur Herstellung derselben. In einem anderen Aspekt bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Verbesserung der Adhäsion zwischen einem Fluorpolymer und anderen ungleichartigen Materialien, einschließlich Polyurethanen. In einem weiteren Aspekt bezieht sich die Erfindung auf Bonding-Zusammensetzungen, die brauchbar sind, um zwei ungleichartige Materialien zusammen zu verkleben.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Fluorhaltige Polymere (d. h. Fluorpolymere oder fluorierte Polymere) sind eine wichtige Klasse von Polymeren, die z. B. Fluorelastomere und Fluorkunststoffe einschließen. In dieser großen Polymerklasse befinden sich Polymere mit hoher Wärmebeständigkeit, Polymere die eine chemische Beständigkeit (und Lösungsmittelbeständigkeit) aufweisen, und Polymere, die in einem breiten Temperaturspektrum brauchbar sind. Viele dieser Polymere sind auch beinahe vollständig in einer großen Vielfalt von organischen Lösungsmitteln löslich, siehe z. B. F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3. Auflage, S. 398–403, John Wiley & Sons, New York (1984).

[0003] Fluorelastomere, insbesondere die Copolymeren von Vinylidenfluorid mit anderen ethylenisch ungesättigten, halogenierten Monomeren, wie Hexafluorpropylen, sind speziell bei Hochtemperatur-Anwendungen, wie bei Dichtungen und Auskleidungen, von Nutzen. Siehe z. B. Brullo, R. A., "Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications," *Automotive Elastomer & Design*, Juni 1985, "Fluoroelastomers Seal Up Automotive Future," *Materials Engineering*, Oktober 1988, und "Fluorinated Elastomers," Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3. Aufl., Band 8, Seite 500–515, John Wiley & Sons, New York (1979).

[0004] Fluorkunststoffe, insbesondere Polychlortrifluorethylen, Polytetrafluorethylen, Copolymeren von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen, und Poly(vinylidenfluorid) haben zahllose elektrische, mechanische und chemische Anwendungen. Fluorkunststoffe sind z. B. als Drahtumhüllung, elektrische Komponenten, Dichtungen und in festen und ausgekleideten Rohren und piezoelektrischen Detektoren brauchbar. Siehe z. B. "Organic Fluorine Compounds," Kirk Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*, Band 11, Seite 20, 21, 32, 33, 40, 41, 48, 50, 52, 62, 70 und 71, John Wiley & Sons, New York (1980).

[0005] Mehrschichtenkonstruktionen, die ein fluoriertes Polymer enthalten, erfreuen sich einer breiten gewerblichen Anwendung; Mehrschichten-Fluorpolymer-Konstruktionen sind z. B. bei Kraftstoffleitungsschlüchten und verwandten Behältern und rückstrahlenden Bahnenmaterialien nützlich. Zunehmende Besorgnisse bezüglich der Kraftstoffverdampfungsstandards haben dazu geführt, dass ein Bedarf an Kraftstoffsystem-Komponenten besteht, die erhöhte Sperrsicht-Eigenschaften haben, um die Permeation von Kraftstoffdämpfen durch Kraftfahrzeugkomponenten zu minimieren, einschließlich Kraftstoffeinfüllleitungen, Kraftstoffzuführleitungen, Kraftstofftanks und andere Komponenten des Kraftstoffkontrollsystems des Motors. Verschiedene Typen von Konstruktionen sind vorgeschlagen worden, um diese Problemen zu lösen. Im allgemeinen sind die erfolgreichsten derselben coextrudierte Mehrschichtenkonstruktionen.

[0006] Mehrschichtenkonstruktionen, die eine fluorierte Polymer-Schicht und eine Polyamid- oder Polyolefin-Schicht umfassen, sind bekannt. US Patent Nr. 4,933,090 (Krevor) offenbart z. B. rohrförmige Laminatartikel, die Schichten aus Fluorkohlenstoffelastomeren umfassen können, und die PCT-Veröffentlichung WO 93/14933 (LaCourt) offenbart eine Laminat-Folienstruktur, umfassend ein Polyimid und ein Fluoropolymer. Die Verwendung von fluorierten Polymeren in rückstrahlenden Bahnenmaterialien ist auch bekannt. Die US Patente Nr. 3,551,025 4,348,312 beschreiben z. B. Produkte, die Glasmikrokügelchen einschließen, und PCT WO 95/11466 und WO 95/11464 beschreiben Produkte, die rückstrahlende Corner-Cube-Anordnungen enthalten.

[0007] Eine Vielfalt von Verfahren kann verwendet werden, um die Adhäsion zwischen einer Schicht aus einem fluorierten Polymer und einer Schicht aus einem Polyamid oder Polyolefin zu erhöhen. Eine Klebstoffschicht kann z. B. zwischen den zwei Polymerschichten angeordnet werden. US Patent Nr. 5,047,287 offenbart ein Diaphragma, das zum Gebrauch bei Kraftfahrzeug-Anwendungen geeignet ist, welches ein Basis-Textilzeugnis mit einer Fluorkautschuk-Schicht umfasst, die auf wenigstens eine Fläche geklebt ist, und zwar durch einen Klebstoff, der einen Acrylnitril-Butadien- oder Acrylnitril-Isopren-Kautschuk mit einer Aminogruppe einschließt.

[0008] Die Oberflächenbehandlung einer oder beider Schichten wird zuweilen auch verwendet, um das Verkleben zu erleichtern. Z. B. haben einige die Behandlung von Fluorpolymer-Schichten mit einer geladenen gasförmigen Atmosphäre (z. B. Corona-Behandlung) und das anschließende Auftragen einer Schicht eines zweiten Materials, z. B. eines thermoplastischen Polyamids, gelehrt; z. B. die Europäische Patentanmeldungen 0185590 (Ueno et al.) und 0551094 (Krause et al.) und die US Patente Nr. 4,933,060 (Prohaska et al.) und

5,170,011 (Martucci).

[0009] Mischungen des Fluorpolymers und der ungleichartigen Schicht sind in einigen Fällen als Zwischenschicht verwendet worden, um das Verkleben der zwei Schichten zu erleichtern. Die Europäische Patentanmeldung 0523644 (Kawashima et al.) offenbart ein Kunststofflaminat, das eine Polyamidharz-Oberflächenschicht und eine Fluorharz-Oberflächenschicht aufweist. In der Literaturstelle werden die Schwierigkeiten erkannt, die angetroffen werden, wenn man Laminate herstellt, die eine Polyamid-Schicht und eine Fluorharzschicht aufweisen, und zwar aufgrund der Unverträglichkeit der zwei Materialien. Das Laminat der Literaturstelle wird durch die Verwendung einer Zwischenschicht hergestellt, die aus einer Mischung eines aliphatischen Polyamidharzes mit einem fluorhaltigen Ppropfcopolymer besteht.

[0010] Die Zugabe eines Di- oder Polyamins als Hilfskleber zu einer "Verbindungs"-schicht, umfassend das ungleichartige, nicht fluorierte Polymer, wurde auch vorgeschlagen, um den Grad der chemischen Bindung zwischen dem Fluorpolymer und der nicht fluorierten Schicht zu erhöhen. Bei solchen Verfahren werden im allgemeinen solche Fluorpolymere und nicht fluorierten Polymere verwendet, die ein gewisses Maß an Reaktivität mit dem Di- oder Polyamin aufweisen, um einen annehmbaren Haftungsgrad zu erreichen. Viele nicht fluorierte Polymere, die mit einem Di- oder Polyamin reagieren können, ergeben jedoch durch die Amin-Reaktion eine signifikante Änderung der physikalischen Eigenschaften, wenn sie zur Herstellung solcher Verbindungsschichten verwendet werden; Polyurethane z. B. können eine beträchtliche Reduktion der Schmelzviskosität in Gegenwart selbst einer minimalen Menge eines Di- oder Polyamins erleiden, was zu einem Viskositätsunterschied zwischen der Verbindungsschicht, die es umfasst, und den anderen Schichten führt, wodurch es unermesslich schwierig werden kann, die mehrfachen Schichten gemeinsam herzustellen. Ein anderer signifikanter Nachteil bei der Verwendung solcher Verbindungsschichten stellt das Vorliegen des Di- oder Polyamins selbst dar. Das Di- oder Polyamin kann auch ein Material sein, dessen direkte Handhabung as in einem beliebigen Verfahren schwierig ist, und jedes Verfahren, das die Notwendigkeit des direkten Kontakts mit einem Di- oder Polyamin reduziert oder eliminiert, stellt in der Technik einen beträchtlichen Vorteil dar.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0011] Kurzum: in einem Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zum Verkleben eines Fluorpolymers mit einem im Wesentlichen nicht fluorierten polymeren Material bereit, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- (a) die Bereitstellung eines eine Amidgruppe enthaltenden, im Wesentlichen nicht fluorierten Polymers;
- (b) die Behandlung des im Wesentlichen nicht fluorierten Polymers mit einer geeigneten organischen oder anorganischen Base, um ein basenbehandeltes im Wesentlichen nicht fluoriertes polymeres Material zu bilden,
- (c) die Bereitstellung eines Fluorpolymers; und
- (d) die Bildung eines Mehrschichtenartikels, umfassend eine im Wesentlichen nicht fluorierte Schicht, die aus dem basenbehandelten im Wesentlichen nicht fluorierten polymeren Material besteht, im Kontakt mit einer fluorierten Schicht, die aus dem Fluorpolymer besteht, und das Einwirkenlassen von Temperatur- und Druckbedingungen auf den Mehrschichtenartikel, die ausreichend sind, um die Schichten zu verkleben.

[0012] In anderen Aspekten stellt die vorliegende Erfindung Mehrschichtenkonstruktionen bereit, die ein rückstrahlendes Bahnenmaterial, Klebstoffartikel und Kraftstoffleitungsschläuche und verwandte Komponenten einschließen, umfassend Mehrschichtenartikel, die gemäß den oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0013] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung eine Klebstoff-Zusammensetzung bereit, die brauchbar ist, um zwei ungleichartige Materialien miteinander zu verkleben, wobei die Zusammensetzung im Wesentlichen ein nicht fluoriertes polymeres Material umfasst, das basenbehandeltes, Amidgruppen-enthaltendes, im Wesentlichen nicht fluoriertes Polymer umfasst.

[0014] In der Praxis der Erfindung stellt die Verwendung eines basenbehandelten, Amidgruppen-enthaltenden Polymers, um eine "Verbindungs"schicht einzuschließen, einen Mechanismus zum Kleben einer breiten Vielfalt von im Wesentlichen nicht fluorierten polymeren Materialien an Schichten bereit, die aus Fluorpolymeren bestehen. Die im Wesentlichen nicht fluorierten polymeren Schichten, die die basenbehandelten, Amidgruppen-enthaltenden Polymere enthalten, sind auch mit einer Fluorpolymer-Schicht verarbeitbar und weisen sich ergebende physikalische Eigenschaften auf, die die Eigenschaften erfüllen oder übertreffen, die Polymere innenwohnen, welche die Kompositstruktur umfassen.

Ausführliche Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0015] Fluorpolymer-Materialien, die in der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, schließen solche Fluorpolymere ein, die strukturell allgemein in zwei Hauptklassen unterteilt werden. Eine erste Klasse schließt sol-

che thermoplastischen und elastomeren fluorierten Polymere, Homopolymere, Copolymeren, Terpolymere usw. ein, die interpolymerisierte Einheiten umfassen, die sich von Vinylidenfluorid (manchmal auch als "VF₂" oder "VDF" bezeichnet) ableiten. Vorzugsweise umfassen Fluorpolymer-Materialien der ersten Klasse wenigstens 3 Gew.-% interpolymerisierte Einheiten, die sich von VF₂ ableiten. Solche Polymere können Homopolymere von VF₂ oder Terpolymere und Copolymeren von VF₂ und anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren sein. [0016] VF₂-enthaltende Polymere und Copolymeren können durch wohlbekannte, herkömmliche Mittel hergestellt werden, z. B. durch die radikalische Polymerisation von VF₂ mit oder ohne ethylenisch ungesättigte Monomere. Die Herstellung kolloidaler wässriger Dispersionen solcher Polymere und Copolymeren wird z. B. im US Patent Nr. 4,335,238 beschrieben. Es folgt dem üblichen Verfahren zur Copolymerisation von fluorierten Olefinen in kolloidalen wässrigen Dispersionen, welches in Gegenwart wasserlöslicher Initiatoren wie z. B. Ammonium- oder Alkalimetallpersulfaten oder Alkalimetallpermanganaten – um Radikale zu erzeugen – und in Gegenwart von Emulgatoren, wie insbesondere den Ammonium- oder Alkalimetallsalzen von Perfluoroctansäure, durchgeführt wird.

[0017] Brauchbare fluorhaltige Monomere schließen die folgenden ein: Hexafluorpropylen ("HFP"), Tetrafluorethylen ("TFE"), Chlortrifluorethylen ("CTFE"), 2-Chlorpentafluorpropen, Perfluoralkylvinylether, z. B. CF₃OCF=CF oder CF₃CF₂OCF=CF₂, 1-Hydropentafluorpropen, 2-Hydropentafluorpropen, Dichlordifluorethylen, Trifluorethylen, 1,1-Dichlorfluorethylen, Vinylfluorid und Perfluor-1,3-dioxole, wie solche, die im US Patent Nr. 4,558,142 (Squire) beschrieben werden. Bestimmte fluorhaltige Diolefine sind auch brauchbar, wie Perfluordiallylether und Perfluor-1,3-butadien. Dieses fluorhaltige Monomer oder diese fluorhaltigen Monomere können auch mit fluorfreien, terminal ungesättigten olefinischen Comonomeren, z. B. Ethylen oder Propylen, copolymerisiert werden. Vorzugsweise sind wenigstens 50 Gew.-% aller Monomere in einer polymerisierbaren Mischung fluorhaltig. Dieses fluorhaltige Monomer kann auch mit iod- oder bromhaltigen Cure-Site-Monomeren copolymerisiert werden, um ein Peroxid-härtbares Polymer herzustellen. Geeignete Cure-Site-Monomere schließen terminal ungesättigte Monoolefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ein, wie Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1.

[0018] Im Handel erhältliche Fluorpolymer-Materialien der ersten Klasse schließen z. B. die folgenden ein: THV 200 Fluorpolymer (erhältlich von Dyneon LLC of Saint Paul, MN), THV 500 Fluorpolymer (auch von Dyneon LLC erhältlich), Kynar™ 740 Fluorpolymer (erhältlich von Elf Atochem North America, Inc.), Fluorel™ FC2178 Fluorpolymer (erhältlich von Dyneon LLC) und solche Fluorpolymere, die unter dem Warenzeichen "Viton" von DuPont verkauft werden.

[0019] Eine zweite Klasse von fluoriertem Material, das in der Praxis der Erfindung brauchbar ist, umfasst allgemein solche thermoplastischen und elastomeren fluorierten Polymere, Copolymeren, Terpolymere usw., die interpolymerisierte Einheiten umfassen, die sich von einem oder mehreren von Hexafluorpropylen ("HFP")-Monomeren, Tetrafluorethylen ("TFE")-Monomeren, Chlortrifluorethylen-Monomeren und/oder anderen perhalogenierten Monomeren ableiten, und die ferner von einem oder mehreren Wasserstoff-enthaltenden und/oder nicht fluorierten olefinisch ungesättigten Monomeren ableiten. Brauchbare olefinisch ungesättigte Monomere schließen Alkylenmonomere, wie Ethylen, Propylen, 1-Hydropentafluorpropen, 2-Hydropentafluorpropen, Vinylidenfluorid usw., ein.

[0020] Fluorpolymere der zweiten Klasse können durch Verfahren hergestellt werden, die in der Fluorpolymer-Technik bekannt sind. Solche Verfahren schließen z. B. die radikalische Polymerisation von Hexafluorpropylen- und/oder Tetrafluorethylen-Monomeren mit nicht fluorierten, ethylenisch ungesättigten Monomeren ein. Im allgemeinen können die erwünschten olefinischen Monomere in einer wässrigen kolloidalen Dispersion in Gegenwart von wasserlöslichen Initiatoren, wie Ammonium- oder Alkalimetallpersulfaten oder Alkalimetallpermanganaten, die Radikale erzeugen, und in Gegenwart von Emulgatoren, wie die Ammonium- oder Alkalimetallsalzen von Perfluoroctansäure copolymerisiert werden. Siehe z. B. US Patent Nr. 4,335,238.

[0021] Repräsentativ für die Fluorpolymer-Materialien der zweiten Klasse sind u. a. Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE), Poly(tetrafluorethylen-co-propylen), Poly(chlortrifluorethylen-co-ethylen) (ECTFE), und das Terpolymer Po-ly(ethylen-co-tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen), die alle durch die oben beschriebenen Polymerisationsverfahren hergestellt werden können. Viele brauchbare Fluorpolymer-Materialien sind auch im Handel erhältlich, z. B. von Dyneon LLC unter den Handelsbezeichnungen Hostaflon™ X6810, und X6820; von Daikin America, Inc., unter den Handelsbezeichnungen Neoflon™ EP-541, EP-521 und EP-610; von Asahi Glass Co. unter den Handelsbezeichnungen Aflon™ COP C55A, C55AX, C88A; und von DuPont unter den Handelsbezeichnungen Tefzel™ 230 and 290.

[0022] Die oben beschriebenen Fluorpolymere können miteinander oder mit einem anderen fluorierten oder nicht fluorierten Polymer vermischt werden, um ein vermischt Komposit-Material zu bilden, das zur Herstellung einer fluorierten Schicht brauchbar ist. Polyvinylidenfluorid kann z. B. mit Polymethylmethacrylat vermischt werden. Die beschriebenen Fluorpolymere können auch gemäß dem in WO 98/08879 beschriebenen Verfahren dehydrofluoriert werden.

[0023] Die im Wesentlichen nicht fluorierte Schicht oder "Verbindungs"-schicht der Erfindung umfasst in ihrem wesentlichsten Aspekt ein in der Schmelze verarbeitbares, basenbehandeltes, im Wesentlichen nicht fluorier-

tes polymeres Material, das eine Amidgruppe enthaltendes im Wesentlichen nicht fluoriertes Polymer umfasst, das durch In-Kontakt-Bringen mit einer geeigneten organischen oder anorganischen Base behandelt wird. Eine oder mehrere zusätzliche nicht fluorierte Polymere, die mit dem basenbehandelten polymeren Material mischbar sind, können auch in die Verbindungsschicht eingemischt werden. Eine gewisse Menge eines oder mehrerer aliphatischer Di- oder Polyamine kann auch zu der Verbindungsschicht gegeben werden, um deren Klebeeigenschaften weiterhin zu verbessern. Das Verbindungsschicht-Material, das die obigen Komponenten zusammen mit irgendwelchen zusätzlichen Hilfsstoffen umfasst, kann durch Vermischen der Komponenten in der Schmelze gemäß herkömmlichen Verfahren als diskontinuierliches Verfahren oder durch einen Doppelschneckenextruder als kontinuierliches Verfahren hergestellt werden.

[0024] Das in der Schmelze verarbeitbare, Amidgruppen enthaltende, im Wesentlichen nicht fluorierte Polymer kann mit der anorganischen Base auf jede beliebige Weise behandelt werden, die das nicht fluorierte Polymer in direkten Kontakt mit der Base bringt. Typischerweise wird dies am einfachsten durch die Behandlung des nicht fluorierten Polymers mit einer wässrigen Lösung einer geeigneten Base mit einer annehmbaren Konzentration, üblicherweise unter Erwärmung des Polymers in einem Bad der am Rückfluss kochenden Base, oder durch direktes Trockenvermischen der Base mit dem Polymer erreicht. Das sich ergebende basenbehandelte, im Wesentlichen nicht fluorierte polymere Material kann dann mit dem Fluorpolymer oder einem anderen ungleichartigen Material verarbeitet werden, um einen Mehrschichtenartikel oder eine Komposit-Struktur zu bilden, der (die) einen annehmbaren Grad an Zwischenschicht-Bindungsstärke aufweist.

[0025] Brauchbare Amidgruppen enthaltende, im Wesentlichen nicht fluorierte Polymere schließen Polyamide, Polyurethane, Polyimide, Polyharnstoffe, Polyamidimide und Polyetherimide ein, wobei Polyamide prinzipiell bevorzugt werden. Für diesen Zweck brauchbare Polyamide sind im allgemeinen im Handel erhältlich. Z. B. sind Polyamide wie jedes der wohlbekannten Nylons aus einer Vielzahl von Quellen erhältlich. Besonders bevorzugte Polyamide sind Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 11 oder Nylon 12. Zusätzlich zu diesen Polyamid-Materialien können auch andere Nylon-Materialien, wie Nylon 6,12, Nylon 6,9, Nylon 4, Nylon 4,2, Nylon 4,6, Nylon 7 und Nylon 8 verwendet werden. Ringhaltige Polyamide, z. B. Nylon 6,T und Nylon 6,I, können auch verwendet werden. Polyether-enthaltende Polyamide, wie PebaxTM-Polyamide, können auch verwendet werden. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass die Auswahl eines bestimmten Polyamid-Materials auf den physikalischen Anforderungen an die bestimmte Anwendung des sich ergebenden Artikel basieren sollte.

[0026] In der Schmelze verarbeitbare Polyamidimide, Polyetherimide und Polyimide können auch als Amidgruppe enthaltendes, im Wesentlichen nicht fluoriertes Basispolymer verwendet werden. Der Ausdruck "in der Schmelze verarbeitbar" wird hierin verwendet, um Polymere zu beschreiben, die unter den Bedingungen, denen sie bei der praktischen Durchführung der Verfahren der Erfindung unterworfen werden, geschmolzen werden oder in der Schmelze verarbeitbar sind. Die brauchbarsten Polyamide, Polyamidimide, Polyetherimide und Polyimide sind diejenigen, die in der Schmelze bei oder unterhalb von etwa 300°C, mehr bevorzugt bei oder unterhalb von etwa 260°C verarbeitbar sind.

[0027] Brauchbare Polyamidimide sind im Handel erhältlich und schließen z. B. Polyamidimide ein, die unter dem Handelsnamen TORON von Amoco Chemical Corporation of Chicago, IL verkauft werden. Brauchbare Polyetherimide sind auch im Handel erhältlich und schließen solche ein, die unter dem Handelsnamen ULTEM von General Electric Plastics of Pittsfield, MA verkauft werden. Andere brauchbare im Handel erhältliche Basispolymere können mit den Amid-enthaltenden Polymeren vermischt werden. Diese schließen Polyester, Polycarbonate, Polyketone und Polyharnstoffe ein. Diese Materialien sind im Allgemeinen im Handel erhältlich, einschließlich der SELAR-Polyester von DuPont (Wilmington, DE), der LEXAN-Polycarbonate (General Electric, Pittsfield, MA), der KADEL-Polyketone (Amoco, Chicago, IL) und der SPECTRIM-Polyharnstoffe (Dow Chemical, Midland, MI).

[0028] Polyurethane können auch als Amidgruppe enthaltendes, im Wesentlichen nicht fluoriertes Polymer verwendet werden. Brauchbare Polyurethane schließen aliphatische, cycloaliphatische aromatische und polycyclische Polyurethane ein. Diese Polyurethane werden typischerweise durch Umsetzung eines polyfunktionalen Isocyanats mit einem Polyol, oft in Gegenwart eines Katalysators, gemäß wohlbekannten Reaktionsmechanismen hergestellt. Brauchbare Diisocyanate, die zur Herstellung eines Polyurethans verwendet werden können, schließen z. B. Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat ein. Kombinationen von einem oder mehreren polyfunktionalen Isocyanaten können auch verwendet werden. Brauchbare Polyole schließen Polypentylene-dipatglycol, Polytetramethylenetherglycol, Polyethylenglycol, Polycaprolactondiol, Poly-1,2-butylenoxidglycol und Kombinationen derselben ein. Kettenverlängerer, wie Butandiol oder Hexandiol können gegebenenfalls auch in der Umsetzung verwendet werden. Viele brauchbare Polyurethane sind auch im Handel erhältlich und schließen die folgenden ein: PN-04 oder PN-09 von Morton International, Inc., Seabrook, New Hampshire, und X-4107 von B. F. Goodrich Company, Cleveland, Ohio.

[0029] Jede beliebige einer großen Klasse von organischen und anorganischen Basen kann verwendet werden, um das Amidgruppe enthaltende, im Wesentlichen nicht fluorierte Polymer in der oben beschriebenen Weise zu behandeln. Solche Klassen von Basen schließen solche ein, die durch irgendeine der Formeln:

$X^+(OH)^{-n}$ $X^+(OR)^{-n}$ $X^+(OCY_2R_f)^{-n}$ $X^+(OSi(R)_3)^{-n}$ $X^+(SC(O)R)^{-n}$

dargestellt werden, wobei

n 1 oder 2 ist

X ein einwertiges Alkalimetallion oder ein zweiwertiges Erdalkalimetallion ist, vorzugsweise Kalium oder Natrium, oder wenn n 1 ist, dann ist X ein Ammoniumion;

R eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome, wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann; wobei R vorzugsweise nicht mehr als etwa 6 Kohlenstoffatome enthält;

R_f eine teilweise oder vollständig fluorierte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die auch ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome, wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, enthalten kann, und die auch lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann, wie die oben definierte R-Gruppe, wobei R_f vorzugsweise nicht mehr als etwa 6 Kohlenstoffatome enthält; undjedes Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine wie oben definierte R- oder R_f-Gruppe ist, mit der Maßgabe, dass beide Y-Gruppen jedoch nicht R_f sind.

[0030] Andere Basen, die in der Erfindung brauchbar sind, schließen Ammoniumcarbonat und Natriumsulfid ein.

[0031] Die polymeren Schichten, die Komposit-Strukturen der Erfindung umfassen, können gegebenenfalls Additive einschließen, wie solche, die typischerweise bei anderen thermoplastischen Anwendungen verwendet werden. Solche zusätzlichen Hilfsstoffe schließen z. B. die folgenden ein: Pigmente, Klebrigmacher, Füllstoffe, elektrisch leitfähige Materialien (wie solche, die im US Patent Nr. 5,552,199 beschrieben werden), elektrische Isolationsmaterialien, Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, Gleitmittel, Verfahrenshilfsmittel, schlagzähmmachende Hilfsstoffe, Viskositätsverbesserer sowie irgendeine geeignete Mischung oder Mischungen derselben.

[0032] Eine oder mehrere Organoonium-Verbindungen können auch in das im Wesentlichen nicht fluorierte polymere Material als katalytisches Mittel eingefügt werden, um weiterhin die Klebeeigenschaften des Materials zu verbessern. Wie in der Technik bekannt ist, ist ein Organoonium der kationische Teil des Salzes einer Lewis-Base (z. B. Phosphin, Amin, Ether und Sulfid), der sich aus der Umsetzung der Lewis-Base mit einem geeigneten Alkylierungsmittel (z. B. einem Alkylhalogenid oder einem Acylhalogenid) ergibt, was eine Zunahme der Wertigkeit des elektronenspendenden Atoms der Lewis-Base und eine positive Ladung auf der Organoonium-Verbindung ergibt. Viele der Organoonium-Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, enthalten wenigstens ein Heteroatom, d. h. ein Nicht-Kohlenstoffatom, wie N, P, S, O, das an organische oder anorganische Reste gebunden ist. Eine Klasse von quartären Organoonium-Verbindungen, die in der vorliegenden Erfindung besonders brauchbar sind, umfasst allgemein relativ positive und relativ negative Ionen, wobei ein Phosphor-, Arsen-, Antimon- oder Stickstoffatom im allgemeinen das zentrale Atom des positiven Ions ausmacht, und das negative Ion ein organisches oder anorganisches Anion (z. B. Halogenid, Sulfat, Sulfonat, Acetat, Phosphat, Phosphonat, Hydroxid, Alkoxid, Phenoxid, Bisphenoxid) sein kann.

[0033] Viele der brauchbaren Organoonium-Verbindungen sind beschrieben worden und in der Technik bekannt. Siehe z. B. die US Patente Nr. 4,233,421 (Worm), 4,912,171 (Grootaert et al.), 5,086,123 (Guenther et al.) und 5,262,490 (Kolb et al.). Fluorierte Oniums, wie solche, die im US Patent Nr. 5,591,804 (Coggio et al.) beschrieben werden, können auch verwendet werden. Repräsentative Beispiele schließen die folgenden einzeln aufgeführten Verbindungen und deren Mischungen ein:

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid

Tributylallylphosphoniumchlorid
Tributylbenzylammoniumchlorid
Tetrabutylammoniumbromid
Triphenylsulfoniumchlorid
Tritolylsulfoniumchlorid
8-Benzyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceniumchlorid
Benzyltris(dimethylamino)phosphoniumchlorid
Benzyl(diethylamino)diphenylphosphoniumchlorid.

[0034] Verfahren, die in der Fluorpolymer-Technik bekannt sind, können verwendet werden, um einen verklebten Mehrschichtenartikel herzustellen, in dem ein Fluorpolymer-Material in festem Kontakt mit dem im Wesentlichen nicht fluorierten polymeren Mischungsmaterial steht. Z. B. können das Fluorpolymer und das im Wesentlichen nicht fluorierte polymere Material durch bekannte Verfahren zu dünnen Folienschichten geformt werden. Die fluorierte Schicht und die im Wesentlichen nicht fluorierte Schicht können dann unter Wärme und/oder Druck zusammen laminiert werden, um einen verklebten Mehrschichtenartikel zu bilden. Alternativ dazu können das Fluorpolymer und das im Wesentlichen nicht fluorierte polymere Mischungsmaterial zusammen mit einer oder mehreren zusätzlichen Schichten – falls es erwünscht ist – zu einem Mehrschichtenartikel coextrudiert werden. Siehe diesbezüglich z. B. die US Patente Nr. 5,383,087 und 5,284,184.

[0035] Die Wärme und der Druck bei dem Verfahren, durch welche die Schichten zusammengebracht werden (z. B. Coextrusion oder Laminierung), können ausreichend sein, um eine angemessene Adhäsion zwischen den Schichten bereitzustellen. Es kann jedoch erwünscht sein, den sich ergebenden Mehrschichtenartikel z. B. mit zusätzlicher Wärme, zusätzlichem Druck oder beiden weiterhin zu behandeln, um eine zusätzliche Klebefestigkeit zwischen den Schichten bereitzustellen. Ein Weg zur Bereitstellung von zusätzlicher Wärme – wenn der Mehrschichtenartikel durch Extrusion hergestellt wird – erfolgt dadurch, dass man das Kühlen des Mehrschichtenartikels nach der Coextrusion verzögert. Alternativ dazu kann zusätzliche Wärme dem Mehrschichtenartikel zugefügt werden, indem man die Schichten bei einer Temperatur laminiert oder coextrudiert, die höher als notwendig ist, um die verschiedenen Komponenten lediglich zu verarbeiten. Oder als weitere Alternative kann der fertige Mehrschichtenartikel während einer ausgedehnten Zeitspanne bei einer erhöhten Temperatur aufbewahrt werden. Z. B. kann der fertige Mehrschichtenartikel in einen Ofen oder ein erwärmtes Flüssigkeitsbad oder eine Kombination von beiden gelegt werden.

[0036] Ähnliche Verfahren können auch verwendet werden, um einen verbundenen Mehrschichtenartikel herzustellen, bei dem das im Wesentlichen nicht fluorierte polymere Mischungsmaterial in festem Kontakt mit einem ungleichartigen nicht fluorierten Material steht.

[0037] Die Verfahren der vorliegenden Erfindung stellen Mehrschichtenartikel bereit, die eine leichte Verarbeitbarkeit und eine verbesserte Zwischenschicht-Klebefestigkeit zwischen einer fluorierten Schicht und einer im Wesentlichen nicht fluorierten Schicht oder zwischen zwei im Wesentlichen ungleichartigen nicht fluorierten Schichten aufweisen. Mehrschichtenartikel der Erfindung können als Folien, Behälter oder Rohrleitungen brauchbar sein, für die spezielle Kombinationen von Sperrsicht-Eigenschaften, Hoch- und Tieftemperaturbeständigkeit und chemische Beständigkeit notwendig sind. Solche Verfahren und Zusammensetzungen sind besonders bei der Herstellung von Mehrschichtenartikeln brauchbar, die ein Fluorpolymer-Material umfassen, das zur Verwendung in Motorfahrzeugen geeignet ist, z. B. Kraftstoffleitungsschläuche und für Folien und blasgeformte Artikel, wie Flaschen, bei denen die chemische Beständigkeit und die Sperrsicht-Eigenschaften wichtig sind.

[0038] Die Mehrschichtenartikel können zwei, drei oder sogar mehr separate Schichten aufweisen. Z. B. umfasst die vorliegende Erfindung einen Mehrschichtenartikel, der eine fluorierte Schicht, eine im Wesentlichen nicht fluorierte Schicht und gegebenenfalls weiterhin eine oder mehrere zusätzliche Schichten einschließt, die fluorierte oder nicht fluorierte Beschichtungen umfassen. Als spezielles Beispiel kann ein Zweischichtenartikel gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, wobei der Zweischichtenartikel eine fluorierte Schicht und eine im Wesentlichen nicht fluorierte Schicht umfasst, die das Amin-funktionalisierte Basispolymer enthält, wobei die Bonding-Zusammensetzung verwendet wird, um die Klebefestigkeit zwischen den beiden Schichten zu erhöhen. Eine oder mehrere zusätzliche Schichten, die fluoriertes oder nicht fluoriertes Polymer umfassen, können entweder danach oder gleichzeitig damit (d. h. um einen Dreischichtenartikel zu bilden) an eine oder mehrere der fluorierten Schicht oder der im Wesentlichen nicht fluorierten Schicht geklebt werden, um einen Mehrschichtenartikel zu bilden, der drei oder mehr Schichten aufweist.

[0039] Jedes geeignete fluorierte oder nicht fluorierte polymere Material kann als zusätzliche Schicht verwendet werden, vor allem brauchbar sind unter denselben eine Anzahl wohlbekannter Polymere auf Kohlenwasserstoff-Basis. Thermoplastische Polyamide, Polyurethane, Polyolefine, Polyester und Acrylat- und Methacrylat-Polymeren und -Copolymere sind in solchen Ausführungsformen brauchbar. Jedes der oben beschriebenen Fluorpolymere kann auch zu den Mehrschichtenartikeln der Erfindung gegeben werden.

[0040] Unter Verwendung von Auswahltechniken kann ein Mehrschichtenverbundartikel konstruiert werden, der die kombinierten Vorteile jeder Bestandteil bildenden Schicht aufweist. Z. B. kann ein Fluorpolymer, das

einen besonderen Vorteil zum Verbinden mit einem ausgewählten, im Wesentlichen nicht fluorierten polymeren Material (wie das im Handel erhältliche THV 200) aufweist, als Fluorpolymer-Schicht in unmittelbarer Nachbarschaft zur Schicht des im Wesentlichen nicht fluorierten Polymers verwendet werden, und ein Fluorpolymer, das relativ überlegene Dampf-Sperrschichteigenschaften (wie das im Handel erhältliche THV 500) aufweist, kann an die nächstgelegene Fluorpolymer-Schicht gebunden werden. Ein so gebildeter Verbundstoff besitzt die kombinierten Vorteile seiner Bestandteil bildenden Schichten: eine überlegene Bindungsfestigkeit und überlegene Dampf-Sperrschichteigenschaften.

[0041] Transparente Ausführungsformen der Mehrschichten-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können besonders brauchbar sein bei der allgemeinen Konstruktion von rückstrahlenden Bahnenmaterial-Artikeln und insbesondere, wenn eine Beständigkeit gegenüber chemischen Substanzen, Lösungsmitteln, Verschmutzungen und/oder eine reduzierte Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeit und/oder eine gute Zwischenschichthaftung bei flexiblen Bahnenmaterialien, die einem starken Verbiegen und Biegen unterzogen werden, notwendig sind.

[0042] Die Zusammensetzungen der Erfindung können rückstrahlend gemacht werden, indem man rückstrahlende Elemente auf einer Seite der Zusammensetzung ausbildet oder alternativ dazu, indem man eine rückstrahlende Basisfolie durch einen transparenten Klebstoff oder durch direkte Laminierung befestigt. Die rückstrahlende Basisfolie kann ein Teil mit rückstrahlenden Corner-Cube-Elementen umfassen, oder sie kann eine rückstrahlende Struktur auf Mikrokügelchen-Basis umfassen, z. B. kann sie eine Einzelschicht von transparenten Mikrokügelchen und ein rückstrahlendes Mittel umfassen, das auf der gegenüberliegenden Seite der Einzelschicht der Mehrschichten Zusammensetzung angeordnet ist. Es wird bevorzugt, dass die Basisschicht auf einer Nicht-Fluorpolymer-Schicht der Mehrschichten-Zusammensetzung angeordnet ist. Eine Ausführungsform der Erfindung schließt den eingekapselten rückstrahlenden Bahnenmaterial-Artikel ein, wie er im US Patent Nr. 3,190,178 offenbart wird, in welchem die Deckschicht durch eine Mehrschichten-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung bereitgestellt wird.

[0043] Rückstrahlende Artikel der Erfindung können in steifer oder flexibler Form hergestellt werden. Mehrschichten-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können als Sperrsichten verwendet werden. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung schließt Artikel gemäß dem US Patent Nr. 5,069,964 ein, in welchen die Weichmacher-beständige Sperrsicht eine Mehrschichten-Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst. Die Mehrschichten-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind speziell zur Konstruktion von flexiblen rückstrahlenden Bahnenmaterial-Artikeln brauchbar. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung schließt einen rückstrahlenden Artikel gemäß PCT WO 95/11464 oder WO 95/11466 ein, wobei die flexible Überzugsfolie, die in PCT WO 95/11464 beschrieben wird, oder die flexible Körperschicht von WO 95/11466 aus einer Mehrschichten-Zusammensetzung gemäß der Erfindung besteht. Geeignete Fluorpolymere, die interpolymerisierte Vinylidenfluorid-Einheiten umfassen, des Typs, der zur Verwendung bei flexiblen Bahnenmaterialien gemäß diesen zwei Patentanmeldungen aufgeführt wird, können Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) sein, z. B. Kynar FlexTM-2800, erhältlich von Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, Pennsylvania, oder Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen-co-vinylidenfluorid), z. B. THV 200 oder 500. Die Nicht-Fluorpolymer-Schicht kann in solchen Konstruktionen irgendeines der Nicht-Fluorpolymere sein, die in den obigen Patentanmeldungen aufgeführt werden, z. B. ionomere Ethylen-Copolymere, Polyethylene niedriger Dichte, Polyethylen-Copolymere oder aliphatische oder aromatische Polyurethane oder ähnliche Verbindungen. Für hochflexible Produkte wird insbesondere eine Mehrschichten-Zusammensetzung der Erfindung bevorzugt, die eine THV-Schicht und eine Polyurethan-Schicht einschließt. Die Mikrostrukturelemente, die entweder fest verbundene oder abgetrennte Cube-Corner einschließen, können mikrorepliziert werden, vorzugsweise auf der Nicht-Fluorpolymerschicht. Alternativ dazu können die Mehrschichten-Zusammensetzungen an Mikrostrukturelementen geklebt sein. Wie klar ist, kann jede konventionelle Form von rückstrahlenden Mikrostrukturelementen verwendet werden, einschließlich z. B. Anordnungen von geneigten, ziegelförmigen, speziell geformten, gefärbten oder farblosen Cube-Corner-Elementen.

[0044] Gleichermaßen können Mehrschichten-Zusammensetzungen bei rückstrahlenden Bahnmaterial-Produkten verwendet werden, die Mikrokügelchen in einer Basisschicht einschließen. Spezielle Ausführungsformen der Erfindung schließen rückstrahlende Artikel gemäß den US Patenten Nr. 4,896,943, 4,025,159 oder 6,066,098 ein, wobei die Abdeckfolie der US Patente Nr. 4,896,943 oder 4,025,159 oder die Abdeckfolie des US Patents Nr. 6,066,098 aus einer Mehrschichten-Zusammensetzung gemäß der Erfindung besteht. Die Mehrschichten Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können weiterhin rückstrahlende Mikroelemente, wie transparente Mikrokügelchen, einschließen, die in die Fluorpolymer- oder die Nicht-Fluorpolymer-Schicht eingefügt sind, z. B. kann in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Fluorpolymer-Schicht einer Mehrschichten Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung die kontinuierliche darüber liegende Deckschicht des US Patents Nr. 3,551,025 ausmachen und die Nicht-Fluorpolymer-Schicht kann das Bindemittel derselben ausmachen.

[0045] Die durch die vorliegende Erfindung gelehnten Klebstoffartikel umfassen eine Klebstoffsicht aus einem Klebematerial, das als äußere Schicht der bereits beschriebenen Mehrschichtenverbund-Konstruktionen

angeordnet ist, und solche Artikel können insbesondere eine Anwendung als Lackersatz-Folien finden. Irgendeiner einer breiten Vielfalt von Klebstoffen kann zweckmäßigerweise in solche Artikel eingefügt werden, einschließlich solcher, die thermoplastisch (schmelzbar), wärmehärtbar (Härtung zu einem vernetzten Zustand) oder Kombinationen derselben sind. Eine bestimmte Klasse von Klebstoffen sind diejenigen, welche von Natur aus Haftkleber sind. D. h. sie weisen eine permanente und aggressive Klebrigkei an einer großen Vielfalt von Substraten bei Raumtemperatur auf. Viele Haftklebematerialien sind in der Klebetechnik bekannt, und solche, die geeignet sind, können Acrylatester, Acrylamide, thermoplastische Elastomere, natürliche Kautschuke, Olefine, Silicone, Vinylether, Ester, Urethane sowie ausgewählte Polymere und Copolymere dieser Materialien und Mischungen derselben umfassen. Die tatsächliche Auswahl des Klebstoffs hängt stark von dem Endgebrauch ab, für den der Fachmann den fertigen Klebstoffartikel anwendet. Einige brauchbare Haftkleber werden z. B. in den US Patenten Nr. Re 24,906, 4,112,213 und 4,323,557 beschrieben. Der Fachmann wird erkennen, dass die oben erwähnten Klebstoff-Komponenten auch verschiedene chemische Modifizierungsmittel einschließen können, um die Brauchbarkeit bereitzustellen, der für eine bestimmte Anwendung notwendig ist, z. B. Klebrigmacher, Vernetzungsmittel, Stabilisatoren und Initiatoren.

[0046] Ebenfalls brauchbar sind verschiedene wärmehärtbare Klebstoffe, die z. B. bei Einwirkung von Feuchtigkeit, Wärme, Strahlung usw. zu einem unschmelzbaren, vernetzten Zustand härten können. Brauchbare wärmehärtbare Klebstoffe schließen solche ein, die durch Additionspolymerisationsverfahren aus z. B. ungesättigten Polyester, Epoxy-Verbindungen, Urethanen, Cyanoacrylaten sowie Mischungen dieser Komponenten oder Polymere, Copolymere, Ppropf-Copolymere und interpenetrierende Netzwerke, die dieser Komponenten umfassen, gebildet werden. Weitere Informationen über viele unterschiedliche Klebstofftypen können in I. Skeist, Herausg., Handbook of Adhesives, 3. Aufl., 1990, gefunden werden.

[0047] Um eine Klebstoffsicht auf ein Substrat-Trägermaterial aufzutragen, kann jedes beliebige Beschichtungsverfahren verwendet werden, wie Tiefdruck-Beschichtungsverfahren, Sprühbeschichtungsverfahren, Düsenbeschichtungsverfahren, wie Vorhangbeschichtungsverfahren und Fluid-tragendes Düsen-Verfahren ("fluid bearing die method") oder Heißschmelz-Beschichtungserfahren. Das bestimmte ausgewählte Verfahren kann von dem Typ des ausgewählten Klebstoffs (d. h. ein Strukturkleber gegenüber einem Haftkleber) sowie von der Chemie des ausgewählten Klebstoffs abhängen. Nachdem der Klebstoff auf das Substrat aufgetragen ist, kann die Klebstoffsicht gegebenenfalls durch bekannte Verfahren, wie durch Einwirkung von Strahlung, Wärme oder Feuchtigkeit, gehärtet werden.

[0048] Andere Ausführungsformen der hierin bereitgestellten Klebstoffartikel umfassen drei oder mehr zusätzliche Schichten, die auf irgendeiner der gegenüberliegenden Flächen einer fluorierten oder einer im Wesentlichen nicht fluorierten Schicht angeordnet sind, wobei auf wenigstens einer der äußeren Schichten das Klebstoff-Material aufgetragen ist. Es ist klar, dass, wenn eine oder mehrere dieser zusätzlichen Schichten ein im Wesentlichen nicht fluoriertes Polymer umfassen, diese zusätzliche Schicht auch eine Bonding-Zusammensetzung enthalten kann. Dies würde sich als nützlich erweisen, wenn z. B. eine Fluorpolymer-Schicht sandwichartig zwischen zwei ungleichartigen polymeren Schichten angeordnet ist, und um diese drei Schichten zu verkleben, könnten die beiden ungleichartigen Schichten, die mit der fluorierten Schicht in Kontakt stehen, die Bonding-Zusammensetzung enthalten. Zusätzliche Schichten können dann auf irgendeiner oder beiden Seiten einer solchen Konstruktion angeordnet werden.

[0049] In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung kann der Klebstoffartikel eine Anwendung als Strömungswiderstand-reduzierender Artikel, wie eine Strömungswiderstand-reduzierende Folie, finden. Bei einer solchen Anwendung wird eine Fluorpolymer-Schicht in einer Strömungswiderstand-reduzierenden, strukturierten Schicht vor, während oder nach dem Verkleben mit einer oder mehreren Schichten des Artikels gebildet. Eine solche Strömungswiderstand-reduzierende, strukturierte Fluorpolymer-Schicht kann z. B. durch Extrusion oder Auftragen des Fluorpolymers auf eine strukturierte Folie oder Walze hergestellt werden. Wenn das Fluorpolymer von der strukturierten Folie oder Walze entfernt wird, wird eine Fläche des Fluorpolymers zu einem Strömungswiderstand-reduzierenden Muster ausgebildet. Die nicht strukturierte Fläche der strukturierten Fluorpolymer-Schicht wird mit anderen Schichten verklebt, einschließlich der im Wesentlichen nicht fluorierten Schicht, um einen Strömungswiderstand-reduzierenden Klebstoffartikel herzustellen. Ein solcher den Strömungswiderstand-reduzierender Klebstoffartikel kann den Strömungswiderstand reduzieren, der durch ein Fluid (z. B. Luft, Gas, Wasser) erzeugt wird, das über die strukturierte, fluorierte Schicht strömt. Die äußere freigelegte Fläche eines solchen Artikels ist mit einem Strömungswiderstand-reduzierenden Muster versehen.

[0050] Obwohl eine Vielfalt von Wellenformen verwendet werden kann, um die strukturierte Schicht zu erzeugen, werden solche bevorzugt, die typischerweise eine Reihe von im Wesentlichen parallelen Bergspitzen umfassen, die durch eine Reihe von im Wesentlichen parallelen Tälern getrennt sind. Die strukturierte Oberfläche kann ein symmetrisches Sägezahnmuster sein, in dem alle Spitzen identisch sind, ebenso wie alle Täler, obwohl parallele Spitzen unterschiedlicher Höhen durch eine Reihe von parallelen Tälern getrennt sein können. Das Sägezahnmuster kann auch alternierende, parallele, asymmetrische Spitzen umfassen, die durch eine Reihe von parallelen, asymmetrischen Tälern getrennt sind.

[0051] Die Ausmaße der Bergspitzen und Täler sind nicht entscheidend, mit der Maßgabe, dass sie, unab-

hängig davon, welche Strukturoberfläche verwendet wird, eine erwünschte Reduktion des Strömungswiderstandes bereitstellen. Die optimalen Ausmaße hängen in gewissem Maße von der Geschwindigkeit ab, mit welcher der zu bedeckende Körper durch das Fluid transportiert wird (oder der Geschwindigkeit, mit der das Fluid über den Körper transportiert wird). Es wurde gefunden, dass Spitzen einer Höhe von etwa 10 bis 250 µm (etwa 0,4 bis 10 mil) brauchbar sind. Innerhalb dieses Bereiches wird es bevorzugt, dass die Spitzen für Hochgeschwindigkeitsanwendungen (z. B. Luftfahrt) etwa 20 bis 150 µm (etwa 0,8 bis 6 mil) hoch sind. Der Abstand von Spitze zu Spitze zwischen benachbarten Spitzen kann gleichermaßen variieren, und zwar in Abhängigkeit von der Anwendung des Artikels. Ein Abstand von etwa 10 bis 250 µm (etwa 0,4 bis 10 mil) ist brauchbar, obwohl bei Luftfahrt-Anwendungen ein Abstand von etwa 20 bis 150 µm (etwa 0,8 bis 6 mil) bevorzugt wird. Der zwischen benachbarten Spitzen eingeschlossene Winkel kann auch variieren. Obwohl flache und runde Täler brauchbar sein können, wird es bevorzugt, dass die Täler und Spitzen im Allgemeinen eine V-Form aufweisen und einen eingeschlossenen Winkel von 15° bis 140°, mehr bevorzugt von 50° bis 60° haben.

[0052] Die den Strömungswiderstand reduzierenden Artikel der Erfindung können leicht auf eine Vielfalt von Körpern aufgetragen werden, um den Strömungswiderstand zu reduzieren, der erfahren wird, wenn der Körper durch ein fluides Medium hindurchgeht oder wenn das Fluid über den Körper geleitet wird. Vorzugsweise ist der Artikel dergestalt an dem Körper angeordnet, dass die strukturierte Fläche eine maximale Strömungswiderstand-Reduktion bereitstellt. Wenn die strukturierte Fläche im Wesentlichen parallele Spitzen und Täler umfasst, wird eine maximale Strömungswiderstand-Reduktion erreicht, wenn die Spitzen und Täler im Allgemeinen parallel zur Fluidströmung vorliegen. Körper, auf die der den Strömungswiderstand reduzierende Artikel aufgetragen werden kann, schließen die Oberfläche eines Flugzeugs, der Rumpf eines Boots oder eines beliebigen Wasserfahrzeuges, die Oberfläche eines Motorfahrzeuges oder die Innenfläche eines Fluid-befördernden Kanals ein. Die strukturierten Klebstoffartikel der Erfindung können auch als strukturierte Lacksatz-Folien verwendet werden, und sie können auch verwendet werden, um bestimmte erwünschte optische Effekte zu erreichen, die verwendet werden können, um das Aussehen des Körpers zu verändern, auf den sie aufgetragen werden.

[0053] Die folgenden Beispiele dienen zum Verständnis der vorliegenden Erfindung und sollen nicht so aufgefasst werden, dass der Umfang der Erfindung darauf beschränkt ist. Falls nichts Anderweitiges angegeben wird, sind alle Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen.

Beispiele

Testmethoden

Schälfestigkeit

[0054] Die Schälfestigkeit von laminierten Proben wurde gemäß den Testmethoden bestimmt, die in ASTM D-1876 mit dem Titel "Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives" – üblicherweise als "T-Schäl"-Test bekannt – beschrieben werden. Die Schäldaten wurden unter Verwendung eines Instron™ Modell 1125 Testgeräts (erhältlich von Instron Corp., Canton, MA) erhalten, der mit einem Sintech Testen 20 (erhältlich von MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN) versehen ist. Der Instron-Tester wurde mit einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 100 mm/min betrieben. Die Schälfestigkeit, die in kg/2,54 cm Breite als Durchschnittswert von drei Proben angegeben wird, wurde als die durchschnittliche Last berechnet, die während des Schältests gemessen wurde.

Herstellungen der Verbindungsschicht

Beispiel 1

[0055] Basenbehandeltes Nylon wurde durch Erwärmen von Nylon-Pellets (Vestamido™ L2101H, erhältlich von Hüls America, Inc., Piscataway, NY, 100 g) unter Rühren bei leichtem Rückflusskochen in methanolischem KOH (6,0 g KOH in 150 ml MeOH) über Nacht hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt, die Nylon-Pellets wurden durch Filtration abgetrennt, einmal mit Methanol (60 ml) gewaschen und 4 bis 6 Stunden lang bei 60°C unter reduziertem Druck (30 mm Hg) getrocknet. Ein Teil des getrockneten, basenbehandelten Nylons wurde anschließend zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Anfangsdruck von etwa 30 kPa zusammenpresste. Die Folie wurde zu Abschnitten von 2,54 cm × 7,62 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Beispiel 2

[0056] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 1 beschrieben wird, außer dass ethanolisches KOH anstelle von methanolischem KOH verwendet wurde und die behandelten Nylon-Pellets mit Ethanol gewaschen wurden.

Beispiel 3

[0057] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 1 beschrieben wird, außer dass ethanolisches Ba(OH)₂ anstelle von methanolischem KOH verwendet wurde und die behandelten Nylon-Pellets mit Ethanol gewaschen wurden.

Beispiel 4

[0058] Basenbehandelter Nylon wurde hergestellt, indem man eine Mischung von Nylon-Pellets (VestamidoTM L2101F, 24,75 g) und Kaliumhydroxid (0,25 g) in einem PlasticorderTM (ein Mischer mit Innenschüssel, der mit zwei Scheibenmessern versehen ist, erhältlich von C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ) 10 Minuten lang bei 200°C mit einer Mischgeschwindigkeit von 60 bis 70 U/min kompoundierte. Nach dem Vermischen wurde ein Teil des kompoundierten Materials zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem TeflonTM-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Druck von etwa 30 kPa zusammenpresste. Die Folie wurde zu Abschnitten von 2,54 cm × 7,62 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Beispiel 5

[0059] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 4 beschrieben wird, außer dass die Kompoundierungsmischung aus Nylon-Pellets (VestamidoTM L2101F, 98,0 g) und Kaliumhydroxid (2,0 g) bestand.

Beispiel 6

[0060] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 4 beschrieben wird, außer dass die Kompoundierungsmischung aus Nylon-Pellets (VestamidoTM L2101F, 24,75 g), Kaliumhydroxid (0,25 g) und Tetrabutylphosphoniumbromid (0,25 g, erhältlich von Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) bestand.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

[0061] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 4 beschrieben wird, außer dass die Kompoundierungsmischung aus Nylon-Pellets (VestamidoTM L2101F, 24,875 g), Kaliumhydroxid (0,125 g) und 1,2-Diamindodecan (DDDA, 0,125 g, erhältlich von Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI) bestand.

Beispiel 8

[0062] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 1 beschrieben wird, außer dass wässriges Ammoniumhydroxid (28 ml von 28 bis 30 gewichtsprozentigem NH₃) anstelle von methanolischem KOH verwendet wurde.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

[0063] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 4 beschrieben wird, außer dass die Kompoundierungsmischung aus Nylon-Pellets (VestamidoTM L2101F, 24,875 g), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU, erhältlich von Aldrich Chemical Co., Inc., 0,25 g) und Tetrabutylphosphoniumbromid (0,25 g) bestand.

Beispiel 10

[0064] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 4 beschrieben wird, außer dass die Kompoundierungsmischung aus Nylon-Pellets (VestamidoTM L2101F, 20,0 g) und Na-

triumphenoxid (erhältlich von Aldrich Chemical Co., Inc., 0,6 g) bestand.

Beispiel 11

[0065] Eine basenbehandelte Nylon-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 4 beschrieben wird, außer dass die Kompondierungsmischung aus Nylon-Pellets (Vestamido™ L2101F, 20,0 g) und Natriumtrimethylsilanolat (erhältlich von Aldrich Chemical Co., Inc., 0,6 g) bestand.

Beispiel 12

[0066] Nylon-Pellets wurden im Wesentlichen so mit KOH behandelt, wie im Beispiel 4 beschrieben wird, außer dass die Kompondierungsmischung aus Nylon-Pellets (Vestamido™ L2101F, 99,0 g) und Kaliumhydroxid (1,0 g) bestand. Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, MI = 9,8, ein aliphatisches Polyurethan, erhältlich von Morton International, Chicago, IL, 50 g) und basenbehandeltes Nylon (50 g) wurden anschließend 10 Minuten lang bei 200°C in dem Plasticorder™ kompondiert. Nach dem Vermischen wurde ein Teil des kompondierten Materials zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Druck von etwa 30 kPa zusammenpresste.

Beispiel 13

[0067] Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 80 g) und basenbehandeltes Nylon, das hergestellt wurde, wie im Beispiel 5 beschrieben wird (20 g), wurden 10 Minuten lang bei 200°C in dem Plasticorder™ kompondiert. Nach dem Vermischen wurde ein Teil des kompondierten Materials zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Druck von etwa 30 kPa zusammenpresste.

Beispiel 14

[0068] Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 50 g) und basenbehandeltes Nylon, das hergestellt wurde, wie im Beispiel 5 beschrieben wird (50 g), wurden 10 Minuten lang bei 200°C in dem Plasticorder™ kompondiert. Nach dem Vermischen wurde ein Teil des kompondierten Materials zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Druck von etwa 30 kPa zusammenpresste.

Beispiel 15

[0069] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde hergestellt, indem man Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 100 g) unter Rühren bei leichtem Rückflusskochen in methanolischem NH₄OH (20 ml einer 20-30%igen, wässrigen NH₃-Lösung in 200 ml MeOH) über Nacht erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die Polyurethan-Pellets wurden durch Filtration abgetrennt, einmal mit Methanol (60 ml) gewaschen und 4 bis 6 Stunden lang bei 60°C unter reduziertem Druck (30 mm Hg) getrocknet. Ein Teil des getrockneten, basenbehandelten Polyurethans wurde anschließend zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Druck von etwa 30 kPa zusammenpresste. Die Folie wurde zu Abschnitten von 2,54 cm × 7,62 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Beispiel 16

[0070] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde hergestellt, indem man Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 25,0 g) 12 Stunden lang unter Rühren bei 35–40°C in wässrigem 5,3 N KOH erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die Polyurethan-Pellets wurden durch Filtration abgetrennt, einmal mit Wasser (50 ml) gewaschen und 4 bis 6 Stunden lang bei 60°C unter reduziertem Druck (30 mm Hg) getrocknet. Ein Teil des getrockneten, basenbehandelten Polyurethans wurde anschließend zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Anfangsdruck von etwa 30 kPa zusammenpresste. Die Folie wurde zu Abschnitten von 2,54 cm × 7,62 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Beispiel 17

[0071] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 4 be-

schrieben wird, außer dass die Komoundierungsmischung aus Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 20,0 g) und Kalium-tert-butoxid (erhältlich von Aldrich Chemical Co., 0,2 g) bestand. Ein Teil der komoundierten Mischung wurde anschließend zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man sie zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Anfangsdruck von etwa 30 kPa zusammenpresste. Die Folie wurde zu Abschnitten von 2,54 cm × 7,62 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Beispiel 18

[0072] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 17 beschrieben wird, außer dass die Komoundierungsmischung aus Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 20,0 g) und Natriumtrimethylsilanolat (erhältlich von Aldrich Chemical Co., 0,6 g) bestand.

Beispiel 19

[0073] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 17 beschrieben wird, außer dass die Komoundierungsmischung aus Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 20,0 g) und Natrium-2,2,2-trifluorethoxid (0,3 g) bestand. Natrium-2,2,2-trifluorethoxid wurde durch Umsetzung von 2,2,2-Trifluorethanol mit einem Stoffmengen-äquivalenten Gewicht von Natriummethoxid bei Raumtemperatur und anschließendes Entfernen des Methanols in einem Rotationsverdampfer hergestellt.

Beispiel 20

[0074] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 17 beschrieben wird, außer dass die Komoundierungsmischung aus Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 20,0 g) und Natriumthioacetat (erhältlich von Aldrich Chemical Co., 0,2 g) bestand.

Beispiel 21 (Vergleichsbeispiel)

[0075] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 4 beschrieben wird, außer dass die Komoundierungsmischung aus Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 24,25 g), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (0,25 g) und Tetrabutylphosphoniumbromid (0,25 g) bestand. Ein Teil des basenbehandelten Polyurethans wurde anschließend zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Anfangsdruck von etwa 30 kPa zusammenpresste.

Beispiel 22

[0076] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 21 beschrieben wird, außer dass die Komoundierungsmischung aus Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 94,0 g), Ammoniumcarbonat (5,0 g) und Tetrabutylphosphoniumbromid (1,0 g) bestand.

Beispiel 23

[0077] Eine basenbehandelte Polyurethan-Folie wurde im Wesentlichen so hergestellt, wie im Beispiel 21 beschrieben wird, außer dass die Komoundierungsmischung aus Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, 94,0 g), Natriumtrimethylsilanolat (0,6 g) und Tetrabutylphosphoniumbromid (1,0 g) bestand.

Vergleichsbeispiel C-1

[0078] Eine Mischung von Nylon-Pellets (Vestamido™ L2101F, 24,75 g) und 1,12-Diaminododecan (0,25 g) wurden 10 Minuten lang in einem Plasticorder™ bei 200°C mit einer Mischgeschwindigkeit von 60–70 U/min komoundiert. Nach dem Vermischen wurde ein Teil des komoundierten Materials zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es 30 Sekunden lang zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C bei einem Anfangsdruck von 30 kPa zusammenpresste. Die Folie wurde zu Abschnitten von 2,54 cm × 7,62 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Vergleichsbeispiel C-2

[0079] Eine Mischung von Nylon-Pellets (Vestamido™ L2101F, 24,87 g) und 1,12-Diaminododecan (0,125 g)

wurden 10 Minuten lang in einem Plasticorder™ bei 200°C mit einer Mischgeschwindigkeit von 60–70 U/min kompoundiert. Nach dem Vermischen wurde ein Teil des kompoundierten Materials zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es 30 Sekunden lang zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C bei einem Anfangsdruck von 30 kPa zusammenpresste. Die Folie wurde zu Abschnitten von 2,54 cm × 7,62 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Vergleichsbeispiel C-3

[0080] Nylon-Pellets (Vestamido™ L2101F) wurden zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es 30 Sekunden lang zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C bei einem Anfangsdruck von 30 kPa zusammenpresste. Die sich ergebende Folie wurde zu Abschnitten von 1,25 cm × 5,08 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Vergleichsbeispiel C-4

[0081] Nylon-Pellets (Vestamido™ L2101F, 100 g) wurden unter Rühren in einer 1 N HCl-Lösung (200 ml) bei mäßigem Rückflusskochen über Nacht erwärmt. Die Nylon-Pellets wurden durch Filtration aus der Reaktionsmischung entfernt, einmal mit deionisiertem Wasser (100 ml) gewaschen und 12 Stunden unter reduziertem Druck (30 mm Hg) getrocknet. Ein Teil des getrockneten, säurebehandelten Nylons wurde anschließend zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man es zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C in einer Wabash Hydraulic Press bei einem Anfangsdruck von etwa 30 kPa zusammenpresste. Die Folie wurde zu Abschnitten von 2,54 cm × 7,62 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

Vergleichsbeispiel C-5

[0082] Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167, MI = 9,8) wurden zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man sie 30 Sekunden lang zwischen einem Teflon™-Tuch bei 200°C bei einem Anfangsdruck von etwa 30 kPa zusammenpresste. Die sich ergebende Folie wurde zu Abschnitten von 1,25 cm × 5,08 cm geschnitten, die anschließend in Schältestproben überführt werden sollen.

[0083] Herstellung der Schältestprobe Schältestproben für die Verbindungsschicht-Zusammensetzungen der Beispiele 1 bis 10 und der Vergleichsbeispiele C-1 bis C-5 wurden hergestellt, indem man eine Folie der Verbindungsschicht-Formulierung auf eine 0,2 mm dicke Folie aus THV™ 200 (ein Tetrafluorethylen (TFE)- Hexafluorpropylen (HFP)-Vinylidenfluorid (VDF)-Terpolymer, erhältlich von Dyneon Corp., St. Paul, MN) lamierte. Drei Laminat-Konstruktionen (2,54 cm × 7,62 cm) wurden gleichzeitig hergestellt, indem man Folien der Verbindungsschicht-Formulierung (die hergestellt wurden, wie oben beschrieben ist) zwei Minuten lang in einer Wabash Hydraulic Press unter einem Anfangsdruck von etwa 1 kgf/cm² bei 200°C auf THV™ 200-Folien lamierte (Schältestproben für die Verbindungsschicht-Zusammensetzungen der Vergleichsbeispiele C-1 bis C-5 wurden unter Verwendung von 1,25 cm × 5,08 cm Abschnitten der Verbindungsschicht-Zusammensetzungen und von THV™ 200 hergestellt). Laschen zum Greifen der zwei Folienkomponenten des Laminats wurden bereitgestellt, indem man Streifen von Silicon-Trennpapier (Nr. 7520, erhältlich von 3M Company, St. Paul, MN) zwischen einen Teil der Verbindungsschicht-Folie und der THV™ 200 Folie bis zu einer Tiefe von etwa 1,25 cm entlang einer kurzen Kante der Laminat-Konstruktion einführte, um ein Aneinanderkleben der zwei Materialien zu verhindern. Die Laminatproben wurden nach 2 Minuten aus der heißen Laminierungs presse entfernt und sofort in eine zweite Presse überführt, die bei Raumtemperatur gehalten wurde, um für alle Testproben eine gleichmäßige Wärmebehandlung bereitzustellen. T-Schäldaten für alle Proben sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: T-Schäldaten

Beispiel-Nr.	Verbindungsschicht-Zusammensetzung	Schälfestigkeit (kg/2,54 cm Breite)
1	mit methanolischem KOH behandeltes Nylon	11,4
2	mit ethanolischem KOH behandeltes Nylon	13,2
3	methanolisches Ba(OH) ₂	3,3
4	Nylon/KOH (99/1)	4,3
5	Nylon/KOH (98/2)	8,4
6	Nylon/KOH/Onium (98/1/1)	6,6
7	Nylon/KOH/DDDA (98/1/1)	7,1
8	mit NH ₄ OH behandeltes Nylon	7,6
9	Nylon/DBU/Onium (98/1/1)	4,1
10	Nylon/Na-Phenoxid (20,0/1,0)	5,7 ¹
11	Nylon/Na-Trimethylsilanolat (20,0/0,6)	4,2
12	PU/(Nylon/KOH: 99/1) (50/50)	1,7
13	PU/(Nylon/KOH: 98/2) (80/20)	0,9
14	PU/(Nylon/KOH: 98/2) (50/50)	2,3
15	mit NH ₄ OH behandeltes Polyurethan	1,3
16	mit KOH behandeltes Polyurethan	1,0
17	Polyurethan/Kalium-t-butoxid (20,0/0,2)	3,9
18	Polyurethan/Natrium-Trimethylsilanolat (20,0/0,6)	1,2
19	Polyurethan/Natrium-2,2,2-trifluorethoxid (20,0/0,3)	2,0
20	Polyurethan/Natrium-Thioacetat (20,0/0,2)	0,7
21	Polyurethan/DBU/Onium (98/1/1)	3,6
22	Polyurethan/Ammoniumcarbonat/Bu ₄ PBr (94,0/5,0/1,0)	1,1
23	Polyurethan/Natrium-Trimethylsilanolat/Bu ₄ PBr (20,0/0,6/0,1)	3,9 ³
C-1	Nylon/DDDA (99/1)	13,7
C-2	Nylon/DDDA (99,5:0,5)	4,7
C-3	Nylon	<1,4
C-4	säurebehandeltes Nylon	0
C-5	Polyurethan	0

Beispiel 24: Haftung an dehydrofluoriertes Fluorpolymer

[0084] Dehydrofluoriertes THV 200 wurde durch etwa 12stündiges Rühren von THV-200-Pellets (25 g) in Methanol (50 ml), das KOH (15 g) enthält, bei Raumtemperatur hergestellt. Die Pellets wurden durch Filtration

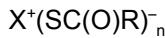
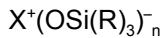
isoliert, einmal mit Wasser (75 ml) gewaschen und getrocknet. Ein Teil der behandelten Pellets wurde zu einer 0,20 mm dicken Folie gepresst, indem man sie 30 Sekunden lang zwischen einem TeflonTM-Tuch bei 200°C bei einem Anfangsdruck von etwa 30 kPa zusammenpresste, um eine 0,2 mm dicke Folie zu bilden. Die Folie wurde auf eine basenbehandelte Polyurethanfolie laminiert und bewertet, wie im Beispiel 16 beschrieben wird. Der erhaltene Schälfestigkeitswert betrug 2,9 kg/2,54 cm Breite.

[0085] Verschiedene Modifizierungen und Abänderungen der Erfindung sind dem Fachmann ersichtlich, ohne vom Umfang und Erfindungsgedanken der Erfindung abzuweichen, und es sollte klar sein, dass die Erfindung nicht auf die hierin beschriebenen erläuternden Ausführungsformen beschränkt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verkleben eines Fluorpolymers mit einem im Wesentlichen nicht fluorierten polymeren Material, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(a) die Bereitstellung eines eine Amidgruppe enthaltenden, im Wesentlichen nicht fluorierten Polymers;
 (b) die Behandlung des im Wesentlichen nicht fluorierten Polymers mit einer Base, um ein basenbehandeltes im Wesentlichen nicht fluoriertes polymeres Material zu bilden, wobei die Base aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus solchen Basen, die durch die Formeln:



dargestellt werden, wobei

n 1 oder 2 ist;

X ein Alkali-, Ammonium- oder Erdalkaliion ist;

R eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;

R_f eine teilweise oder vollständig fluorierte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die auch ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;

jedes Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine R- oder R_f -Gruppe ist, mit der Maßgabe, dass beide Y-Gruppen nicht R_f sind;

und Ammoniumcarbonat und

Natriumsulfid besteht;

(c) die Bereitstellung eines Fluorpolymers; und

(d) die Bildung eines Mehrschichtenartikels, umfassend eine im Wesentlichen nicht fluorierte Schicht, die aus dem basenbehandelten im Wesentlichen nicht fluorierten polymeren Material besteht, im Kontakt mit einer fluorierten Schicht, die aus dem Fluorpolymer besteht, und das Einwirkenlassen von Temperatur- und Druckbedingungen auf den Mehrschichtenartikel, die ausreichend sind, um die Schichten zu verkleben.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, das weiterhin den Schritt des Auftragens wenigstens einer zusätzlichen Schicht auf wenigstens eine Seite der sich ergebenden Mehrschichten-Zusammensetzung umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei die Base durch die Formeln

$X^+(OH)^-$ $X^+(OR)^-$ $X^+(OCY_2R_f)^-$ $X^+(OSi(R)_3)^-$ $X^+(SC(O)R)^-$

dargestellt wird, wobei
 X ein Alkali- oder Ammoniumion ist;
 R eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;
 R_f eine teilweise oder vollständig fluorierte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die auch ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;
jedes Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine R - oder R_f -Gruppe ist, mit der Maßgabe, dass beide Y -Gruppen nicht R_f sind.

4. Verfahren gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Base aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethoxid, Cäsiumhydroxid, Natriumphenoxyd, Natriumtrimethylsilanolat, Kalium-tert-butoxid, Natrium-2,2,2-trifluorethoxid und Natriumthioacetat.

5. Mehrschichtenartikel, umfassend:
(a) eine erste Schicht, die ein Fluorpolymer umfasst, und
(b) eine zweite Schicht, die das im Wesentlichen nicht fluorierte, polymere Material umfasst, welches das basis behandelte, eine Amidgruppe enthaltende im Wesentlichen nicht fluorierte Polymer umfasst, wobei die erste Schicht und die zweite Schicht miteinander verklebt sind, wobei die Base aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus solchen Basen, die durch die Formeln:

 $X^+(OH)^-_n$ $X^+(OR)^-_n$ $X^+(OCY_2R_f)^-_n$ $X^+(OSi(R)_3)^-_n$ $X^+(SC(O)R)^-_n$

dargestellt werden, wobei
 n 1 oder 2 ist;

X ein Alkali-, Ammonium- oder Erdalkaliion ist;

R eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;

R_f eine teilweise oder vollständig fluorierte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die auch ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;

jedes Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine R- oder R_f-Gruppe ist, mit der Maßgabe, dass beide Y-Gruppen nicht R_f sind;

und Ammoniumcarbonat und

Natriumsulfid besteht.

6. Artikel gemäß Anspruch 5, der weiterhin wenigstens eine zusätzliche Schicht auf wenigstens einer Seite des Artikels umfasst.

7. Artikel gemäß den Ansprüchen 5 oder 6, der weiterhin ein Klebstoffmaterial umfasst, das auf wenigstens einer Außenfläche des Artikels angeordnet ist.

8. Artikel gemäß den Ansprüchen 5, 6 oder 7, wobei der Artikel ein Bandprodukt, ein den Strömungswiderstand reduzierender Film, ein Anstrichstoffaustausch-Film oder ein Schlauch, ein Behälter, eine Folie oder ein Film ist.

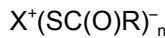
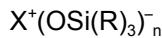
9. Artikel gemäß den Ansprüchen 5, 6 oder 7, der weiterhin eine rückstrahlende Basisfolie umfasst.

10. Verfahren oder Artikel gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das eine Amidgruppe enthaltende, im Wesentlichen nicht fluorierte Polymer ein Polyamid oder Polyurethan ist.

11. Verfahren oder Artikel gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das basenbehandelte, im Wesentlichen nicht fluorierte polymere Material weiterhin ein oder mehrere zusätzliche nicht fluorierte Polymere umfasst, die mit dem basenbehandelten, polymeren Material mischbar sind.

12. Verfahren oder Artikel gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Fluorpolymer ein Vinylidenfluorid-Homopolymer ist, ein Copolymer oder Terpolymer ist, das von Vinylidenfluorid und einem oder mehreren Monomeren abgeleitet ist, die aus der aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen bestehenden Gruppe ausgewählt sind; oder interpolymerisierte Einheiten umfasst, die von Monomeren abgeleitet sind, welche ein oder mehrere Hexafluorpropylen-, Tetrafluorethylen- und Chlortrifluorethylen-Monomere und ein oder mehrere nicht fluorierte olefinisch ungesättigte Monomere umfassen.

13. Klebstoff-Zusammensetzung, umfassend ein im Wesentlichen nicht fluoriertes polymeres Material, das ein basenbehandeltes, eine Amidgruppe enthaltendes, im Wesentlichen nicht fluoriertes Polymer umfasst, wobei die Base aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus solchen Basen, die durch die Formeln



dargestellt werden, wobei

n 1 oder 2 ist;

X ein Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalzion ist;

R eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;

R_f eine teilweise oder vollständig fluorierte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die auch ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;

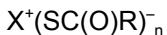
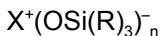
jedes Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine R- oder R_f-Gruppe ist, mit der Maßgabe, dass beide Y-Gruppen nicht R_f sind;

und Ammoniumcarbonat und

Natriumsulfid besteht.

14. Mehrschichtenartikel, umfassend:

(a) eine erste Schicht, die das im Wesentlichen nicht fluorierte, polymere Material umfasst, welches das basisenbehandelte, eine Amidgruppe enthaltende im Wesentlichen nicht fluorierte Polymer umfasst, wobei die Base aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus solchen Basen, die durch die Formeln:



dargestellt werden, wobei

n 1 oder 2 ist;

X ein Alkali-, Ammonium- oder Erdalkalzion ist;

R eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;

R_f eine teilweise oder vollständig fluorierte, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Allyl-, Aralkyl- oder Arallylgruppe ist, die auch ein oder mehrere verkettete oder nicht verkettete Heteroatome enthalten kann und die lineare oder verzweigte und cyclische oder acyclische Segmente enthalten kann;

jedes Y unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine R- oder R_f-Gruppe ist, mit der Maßgabe, dass beide Y-Gruppen nicht R_f sind;

und Ammoniumcarbonat und

Natriumsulfid besteht; und

(b) eine zweite Schicht, die ein anderes polymeres Material umfasst, wobei die erste Schicht und die zweite Schicht miteinander verklebt sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen