

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4281927号
(P4281927)

(45) 発行日 平成21年6月17日(2009.6.17)

(24) 登録日 平成21年3月27日(2009.3.27)

(51) Int.Cl.

B32B 27/30 (2006.01)

F 1

B 32 B 27/30

D

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平11-509799
(86) (22) 出願日	平成10年6月8日(1998.6.8)
(65) 公表番号	特表2002-513344(P2002-513344A)
(43) 公表日	平成14年5月8日(2002.5.8)
(86) 國際出願番号	PCT/US1998/011870
(87) 國際公開番号	W01999/000249
(87) 國際公開日	平成11年1月7日(1999.1.7)
審査請求日	平成17年3月30日(2005.3.30)
(31) 優先権主張番号	08/884,057
(32) 優先日	平成9年6月27日(1997.6.27)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	ダイネオン エルエルシー アメリカ合衆国 55128 ミネソタ州 , オークデール, サーティーサード ストリート ノース 6744
(74) 代理人	弁理士 小林 浩
(74) 代理人	弁理士 片山 英二
(74) 代理人	弁理士 小林 純子
(74) 代理人	弁理士 大森 規雄
(74) 代理人	弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロポリマーブレンドを含む複合物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) (i) 5 ~ 75 重量 % の、ビニリデンフルオリド含有フルオロポリマー、及び
(ii) 95 ~ 25 重量 % の、第 1 の実質的にビニリデンフルオリドを含有しない(ビニリデンフルオリドから誘導される共重合単位を含んでいたとしても 3 重量 % 未満である)フルオロポリマーを含む、第 1 及び第 2 の表面を有するブレンド材料と、
(b) (i) 1 つ以上のペンドント第一または第二アミン基を有すると共に、
(ii) 露出面を有する、該ブレンド材料の該第 1 の表面に付着し、実質的にフッ素化されていない(フッ素化されていたとしてもフッ素原子で置換されたそれらの炭素に結合された水素原子は 10 % より少ない量である)ポリマー材料と、を含む複合物品。

【請求項 2】

実質的にフッ素化されていない(フッ素化されていたとしてもフッ素原子で置換されたそれらの炭素に結合された水素原子は 10 % より少ない量である)ポリマーをフルオロポリマーに付着させる方法であって、(A) 該フッ素化されていないポリマー、(B) (i) ビニリデンフルオリド含有フルオロポリマーと、(ii) 第 1 の実質的にビニリデンフルオリドを含有しない(ビニリデンフルオリドから誘導される共重合単位を含んでいたとしても 3 重量 % 未満である)フルオロポリマーとのブレンド、及び (C) 1 つ以上のペンドント第一または第二アミン基を有する実質的にフッ素化されていない(フッ素化されていたとしてもフッ素原子で置換されたそれらの炭素に結合された水素原子は 10 % より少ない量である)ポリマーを提供する工程と、

10

20

逐次にまたは同時に、該ブレンド材料(B)を該ペンドントアミン材料(C)に付着させる工程と、

該フッ素化されていないポリマー材料(A)を該ペンドントアミン材料(C)に付着させる工程と、を含む方法。

【請求項 3】

実質的にビニリデンフルオリドを含有しない(ビニリデンフルオリドから誘導される共重合単位を含んでいたとしても3重量%未満である)フルオロポリマーの第1の層と、

(i) ビニリデンフルオリド含有フルオロポリマー、及び

(ii) 実質的にビニリデンフルオリドを含有しない(ビニリデンフルオリドから誘導される共重合単位を含んでいたとしても3重量%未満である)フルオロポリマーのブレンドを含む第2の層と、

1つ以上のペンドント第一または第二アミン基を有し、実質的にフッ素化されていない(フッ素化されていたとしてもフッ素原子で置換されたそれらの炭素に結合された水素原子は10%より少ない量である)ポリマーを含む第3の層と、

実質的にフッ素化されていない(フッ素化されていたとしてもフッ素原子で置換されたそれらの炭素に結合された水素原子は10%より少ない量である)ポリマーを含む第4の層と、を順に含む多層ポリマー物品であって、該第2の層と該第3の層との間の剥離強度が、該第1の層と該第3の層との間の剥離強度より大きい多層ポリマー物品。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

フルオロポリマー、またはフッ素含有ポリマーは商業的に重要な種類の素材である。フルオロポリマーは、例えば、架橋したフルオロ炭化水素エラストマー及び半結晶質またはガラス状フルオロ炭化水素プラスチックなどである。フルオロ炭化水素プラスチック(またはフッ素樹脂)は概して非常に熱安定性があり、高温において特に有用である。それらはまた、非常に低い温度で強靭性及び可撓性を示す。これらのフッ素樹脂の多くは、いろいろな溶剤にほとんど全く不溶解性であり、概して耐薬品性である。非常に低い誘電損失及び高い誘電力を有するフッ素樹脂もあり、多くは固有の非付着性及び低摩擦特性を有する。例えば、F.W.ビルメイヤー著、Textbook of Polymer Science、第3版、398~403ページ、ジョン・ワイリー&サンズ、ニューヨーク(1984年)を参照のこと。

フルオロ炭化水素エラストマー、特に、ビニリデンフルオリドとヘキサフルオロプロペンなどの他のエチレン性不飽和ハロゲン化モノマーとのコポリマーが、シール、ガスケット、及びライニングなど、高温用途に特に有用である。例えば、R.A.ブルーノ著、『Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications』、Automotive Elastomer & Design、1985年6月、『Fluoroelastomer Seal Up Automotive Future』、Materials Engineering、1988年10月、及びW.M.グルータート著、『Fluorocarbon Elastomers』、カーラー・オスマー、Encyclopedia of Chemical Technology、Vol. 8、990~1005ページ(第4版、ジョン・ワイリー&サンズ、1993年)を参照のこと。

フッ素樹脂、特にポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレンの他、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロプロピルビニルエーテルのコポリマー、及びポリ(ビニリデンフルオリド)には、多数の電気的、機械的、及び化学的用途がある。フッ素樹脂は、例えば、ワイヤー被覆、電気部品、シール、ソリッド及びラインドパイプ及び圧電検知機に有用である。例えば、『Organic Fluorine Compounds』、カーラー・オスマー、Encyclopedia of Chemical Technology、Vol. 11の20、21、32、33、40、41、50、52、62、70、71ページ(ジョン・ワイリー&サンズ、1980年)を参照のこと。

自動車産業において、例えば、蒸発燃料の基準に対する関心が増すことは、遮断層特性を改善した燃料系統部品の需要につながる。これは、燃料充填管、燃料供給管、燃料タンクなどの自動車の構成部品、及び自動車燃料系統の他の構成部品を介して燃料気体が透過するのを低減させるのに役立つ。多層チューピング及びフッ素化層を含有する他の物品が、耐薬品性の透過遮断層を提供するこのような自動車の構成部品に用いられている。多層物

10

20

30

40

50

品はまた、例えば、化学薬品処理及び／または取り扱い業界、電気及びエレクトロニクス業界にも有用である。このような多層物品は、強度、剛性、または他の機械的性質を付加することができる1つ以上の他の層を含むことができる。

フッ素化ポリマー層及びポリアミドまたはポリオレフィン層を含む多層配合品が周知である。例えば、フルオロ炭化水素エラストマー層を含むことができるラミネート管状物品を開示する米国特許第4,933,090号(クレバー)、ポリイミドとフルオロポリマーを含む層状フィルム構造を開示する国際特許公開第93/1493号(ラコート)を参照のこと。

有用にするために、これらの多層物品は使用中に剥離しないのがよい。すなわち、多層物品の層間の接着力は、層が分離するのを妨ぐのに十分であるのがよい。いろいろな方法が、フルオロポリマーを含む層と実質的にフッ素化されていないポリマーを含む層との間の結合力を増大させるために使用されている。例えば、接着剤の層が2つの層の間に付加されてもよい。しかしながら、用いた接着剤は多層物品の性能を制限してはならない。

接着剤の代替物としてまたはその他に、層の一方または両方の表面処理を、層間の接着力を増大させるために用いた。例えば、フルオロポリマーを含む層を帯電した気体雰囲気で処理し、その後に、熱可塑性のポリアミドの層を適用した。このような表面処理は、付加的な工程及びコストを製造プロセスに加え、非同時押出プロセスに限られる。

別 の方法において、実質的にフッ素化されていないポリマーと、ビニリデンフルオリド(VDF)、任意にヘキサフルオロプロピレン(HFP)から誘導されるフルオロポリマーとの間の接着性は、フルオロポリマーをアミン化合物に接触させたときに増加することがわかった。例は、ビニリデンフルオリドから誘導された共重合単位を含むフルオロポリマー、溶融加工可能な、実質的にフッ素化されていないポリマーの層、及び分子量が1,000より少ない溶融加工可能な脂肪族ジ-またはポリアミンを提供する工程を含む。残念なことに、VDFから誘導されるフルオロポリマーは基礎素材による化学攻撃を比較的受けやすく、このためそれらは特定の化学用途には許容範囲ではない。

対照的に、実質的にVDFを含まないフッ素化モノマーから誘導されたフルオロポリマーが、VDFモノマーから誘導されたフルオロポリマーより化学的に不活性であることが周知であり、化学攻撃に対してより耐性がある。このように、このようなフルオロポリマーは、自動車のホース用途など、より耐性がある遮断層が好ましい複合材料用途(例えば、多層を有する物品)に使用するのに理想的である。このような物品は、フルオロポリマーの耐薬品性と概してより厚く且つより低コストの炭化水素素材の構造的な特性とを結び付ける。このような実質的にVDFによって誘導されないフルオロポリマーの例は、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)のモノマー、及び任意のフッ素化されていないモノマーから誘導されたフルオロポリマーなどである。これらのフルオロポリマーによって提供される耐薬品性のため、このような複合物品は自動車用燃料管、燃料タンク、自動車系統の他の構成部品、並びに化学処理におけるライナー、チューピング及び容器及び耐薬品性の遮断層が必要とされる他の何れの用途にも有用である。

しかしながら、これらの実質的にVDFによって誘導されないフルオロポリマーの改善された耐薬品性のために、それらはまた、アミンと付着性促進反応をする可能性はより低い。実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーにアミンを接触させるとある程度の付着性を得ることができるが、多くの用途は、耐薬品性の遮断層を提供するフルオロポリマーに対する付着性がより高いことが有利であり、また必要とすることがある。このように、VDFを含有しないフルオロポリマーと炭化水素素材との間の不十分な付着性は有用な複合物品を形成するのを難しくする。

更に必要とされているのは、実質的にフッ素化されていないポリマー基材に十分に付着する実質的にビニリデンフルオリドを含有しないポリマーを含む遮断層を含有する複合物品である。

発明の要旨

本発明による1つの実施態様は、第1及び第2の表面を有するブレンド材料(blend comp

10

20

30

40

50

onent) と、前記ブレンド材料の第1の表面に付着した実質的にフッ素化されていないポリマー材料 (polymer component) と、を含む複合物品である。前記フッ素化されていないポリマー材料は、1つ以上のペンドント第一または第二アミン基を有し、露出面を提供する。前記ブレンド材料は、(i) ビニリデンフルオリド含有フルオロポリマー、及び(ii) 第1の実質的にビニリデンフルオリドを含有しないフルオロポリマーを含む。本願明細書中に用いた用語「ブレンド」は、ポリマーが互いに混合されることを意味する。これらのポリマーは、溶液混合、溶融混合または分散系混合など、何れかの通常の方法によって混合することができる。

本発明のこの実施態様では、VDFを含有しないフルオロポリマー材料と実質的にフッ素化されていないポリマーからなる材料との間の付着性を改善することがわかった。 10

本発明の別の実施態様において、複合物品は、前記第1の実質的にフッ素化されていないポリマー材料の露出面に付着した第2の実質的にフッ素化されていないポリマー材料を含んでもよい。

上述の実施態様のどちらかにおいて、複合物品は更に、前記ブレンド材料の前記第2の表面に接着した第2の実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーを含む材料を含む。

本発明の別の実施態様において、多層複合物品が、実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーの第1の層と、VDF含有フルオロポリマーと実質的にビニリデンフルオリドを含有しないフルオロポリマーとのブレンドの第2の層と、ペンドントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを含む第3の層と、実質的にフッ素化されていないポリマーを含む第4の層を順に含む。 20

本発明の別の実施態様は、フッ素化された材料を実質的にフッ素化されていない材料に付着させるための方法を含む。前記方法は、(A) 前記フッ素化されていないポリマー材料、(B) (i) VDF含有フルオロポリマーと(ii) 第1の実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーとのブレンド、及び(C) 1つ以上のペンドント第一または第二アミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを提供する工程と、

- 遂次にまたは同時に、前記ブレンド材料(B)を前記ペンドントアミン材料(C)に付着させる工程と、

- 前記フッ素化されていないポリマー材料(A)を前記ペンドントアミン材料(C)に付着させる工程と、を含む。

この方法は、フルオロポリマーブレンド材料を含有させることによってフッ素化された材料と実質的にフッ素化されていない材料との間の接着力を改善した複合物品（例えば、多層物品）を提供する。本発明の複合物品は、シートまたはフィルム、ホース、チューブ、ワイヤー被覆、ケーブルジャケット、及び容器などの成形された物品であってもよい。本発明は、例えば、燃料管ホースなど、自動車における使用、化学薬品取り扱い及び処理に適した複合物品、配線材料用途、シートまたはフィルムの他、ピン、チューブなどの吹込み成形及び押出物品を提供する。本発明の物品は、耐薬品性及び遮断層特性が重要である場合に特に有用である。 30

【図面の簡単な説明】

図1～5は、本発明の複合物品のいろいろな実施態様の断面図である。

図6は、本発明による複合物品の付着性を試験するのに用いられた層状構造物の断面図である。 40

図は本発明を制限することを意図するものではない。従って、特定構造物は単に説明に役立てるものであると理解される。これらのいろいろな図において、同様の参照符号は同じ構成部品を指す。

好みしい実施態様の説明

本発明のいろいろな実施態様はフッ素化ポリマー（フルオロポリマーとしても周知である）を利用する。本発明に用いたフルオロポリマーは、ビニリデンフルオリド含有フルオロポリマー及び実質的にビニリデンフルオリドを含有しないフルオロポリマーを含む。更に、本発明で用いたフルオロポリマーはフッ素樹脂（フッ素熱可塑性樹脂としても周知である）及びフルオロエラストマーの両方を含む。 50

フッ素樹脂は、それらの特性によってフルオロエラストマーまたはフッ素ゴムから区別される。フッ素樹脂素材は、溶融加工可能であり、融点を有し半結晶質であるか、または周囲温度より高いガラス転移温度を有するかのどちらかである。対照的に、フルオロエラストマーまたはフッ素ゴムは概して非晶質であり、通常、融点を示さない。フルオロエラストマーには溶融加工可能なものもあるが、硬化工程は一般にフルオロエラストマーの完成物品を作製するのに用いられる。前記硬化工程は概して、実質的に低減された溶融加工性を有する素材を作り出す。用語フルオロエラストマー及びフッ素ゴムは概して、交換的に用いられる。例えば、エラストマー及びゴムの定義についてAmerican Society for Testing and Materials (ASTM) D 1 5 6 6 を参照のこと。

ビニリデンフルオリド含有フルオロポリマー

10

用いた用語「ビニリデンフルオリド含有フルオロポリマー」は、ビニリデンフルオリド（「VF2」または「VDF」）から誘導されるフルオロポリマー、及び重合時に重合したビニリデンフルオリドに似たモノマー配列を形成する他のモノマーから誘導されるフルオロポリマーを含む。概して、これらのフルオロポリマーは、塩基に接触する時、容易にデヒドロフッ素化する。結果として、このようなフルオロポリマーはアミン成分と比較的簡単な反応をする。これらの反応は改善された付着性を生むことができる。これらの他のこのようなモノマーは、フルオロポリマーに混和されるときに重合したVDFと似た（同一物を含めて）ポリマー微細構造を生じることができるエチレン性不飽和モノマーなどである。これらの同様に形成されたポリマーは、デヒドロフッ素化及び引き続いてアミンと付着性促進反応する傾向がある。概して、炭素に結合したフッ素原子間の炭素に結合した水素原子の微細構造は、アミン反応性部位を生じる。炭素に結合した水素の反応性は、その炭素原子が炭素に結合した -CF₃基（例えばHFPまたは2-ヒドロペンタフルオロプロピレンによって供給される）または別の電子吸引基を有する炭素原子に隣接または結合しているときに更に高められる。このような炭素に結合した水素の反応性部位を形成するのに好適なモノマーは、VDF、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、2-ヒドロペンタフルオロプロペン、及びトリフルオロエチレンなどであるがこれらに制限されない。

20

好ましくは、これらのVDF含有フルオロポリマーは容易にデヒドロフッ素化する傾向があり、引き続いてアミンと付着性促進反応をする傾向がある。VDFを含むこれらのモノマーが共重合する時に生じる炭素に結合した水素部位は、（ブレンドを形成する前に）プレデヒドロフッ素化され、フルオロポリマーの骨格鎖中の二重結合を形成することができる。何れかの特定の理論に縛られることを望まないが、これらの二重結合の予形成はアミン付着性促進反応を速めることができると考えられる。このデヒドロフッ素化反応はまた、例えば、処理中にin situ引き起こされる。このin situデヒドロフッ素化反応を適切な触媒の使用、好ましくは以下に論じられる種類の使用によって促進することができる。このようなVDF含有フルオロポリマーは、VDFまたは重合時に似た反応性を有する他のモノマーから誘導された共重合単位の少なくとも3重量%を含む。これらのVDF含有フルオロポリマーは、ホモポリマーまたは他のエチレン性不飽和モノマーとのコポリマーであってもよい。より好ましくは、VDF含有フルオロポリマーは、(i) ビニリデンフルオリド、トリフルオロエチレン、1-ヒドロペンタフルオロプロピレン、2-ヒドロペンタフルオロプロピレン、それらの混合物の群から選択されるフッ素含有モノマー、及び任意に(ii) それらと共に重合することができる少なくとも1つのモノマーから形成される。好ましい実施態様の1つにおいて、VDF含有フルオロポリマーはヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオリドポリマーを含む。

30

このようなVDF含有フルオロポリマー（ホモポリマー、コポリマー、ターポリマーなど）を公知の従来の手段によって、例えば他のエチレン性不飽和モノマーを用いてまたは用いずにVDFのフリーラジカル重合によって作製することができる。このようなポリマー及びコポリマーのコロイド状水性分散系の調製は、例えば、米国特許第4,335,238号（ムーアら）に記載されている。このようなアミン反応性フルオロポリマーを作製する通例のプロセスは、水性コロイド状分散系中でフッ素化オレフィンを共重合させることを含むことができ、それは、例えば、アンモニウムまたはアルカリ金属過硫酸塩またはアルカ

40

50

リ金属過マンガン酸塩など、フリーラジカルを生じる水溶性開始剤の存在下で、及び、特にペルフルオロオクタン酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩などの乳化剤の存在下で行なわれる。

この発明に有用なこれらのVDF含有フルオロポリマーは任意に、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、2-クロロペンタフルオロプロペン、 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ または $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ などのペルフルオロアルキルビニルエーテルなど、フッ素化ビニルエーテルなどの他の有用なフッ素含有モノマーを含むことができる。ペルフルオロジアリルエーテル及びペルフルオロ-1,3-ブタジエンなど、特定のフッ素含有ジオレフィンもまた有用である。

この発明に有用なVDF含有フルオロポリマーはまた、フッ素を含まない不飽和オレフィンコモノマー、例えば、エチレン、プロピレンまたはブタジエンから誘導された共重合単位を含んでもよい。好ましくは、重合性混合物中のすべてのモノマーの少なくとも50重量%がフッ素を含有する。VDF含有フッ素含有モノマーをヨウ素-または臭素含有不飽和オレフィンモノマーと共に重合させることもできる。硬化部位モノマーと称されることもあるこれらのモノマーは、ペルオキシド硬化性ポリマーを調製するために有用である。好適な硬化部位モノマーは、プロモジフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、ヨードトリフルオロエチレン、及び4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロ-1-ブテンなどの炭素原子が2~4個の末端不飽和モノオレフィンなどである。

有用な市販のVDF含有フルオロポリマー素材は、例えば、THV 200、THV 400、THV 500Gフルオロポリマー(ミネソタ州、セントポールのダイネオンLLC製)、KYNAR 740フルオロポリマー(ペンシルベニア州、フィラデルフィアのアトケムノースアメリカ製)、HYLAR 700(ニュージャージー州、モリスタウンのオーシマントUSA製)、及びFLUOREL FC-2178(ダイネオンLLC製)などである。

実質的にビニリデンフルオリドを含有しないフルオロポリマー

これらのフルオロポリマーは一般に、上述のように、重合時に、塩基と容易に反応する可能性がある微細構造を生じるような量のVDFモノマー(または何れかの他の似たモノマー)を含有しない。したがって、これらのフルオロポリマーは本願明細書中、「実質的にビニリデンフルオリドを含有しない(VDFを含有しない)フルオロポリマー」と称される。

「実質的にVDFを含有しない」は、前記フルオロポリマーが好ましくは、VDFモノマー、または上述の微細構造に似た微細構造を提供する他のモノマーから誘導された共重合単位を実質的に含まないことを意味する。これらのフルオロポリマーは、VDFモノマー、または上述の微細構造に似た微細構造を生ずる他のモノマーから誘導された共重合単位の3重量%未満、好ましくは1重量%未満を含み、実質的にビニリデンフルオリドを含有しないフルオロポリマーは、ビニリデンフルオリドから誘導される共重合単位を含んでいたとしても3重量%未満である。

有用な実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーは、HFP、TFE、CTFE、及びフッ素化ビニルエーテルの群から選択される1つ以上のフッ素含有モノマーを重合させることから形成される溶融加工可能なフッ素樹脂などであり、任意に1つ以上の硬化部位モノマーを含んでもよい。このような硬化部位モノマーは一般に、ヨード-または臭化物含有不飽和オレフィンである。好ましくは前記硬化部位モノマーは2~4個の炭素原子を含有する末端不飽和モノオレフィンである。有用な硬化部位モノマーの例は、プロモジフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、ヨードトリフルオロエチレン、4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1、及びそれらの混合物などである。特に有用なフッ素含有モノマーは、HFP、TFE及びCTFEである。

VDFを含有しないフルオロポリマーを作製するために用いたフッ素含有モノマーをフッ素を含まない不飽和オレフィンコモノマー、例えば、エチレン、プロピレンまたはブタジエンと共に重合させることもできる。ペルフルオロジアリルエーテル及びペルフルオロ-1,3-ブタジエンなどの特定のフッ素含有ジオレフィンもまた有用である。好ましくは重合性混合物中の全てのモノマーの少なくとも50重量%がフッ素を含有している。

本発明に有用なフッ素樹脂の更に別の例は、実質的にフッ素化された及び実質的にフッ素

10

20

30

40

50

化されていないオレフィンの実質的にVDFを含有しないコポリマーである。これらの実質的にVDFを含有しないコポリマーの1つは、TFE、HFP及びエチレンを含有するターポリマーである。例えば、有用なコポリマーは、TFE単位の約45モル%～約75モル%、HFP単位の約10モル%～約30モル%、及びエチレン単位の約10モル%～約40モル%を含有し、約140～約250の融点を有する。

本発明において有用なフッ素樹脂の別の例は、TFE及びアリル水素含有オレフィンモノマーから誘導される共重合単位を含む。国際特許公開第96/18665号(グルーエル)には、TFE及びポリプロピレンから誘導される共重合単位を作り出すフルオロポリマーと好ましい方法が記載されている。前述のコポリマーは概して、例えば、約2重量パーセント～約20重量パーセント(好ましくは約5重量パーセント～約15重量パーセント、より好ましくは約7重量パーセント～約12重量パーセント)のアリル水素含有オレフィンモノマーを含有する。これらの半結晶質コポリマーは一般に、それらが約300より低い温度で、好ましくは約200～約250で加工できるような溶融温度を有する。

この種類の有用な実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーの例は、とりわけ、ポリ(エチレン-co-テトラフルオロエチレン)、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-プロピレン)、ポリ(クロロトリフルオロエチレン-co-エチレン)、及びターポリマーポリ(エチレン-co-テトラフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロピレン)、並びに溶融加工可能なパーフルオル化プラスチックなどである。同様に、多くの有用な実質的にVDFを含有しないフルオロポリマー素材は、例えばミネソタ州、セントポールのダイネオンLLC製の商品名X6810及びX6820、アラバマ州、ディケーターのダイキンアメリカインク製の商品名NEOFLOLON EP-541、EP-521及びEP-610、日本、東京の旭硝子製の商品名AFLON COP C55A、C55AX、C88A、デラウェア州、ウィルミントンのデュポン製の商品名TEFZEL 230及び290である。

このようなポリマー(コポリマー、ターポリマーなどを含めて)を作製する多くの方法が周知である。このような方法は、無機フリーラジカル開始剤系及び界面活性剤または沈殿防止剤の存在下で水性媒体中でモノマーを重合させることを一般に含む懸濁フリーラジカル重合または従来の乳化などであるがこれらに制限されない。概して、所望のオレフィンモノマーは、例えば、アンモニウムまたはアルカリ金属過硫酸塩またはアルカリ金属過マンガン酸塩など、フリーラジカルを生じる水溶性開始剤の存在下で、及び、特にペルフルオロオクタン酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩などの乳化剤の存在下で水性コロイド分散系中で共重合されてもよい。例えば、米国特許第4,335,238号を参照のこと。

実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーは、本質的にフッ素化された及び本質的にフッ素化されていないオレフィンからなる。それらはフッ素化スルフィナートを還元剤として用い、及び前記スルフィナートをスルホニルラジカルに転化することができる水溶性の酸化剤を用いて調製することができる。好ましい酸化剤は、ナトリウム、カリウム、及びアンモニウム過硫酸塩、過リン酸塩、過ホウ酸塩、及び過炭酸塩である。特に好ましい酸化剤は、ナトリウム、カリウム、及びアンモニウム過硫酸塩である。

水性エマルジョン及び懸濁重合は、得られたエマルジョンまたは懸濁液を絶えず取り除きながら最適な圧力及び温度条件下で例えば、モノマー、水、界面活性剤、緩衝液及び触媒を攪拌された反応器に絶えず供給する従来の定常条件で行なわれてもよい。別の技術は、成分を攪拌された反応器中に供給し、それらを特定の時間、設定温度で反応させることによる、または、成分を反応器中に入れて所望の量のポリマーが形成されるまで一定圧力を維持するようにモノマーを反応器に供給することによるバッチまたは半バッチ重合である。

ブレンド材料

本発明で用いたブレンド材料は、それぞれ上述した、前記VDF含有フルオロポリマー、及び実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーを含む。ブレンド材料は、前記VDF含有フルオロポリマーを好ましくは約5重量%～約75重量%、より好ましくは約10重量%～好ましくは約50重量%含む。ブレンド材料はまた、実質的にVDFを含有しないフルオロポ

10

20

30

40

50

リマーを好ましくは約25重量%～約95重量%、より好ましくは約50重量%～約90重量%含む。

VDF含有フルオロポリマー及び実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーのブレンドは、いろいろな周知の技術によって形成されてもよい。これらは、バッチ混合技術または連続押出プロセスのいずれかによりこれらのフルオロポリマーを溶融混合する工程を含む。フルオロポリマーの分散系を混合及び被覆した後、熱アニールを用いてブレンド材料を形成してもよい。もちろん、素材の選択及び方法の選択を最終用途の必要条件並びに材料間の溶融粘度比によって求めることができる。

複合物品中でブレンド材料を使用する場合、実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーからなる材料とペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーからなる材料との間の剥離強度値と比較するとき、増大した付着性が、ブレンド材料とペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを含む材料との間のより大きい剥離強度値によって観察される。これは、燃料ホースが石油化学製品（例えば、燃料）に絶えず接触する自動車燃料管など、複合物品の長期耐久性が必要とされる用途で特に著しい。10

実質的にフッ素化されていないポリマー

本発明はまた、ペンダントアミン基を有するポリマーを含む材料に接着された実質的にフッ素化されていない熱可塑性またはエラストマーポリマー材料を含んでもよいことが予想される。一般に、これはブレンド材料に向かい合っている。実質的にフッ素化されていないポリマー材料は、とりわけ、付加された構造の完全さ及びコスト低減を提供することができる。20

有用な実質的にフッ素化されていない素材は、多くの公知の実質的にフッ素化されていないポリマーのいずれをも含むことができる。本願明細書中に用いた「実質的にフッ素化されていない」は、フッ素原子で置換されたそれらの炭素に結合した水素原子が10パーセントより少ないポリマーまたはポリマー素材を指し、実質的にフッ素化されていないポリマーは、フッ素化されていたとしても、フッ素原子で置換されたそれらの炭素に結合した水素原子は10%よりも少ない量である。好ましくは、実質的にフッ素化されていないポリマー（フッ素化されていたとしてもフッ素原子で置換されたそれらの炭素に結合した水素原子は10%よりも少ない量である）は、フッ素原子で置換されたその炭素に結合した水素原子が2パーセントより少なく、より好ましくはその炭素に結合した水素原子の1パーセント未満がフッ素原子で置換されている。30

好ましい実質的にフッ素化されていないポリマーは、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、ポリアタリレート及びポリメタクリレート等の熱可塑性ポリマーなどである。選択された特定の実質的にフッ素化されていないポリマーは、用途または所望の特性に依存する。

実質的にフッ素化されていないポリマーとして有用なポリアミドは、概して市販されている。例えば、公知のナイロンの何れかのようなポリアミドは、多くの供給元から入手可能である。特に好ましいポリアミドは、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-11、またはナイロン-12である。特定のポリアミド素材の選択は得られた物品の特定用途の物理的な必要条件に基づくのがよいことが指摘されよう。例えば、ナイロン-6及びナイロン-6,6はナイロン-11またはナイロン-12より高い耐熱性特性を提供するのに対し、ナイロン-11及びナイロン-12はより良好な耐薬品性の特性を提供する。これらのポリアミド素材の他に、ナイロン-6,12、ナイロン-6,9、ナイロン-4、ナイロン-4,2、ナイロン-4,6、ナイロン-7、及びナイロン-8などの他のナイロン素材も用いてよい。環を含有するポリアミド、例えば、ナイロン-6,T及びナイロン-6,1もまた用いてよい。PEBAXポリアミド（ペンシルベニア州、フィラデルフィアのアトケムノースアメリカ製）など、ポリエーテル含有ポリアミドを用いることができる。

有用なポリウレタンポリマーは、脂肪族、脂環式、芳香族、及び多環式ポリウレタンなど50

である。これらのポリウレタンは一般に、公知の反応機構による多官能性イソシアネートとポリオールとの反応によって製造される。ポリウレタンの製造に使用するための有用なジイソシアネートは、ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4' - ディイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート及びジフェニルメタンジイソシアネートなどである。1つ以上の多官能性イソシアネートの組合せを用いることもできる。有用なポリオールは、ポリペンチレンアジペートグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ - 1 , 2 - ブチレンオキシドグリコール、及びそれらの組合せなどである。ブタンジオールまたはヘキサンジオールなどの鎖延長剤もまた、任意に前記反応に用いてよい。本発明に有用な市販のウレタンポリマーは、ニューハンプシャー州、シーブルックのモートンインターナショナルインク製のPN - 3429、及びオハイオ州、クリーブランドのB.F.グッドリッヂカンパニー製のX - 4107などである。

実質的にフッ素化されていないポリマーとして有用なポリオレフィンポリマーは概して、エチレン、プロピレン、アクリルモノマー、または他のエチレン性不飽和モノマー、例えば、ビニルアセテート及び高級アルファ - オレフィンのホモポリマーまたはコポリマーである。このようなポリマー及びコポリマーを従来のフリーラジカル重合またはこのようなエチレン性不飽和モノマーの触媒作用によって調製することができる。炭化水素ポリマーまたはコポリマーの結晶化度は変化することができる。ポリマーは、例えば、半結晶質の高密度ポリエチレンであってもよく、またはエチレン及びプロピレンのエラストマーコポリマーであってもよい。カルボキシル、無水物、またはイミド官能基が、官能性モノマー、例えば、アクリル酸またはマレイン酸の無水物を重合または共重合させることによって、または重合後にポリマーを改質することによって、例えば、グラフト化、酸化によって、またはアイオノマーを形成することによって、本発明の炭化水素ポリマーに取り入れられてもよい。これらは、例えば、酸改質エチレンビニルアセテート、酸改質エチレンアクリレート、無水物改質エチレンアクリレート、無水物改質エチレンビニルアセテート、無水物改質ポリエチレン、無水物改質ポリプロピレンなどである。前記炭化水素ポリマーとして有用なカルボキシル、無水物、またはイミド官能性ポリマーは概して、市販されている。例えば、無水物改質ポリエチレンは、デラウェア州、ウィルミントンのデュポン製の商品名BYNEL同時押出可能な接着剤樹脂である。

実質的にフッ素化されていないポリマーとして有用なポリアクリレート及びポリメタクリレートは少数の例を挙げれば、例えば、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリルアミド、メチルアクリル酸、メチルメタクリレート、及びエチルアクリレートのポリマーなどである。上記の通り、他の有用な実質的にフッ素化されていないポリマーは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、及びポリ尿素などである。これらの素材は概して、例えば、SELARポリエステル（デラウェア州、ウィルミントンのデュポン製）、LEXANポリカーボネート（マサチューセッツ州、ピツツフィールドのゼネラルエレクトリック製）、KADELポリケトン（イリノイ州、シカゴのアモコ）、及びSPECTRIMポリ尿素（ミシガン州、ミッドランドのダウケミカ製）である。

好ましい実質的にフッ素化されていないエラストマーポリマーは、アクリロニトリルブタジエン（NBR）、ブタジエンゴム、塩素化及びクロロースルホン化ポリエチレン、クロロブレン、EPM、EPDM、エピクロロヒドリン（ECO）、イソブチレンイソブレン、イソブレン、ポリスルフィド、ポリウレタン、シリコン、PVC - NBR、スチレンブタジエン、及びビニルアセテートエチレンなどである。これらの化合物の例は、Nipol 1052 NBR（ケンタッキー州、ルイビルのゼオン製）、Hydrin 2000 ECO（ケンタッキー州、ルイビルのゼオン製）、Hypalon 48（デラウェア州、ウィルミントンのデュポン製）、及びNordel 2760P・EPDM（デラウェア州、ウィルミントンのデュポン製）などである。

ペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマー

ペンダントアミン基を有する有用な実質的にフッ素化されていないポリマーは好ましくは、ペンダントアミン基が提供される限り、上述の実質的にフッ素化されていないポリマーの何れかを含む。より好ましくは、これらのペンダントアミン基を有するフッ素化されて

10

20

30

40

50

いないポリマーは、1つ以上の第一アミン基を含有する。例えば、上述の実質的にフッ素化されていないポリマー素材と混合及び反応した脂肪族ジ-、またはポリアミンを本発明による複合物品に用いることができる。この説明中で用いた用語「ジ-、またはポリアミン」は、少なくとも2つのアミン基を含有する有機化合物を指す。「脂肪族」とは、化合物中の2個または2個以上のアミノ基の少なくとも2つの窒素原子は芳香族部分または官能基（例えば、カルボキシル）に直接に結合しているのではなく水素原子または脂肪族炭素原子だけに直接に結合していることを意味する。例えば、「脂肪族ジ-、またはポリアミン」が本説明中で用いられるとき、アニリン及び尿素は脂肪族ジ-、またはポリアミンではない。第二アミンが第三アミンより好ましく、第一アミンが最も好ましい。これらのアミンは、前記ブレンドを付着させた複合物品の材料を構成する実質的にフッ素化されていないポリマーを改質する。

第一アミン含有ポリマーは、カルボキシル含有炭化水素エラストマーをジアミン、例えば、2-メチルペントンジアミン及びN-アミノエチルピペラジンと反応させることによって得られる。ヘキサメチレンジアミン、ドデシルジアミン、2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン-3,9-ジプロパンアミンなど、少なくとも2つの第一アミンを含むアルキレンポリアミンまたはジアミンが最も好ましい。このようなポリマー及びコポリマーをエチレン性不飽和モノマーのフリー・ラジカル重合によって調製することができる。

ペンダントアミン基を有する特に有用なフッ素化されていないポリマー（ポリアミド）は商品名GRILAMID FE 4943の市販品であり、今はGRILAMID XE 3595及びGRILAMID FE 5405として周知であり、共にEMSケミーAG（スイス）製である。ペンダントアミン基の付加によって改質され得る他の素材は、ポリイミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトン、及びポリ尿素などである。これらの素材は概して、例えば、デュポン（デラウェア州、ウィルミントン）製のSELARポリエステル、LEXANポリカーボネート（マサチューセッツ州、ピツツフィールドのゼネラルエレクトリック製）、KADELポリケトン（イリノイ州、シカゴのアモコ製）、及びSPECTRIMポリ尿素（ミシガン州、ミッドランドのダウケミカル製）の市販品である。

触媒

ペンダントアミン官能基のほかに、他の触媒系を実質的にフッ素化されていないアミン官能化ポリマー材料に添加してフルオロポリマーブレンド材料への接着を促進してもよい。特定触媒がブレンド材料で過度に反応性ではない限り、それらをブレンド材料に添加してもよい。これらの触媒は、酸受容体と併用してオルガノ-オニウム化合物を含んでもよい。

この発明に有用なオルガノ-オニウム化合物の多くが従来技術に記載されており、有機または無機部分に結合した少なくとも1個のヘテロ原子（すなわち、N、P、S、Oなどの非炭素原子）を含有する。例えば、米国特許第4,882,390号（グロータートら、米国特許第3,655,727号（パーテルら）、米国特許第3,712,877号（パーテルら）、米国特許第3,857,807号（コメタニ）、米国特許第3,686,143号（バウマン）、米国特許第3,933,732号（シュミーゲル）、米国特許第3,876,654号（パティソン）、米国特許第4,233,421号（ワーム）、米国特許第4,259,463号（モギラ）、米国特許第4,673,715号（カイウッド）、米国特許第4,833,212号（ヤマダら）、米国特許第4,748,208号（カサハラら）、米国特許第4,501,858号（モギ）、米国特許第4,882,390号を参照、同様にウェスト、A.C.及びホルコウム、A.G.、『Fluorinated Elastomers』、カーカ-オスマー、Encyclopedia of Chemical Technology、Vol. 8、第3版、500~515ページ（1979年）を参照のこと。オルガノ-オニウム化合物の混合物もまたこの発明に有用である。

好ましくは、オルガノ-オニウム化合物は、第四オルガノ-オニウム化合物（アンモニウム、アルソニウム、ホスホニウム、スチボニウム、アミノ-ホスホニウム、ホスホラン及びイミウム化合物からなる群から選択される第四オルガノ-オニウム化合物など）及びス

10

20

30

40

50

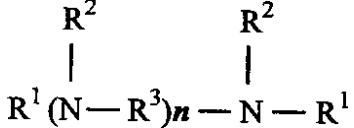
ルホニウム化合物などである。このような化合物の多くは、米国特許第4,882,390号(グロータートラ)に記載されている。

この発明に有用な代表的なオルガノ-オニウム化合物は、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムプロミド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、テトラヘプチルアンモニウムクロリド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロリド、テトラペンチルアンモニウムクロリド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチルベンジルホスホニウムクロリド、ジブチルジフェニルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド及びトリブチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウムクロリド、フェニルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムプロミド、テトラヘプチルアンモニウムプロミド、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テラフェニルホスホニウムクロリド、テラフェニルアルソニウムクロリド、テラフェニルスチボニウムクロリド、ベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムクロリド、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロリド化合物及びそれらの混合物などである。

酸受容体は無機または有機化合物であってもよい。有機酸受容体は、ステアリン酸ナトリウム、シュウ酸マグネシウム及びベンゾトリアゾエートなどである。しかしながら、酸受容体は概して、無機塩基であり、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、二塩基性亜リン酸鉛、酸化亜鉛、炭酸バリウム、水酸化ストロンチウム、炭酸カルシウムなどである。

触媒はまた、ペンドントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーに用いたペンドントアミン以外のアミン化合物を含んでもよい。有用なアミン化合物の代表的な種類は、脂肪族、アリール及びアミジンアミン化合物などである。好ましくはアミン化合物は、第二または第三アミン化合物である。これらの例は、少数の例を挙げれば、4-ジメチルアミノピリジン、トリイソオクチルアミン、1,8-ジアゾビシクロ(2,2,2)-オクタン、1,5-ジアゾビシクロ[4.3.0]non-5-ene、1,8-ジアゾビシクロ[5.4.0]undec-7-ene、イミダゾール、ベンゾトリアゾールなどである。

アミン化合物の有用な種類は、以下の式：



[式中、R¹が独立して、置換及び未置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、及びアルカリール基から選択され、

R²が独立して、H、及び置換及び未置換アルキル、シクロアルキル、アリール、アラルキル、及びアルカリール基から選択され、

R³が置換及び未置換アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、アラルキレン、及びアルカリーレンの群から選択され、nが0~約100の数である]によって表すことができる。

前記触媒をブレンド材料またはペンドントアミンを含有するフッ素化されていないポリマー材料のどちらかに混和してもよい。好ましくはそれは後者に混和される。

任意の添加剤

本発明による複合物品はまた、他の熱可塑性用途に一般に用いられるような任意の添加剤を含んでもよい。任意の添加剤は好ましくは、ポリマー、顔料、粘着付与剤、充填剤、(米国特許第5,552,199号に記載されているような)電気導電性素材、電気絶縁素材、安定剤、酸化防止剤、潤滑剤、加工助剤、耐衝撃性改良剤、粘度調整剤、及びそれらの混合物からなる群から選択される。

図面の説明

本発明及びそれらの材料中の先述の材料の位置づけは、図を参照することによって更に理解されよう。

最初に図1を参照すると、本発明による2材料構造物10の断面図が示される。この実施

10

20

30

40

50

態様は、フィルム、シート、チューブ、ワイヤー被覆、ケーブルジャケット、容器壁などを含んでもよい。構造物 10 は、第 1 の表面 14 と第 2 の表面 16 をそれぞれ有する第 1 の層 12 と、第 1 の表面 14 に接着した第 2 の層 18 とを含む。

第 1 の層 12 は、VDF 含有フルオロポリマーと実質的に VDF を含有しないフルオロポリマーとのブレンド材料を含む。ブレンド層 12 は、構造物 10 に化学薬品遮断層を提供することができるため、有利である。第 2 の層 18 は、ペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを含む。

図 2 を参照すると、本発明による 3 層構造物は概して、チューピングまたはホース部分 20 の断面図として示される。第 1 のまたは外層または壁 22 は、複合物品に構造の完全さを提供し、実質的にフッ素化されていないポリマーから作製される。中間層 24 は、外層 22 と内層 26 との間の付着性を提供する。中間層 24 は、ペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを含む。内層 26 は、VDF 含有フルオロポリマーと第 1 の実質的にビニリデンフルオリドを含有しないフルオロポリマーとのブレンドを含む。この内層（またはブレンド層）26 は、十分な遮断層を複合物品 20 に提供することができるため、有利である。この実施態様において、ブレンド層 26 は、自動車燃料系統の燃料管または蒸気管など、複合物品の使用目的に望ましい化学薬品のための通路を提供するキャビティ 28 に面している。

図 3 を参照すると、本発明によるこの 3 層構造物は、外層 32、中間層 34 及び内層 36 を含む。外層 32 は、ペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを含む。中間層 34 は、VDF 含有フルオロポリマー及び VDF を含有しないフルオロポリマーとのブレンドを含む。内層 36 は、化学物質及び／または火炎遮断層を複合物品 30 に提供し、実質的に VDF を含有しないフルオロポリマーを含む。複合物品 30 はまた、ガスケット、シール、ダイアフラムの他、容器、ライナーなどの成形物品として用いることができる平坦なシートとして提供されてもよい。

図 4 は、本発明の 4 層の実施態様を示す。構造物 40 は、チューブまたはホース部分の断面図として略示されるが、この明細書に含まれる他の用途の何れに使用されてもよい。構造物 40 は概して、外層 42、第 1 の中間層 44、第 2 の中間層 46、及び内層 48 を含む。外層 42 は、実質的にフッ素化されていないポリマー、第 1 の内層 44、ペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマー、ブレンド材料の第 2 の内層 46、実質的に VDF を含有しないフルオロポリマーの内層 48 を含む。

図 5 を参照すると、本発明の別の好ましい実施態様は、被覆ワイヤー／ケーブル 50 の断面図として略示される複合物品である。被覆ワイヤーまたはケーブルが、遮断層、例えば、耐薬品性及び／または電気絶縁特性を複合物品に提供する実質的に VDF を含有しないフルオロポリマーの任意の外層 52、ブレンド材料の第 1 の中間層 54、ペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーの第 2 の中間層 56、及び実質的にフッ素化されていないフルオロポリマーの任意の内層 58 を含む。

図 3～5 の構造物において、ブレンド層（それぞれ、層 34、46、及び 54）とアミン改質ポリマーの層（それぞれ、層 32、44、及び 56）との間の剥離強度は、それらが互いに直接に接着され、同じ条件下で試験されるならば、VDF を含有しないフルオロポリマーの層（それぞれ、層 36、48、及び 52）とアミン改質ポリマーの層（それぞれ、層 32、44、及び 56）との間に存在する剥離強度より大きい。

これらの実施態様の何れにおいても、ブレンド層において用いた実質的に VDF を含有しないフルオロポリマー及び遮断層を提供する層において用いたフルオロポリマー層は同一、または先述の実質的に VDF を含有しないポリマーなどの異なった実質的に VDF を含有しないポリマーであってもよい。好ましくは、前記 VDF を含有しないフルオロポリマーは互いに親和性である。最も好ましくは、それらは同一または似ている。

本発明の実施態様の何れにおいても、いろいろな層が隣接した層に接着される。好ましくは、それらは隣接した層に十分に接着されている。本願明細書中に用いた用語「十分に接着した」は、材料または層が複合材料または多層物品を実質的に破壊することなく容易に物理的に分離されないことを意味する。更に、本発明によって考察される実施態様の何れ

10

20

30

40

50

も、シートまたはフィルムの形で図に示す特定の実施態様に関係なく提供することができる。更に、層の順序は、これらの実施態様の何れにおいても逆にすることができる。内層及び外層を含むものの決定は、遮断層特性が望ましい場所によって影響される。

複合物品の形成

ポリマー技術に周知の方法を用いて接着多層物品など、フルオロポリマーブレンド材料がペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマー素材と実質的に、好みしくは十分に接触している複合物品を製造することができる。例えば、フルオロポリマーブレンド材料及びペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマー素材を薄いフィルムまたはより厚いシートに周知の方法によって形成することができる。これらのフィルムまたはシートを加熱及び／または加圧下で互いに貼り合わせて接着多層物品を形成することができる。あるいは、フルオロポリマーブレンド材料及びペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを同時に多層物品に同時押出しすることができる。

フルオロポリマーブレンド材料の配合を複合物品の形成中に行なうこともできる。例えば、ビニリデンフルオリドを含有しないフルオロポリマー及びVDF含有フルオロポリマーを同時押出プロセス中に使用される同じ押出機に供給し、溶融混合してもよい。

更に、これら方法の全てを用いて、ペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを含む材料と接触しているフルオロポリマーブレンド材料の形成前、形成中、または形成後に付加的なポリマー材料または層を適用することができる。例えば、フルオロポリマーを含有する実質的にビニリデンフルオリドを含む材料をフルオロポリマーブレンド材料に適用することができ、次にペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを含む材料を、実質的にビニリデンフルオリドを含有しないフルオロポリマーを含む材料に向かい合ったフルオロポリマーブレンド層に適用することができる。実質的にフッ素化されていないポリマーを含む任意の材料を、ブレンド材料に向かい合ったペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマーを含む材料に隣接して適用することができる。

2つ以上の材料が組み合わされる条件（例えば、少数の例を挙げれば、連続押出、同時押出または貼合わせ）が材料間の適切な付着性を提供するのに十分であり得る。しかしながら、得られた複合物品を例えば、加熱及び／または加圧によって更に処理して付着性を改善することが好ましいことがある。付加的な熱を供給する1つの方法は、例えば、材料の押出し後に冷却の速度を遅くすることである。同様に、付加的な熱またはエネルギーを押出しされた貼合わせプロセスの間または後に加えることができるが、その温度は材料を単に処理するために必要とされる温度より高いことがある。更に、完成複合物品は高温及び／またをオープン、オートクレーブ、加熱液槽などの中で高圧で長時間、保持することができる。これらの方の組合せも用いることができる。

本発明による複合物品の多くの利点は更に、以下の非制限的な例によって説明され、特に指示しない限り、すべての部及びパーセントは重量部及び重量パーセントとして示される。

実施例

以下の実施例及び比較例において、いろいろな複合材料を作製し、材料または層間の付着性を評価した。

用いた素材の略語を表1に示す以下の一覧によって規定する。

10

20

30

40

表1

略語	内容
VDFP (VDF含有フルオロポリマー)	テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びビニリデン、フルオリドのターポリマー、ミネソタ州、セントポールのダイネオンLLC製の商品名 THV 50 OG
PA (ペンダントアミン基を有する実質的にフッ素化されていないポリマー)	アミンペンドントポリアミド12 NF、 スイスのEMS ケミーAG製の商品名グリルアミド(GRILAMID)FE 4943
NF (実質的にフッ素化されていないポリマー)	ポリアミド12、ニュージャージー州、ピスキヤタウェイのハルスアメリカ製の商品名ヴェストアミド(Vestamid™)
FEP	デュポン製のパーフルオル化エチレンプロピレンから作製されるフィルム
ポリマー1	エチレン、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンのターポリマー、ミネソタ州、セントポールのダイネオンLLC製の商品名X6 820
ポリマー2	91%のテトラフルオロエチレン(TFE) - 9%のプロピレン(P)(重量パーセント)、205°Cの融点

ポリマー2を国際特許公開第96/18665号(グルーエル)に記載された方法によつて調製した。特に、150L垂直攪拌重合反応器に120,000gの脱イオン水、70gのKOH、430gのK₂HPO₄、694gのアンモニウムペルフルオロオクタノエート、C₄F₉SO₂Naを脱イオン水に溶かした20%溶液1,023gを入れた。次に、反応器をO₂の量が約50ppm未満になるまで脱気とN₂充填とを交互にくりかえした。次いで、反応器を脱気し、温度を約71℃に上げ、攪拌速度を約210rpmに設定した。次に、反応器に約15.2バール(220psig)の圧力を生じるようにTFEの約3929g及びプロピレンの約79gを入れた。(NH₄)₂S₂O₈の1当量が供給されるまで(溶液約3,200g)、約25g/分で定量ポンプによって反応器に(NH₄)₂S₂O₈を脱イオン水に溶かした5%溶液を供給することによって重合を開始した。圧力降下の観察時に、91%のTFE及び9%のプロピレンからなる供給材料のランニングを始め、所望の圧力を維持するように絶えず反応器の制御装置によって調節した。TFE 31,300g及びプロピレン 3,080gを供給した後、平均反応速度の計算値が57g/Lhになる供給材料のランニングの開始5時間後に攪拌を遅くして重合を停止させた。次に、反応器を脱気、冷却し、ドレン抜きしてラテックスを単離した。HClを前記ラテックスに添加することによって得られたポリマーを凝固させ、粗碎し、脱イオン水で6回洗浄し、約120℃の炉内で乾燥させた。

実施例1

実施例1において、ポリマー1の30g及びVDFPの10gをローラーブレードを備えたハーケブフラーインストルメントインク製のRHEOMIX 600内部ボウルミキサを用い、23

10

20

30

40

50

0 の温度及び50 rpmのミキサロータ設定に設定してブレンドした。2つの材料のペレットを混合ボールに添加し、10分間ブレンドした。次に、内部ボウル混合化合物、すなわち、ブレンドをミキサから取り除き、230で0.0254 cmのシム素材及びウォーバッッシュヒドローリックプレスカンパニー製の加熱プラテンプレスを用いて約0.0254 cmのシートに成形した。

複合材料をブレンドシートの1.25 cm × 5.0 cm試料及びポリマー1の2.54 cm × 7.62 cm × 0.038 cm厚の押し出しシートで作製した。PAの1.25 cm × 5.0 cm × 0.0254 cm厚のシートを、ブレンドシートの他方の側に置いた。最後に、NFの2.54 cm × 7.62 cm × 0.038 cm厚のシートをPA層の次に置き、最終構造NFの層、PAの層、ブレンドの層、最後にポリマー1の層となるようにした。図6を参照すると、層の付着性の試験に用いた層状構造物60が示される。ポリマー1の層66及びNF層68は試験のためにブレンド層62及びPA層64から外に延在した。

層間の付着性を一般に「T-剥離」試験として公知のASTM D-1876を用いて試験した。T-剥離試験によって試験するのを容易にするために、厚さ0.00762 cmのFEPフィルムのシートをポリマー1の層66とNF層68との間に、ブレンド層62及びアミン改質ポリアミド層64の短い方の端縁の端縁に沿って置き、複合材料を加圧及び加熱した。FEPフィルムは、ポリマー1の層66及びNF層68のどちらにも付着せず、ポリマー1の「タブ」及びNFの「タブ」を作製して試験装置のジョーに挿入するためにだけ用いられた。3つの同一の複合材料を同時に、230及び686 kPaで3分間、ウォーバッッシュヒドローリックプレスカンパニー製の加熱プラテンプレスを用いて加圧下で加熱した。試料をプレスから取り除き、室温に冷却させた。剥離強度または付着性をASTM D1876(T-剥離試験)に従って試料について測定した。100 mm/分クロスヘッド速度に測定したインストロンコーポレーション製のINSTRONモデル1125テスターを試験器具として用いた。剥離強度を剥離試験中に測定した平均荷重として計算した。

比較例C1

比較例C1において、複合材料の試料を、実施例1と同様に作製して試験したが、ただし、ブレンド層とNF層との間にPA層は含まれなかった。

比較例C2

比較例C2において、複合材料の試料を、実施例1と同様に作製して試験したが、ただし、ポリマー1とPA層との間にブレンド層は含まれなかった。

実施例2及び3を本発明の複合物品を評価するために行つたが、VDF含有ポリマーのデヒドロフッ素化は触媒を含んだ。

実施例2

実施例2において、ローラーブレードを備えたハーケブフラーインストルメントインク製のRHEOMIX 600 内部ボウルミキサを用い、200 の温度及び50 rpmのミキサロータ設定に設定して、ダイネオンLLC(ミネソタ州、セントポール)製のDynamarTM 5166触媒0.4 g、水酸化カルシウム粉0.4 gを添加してPAの40 gを更に改質した。前述のPAのペレットを先ず混合ボール中で約1分間溶融した後、相間移動触媒及び水酸化カルシウムを添加し、全組成物を更に5分間混合した。次に、内部ボウルの混合した触媒添加化合物をミキサから取り除き、230で0.0254 cmのシム素材及びウォーバッッシュヒドローリックプレスカンパニー製の加熱プラテンプレスを用いて約0.0254 cm厚のシートに成形した。冷却後、複合材料を、実施例1と同様に作製して試験したが、ただし、PA層を、水酸化カルシウムホスホニウム触媒を含有する上述の内部ボウルの混合した触媒添加化合物の1.25 cm × 5.04 cmシートと取り替えた。

実施例3

実施例3において、ローラーブレードを備えたハーケブフラーインストルメントインク製のRHEOMIX 600 内部ボウルミキサを用い、200 の温度及び50 rpmのミキサロータ設定に設定して、ウィルミントン州、ミルウォーキーのアルドリッヂケミカルカンパニー製の4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)0.2 gを添加してPAの40 gを更に改質した。前述のPAのペレットを先ず混合ボール中で約1分間溶融した後、DMAPを添加し、全組成物

10

20

30

40

50

を更に5分間混合した。次に、ブレンドをミキサから取り除き、230で0.0254cmのシム素材及びウォーバッシュヒドローリックプレスカンパニー製の加熱プラテンプレスを用いて約0.0254cm厚のシートに成形した。冷却後、複合材料を、実施例1と同様に作製して試験したが、ただし、PA層を、DMAP触媒を含有する上述の内部ボウルの混合した触媒添加化合物の1.25cm×5.04cmシートと取り替えた。

実施例4

実施例4において、試料を、実施例1と同様に作製して試験したが、ただし、前述のブレンドは、36gのポリマー1及び4gのVDFPからなった。

実施例5

実施例5において、試料を、実施例1と同様に作製して試験したが、ただし、前述のブレンドは、20gのポリマー1及び20gのVDFPからなった。 10

実施例6

実施例6において、試料を、実施例1と同様に作製して試験したが、ただし、前述のブレンドは、10gのポリマー1及び30gのVDFPからなった。

実施例1～6及びC1～C2の試験結果を表2に示す。

表2

実施例	剥離強度の値 (kg/2.54cm)	界面の不良
1	28.3	NF層凝集破壊
2	13.6	ブレンド/PA層
3	18.1	ブレンド/PA層
4	13.0	ブレンド/PA層
5	15.8	ブレンド/PA層
6	11.4	ブレンド/PA層
C1	1.3	ブレンド/NF層
C2	5.9	ポリマー1 /PA層

20

30

実施例7

実施例7において、ポリマー2の30g及びVDFPの10gをローラーブレードを備えたハーケブフラーインストルメントインク製のRHEOMIX 600内部ボウルミキサを用い、230の温度及び50rpmのミキサロー設定に設定してブレンドした。2つの材料のペレットを混合ボールに添加し、10分間ブレンドした。次に、ブレンドをミキサから取り除き、230で0.0254cmのシム素材及びウォーバッシュヒドローリックプレスカンパニー製の加熱プラテンプレスを用いて約0.0254cm厚のシートに成形した。

複合材料をブレンドフィルムの1.25cm×5.08cm試料及びポリマー2の2.54cm×7.62cm×0.038cm厚のシートで作製した。PAの1.25cm×5.0cm×0.0254cm厚のシートを、ブレンドシートの他方の側に置いた。最後に、NFの2.54cm×7.62cm×0.0381cm厚のシートをPAシートに隣接して置き、最終構造がNFの層、PAの層、ブレンドの層、最後にポリマー2の層となるようにした。この層状構造物は図5に示す層状構造物と似ているが、ただし、層80はポリマー2であった。 40

比較例3

比較例3において、試料を、実施例7と同様に作製したが、ただし、ポリマー2-VDFPフルオロポリマーブレンド層を用いなかった。

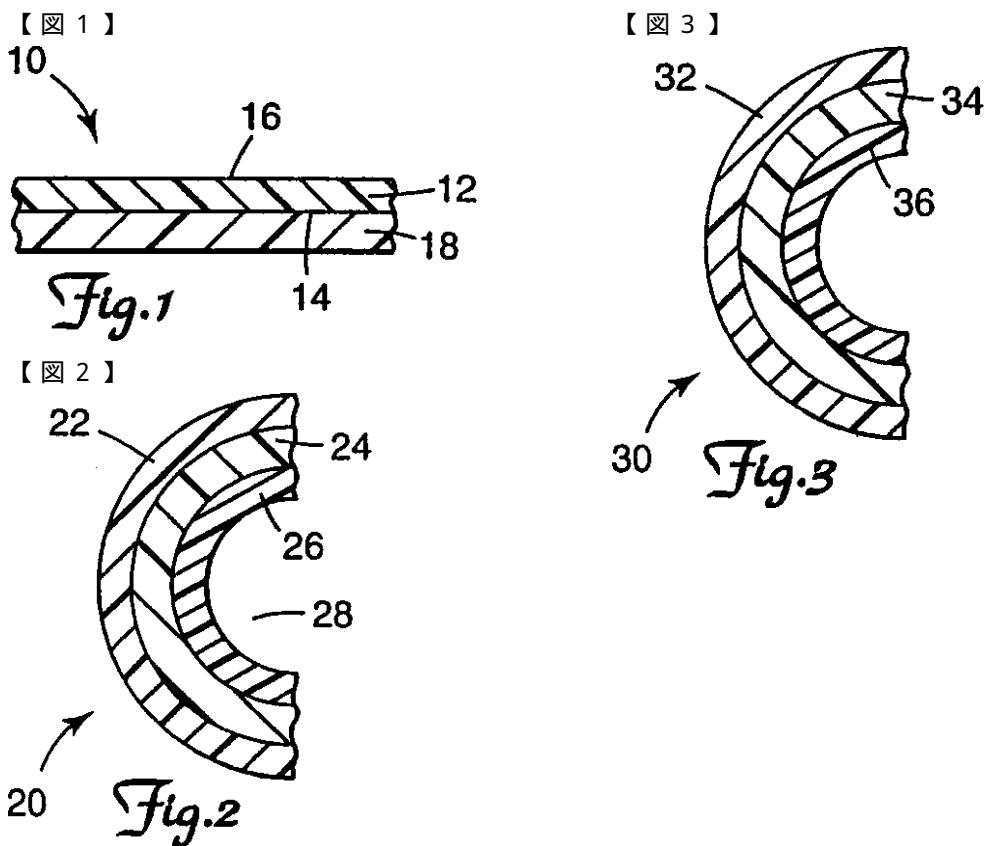
全ての実施例及び比較例を上述の実施例1に説明したように試験した。結果を表1に記録した。剥離強度値を示し、試験中に分離した層の界面も記録した。実施例7及びC3の試験結果を表3に示す。

表3

実施例	剥離強度の値 (kg/2.54cm)	界面の不良
7	1.5	ブレンド/PA層
C3	0.2	ポリマー2 /PA層

実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーとVDF含有フルオロポリマーとのブレンドからなる配合品を用いて実質的にVDFを含有しないフルオロポリマーのペンドントアミンを含有するフッ素化されていないポリマー素材に対する改善された付着性を提供することができる。10ことが上記の実施例及び比較例から明らかである。

すべての特許、特許出願及び刊行物の完全な開示内容を個々に引用した場合と同様に本願明細書に引用したものとする。この発明の種々の修正および変更がこの発明の範囲と精神から外れることなく実施できることは、当業者には明白であろう。この発明は、ここに示した具体的な実施態様に不当に制限しようとするものでないと理解されるべきである。



【図4】

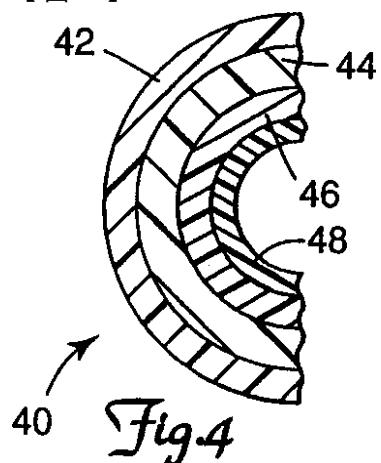


Fig.4

【図5】

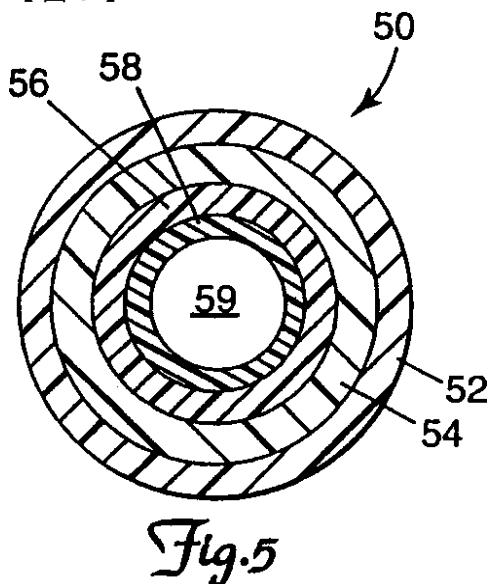


Fig.5

【図6】

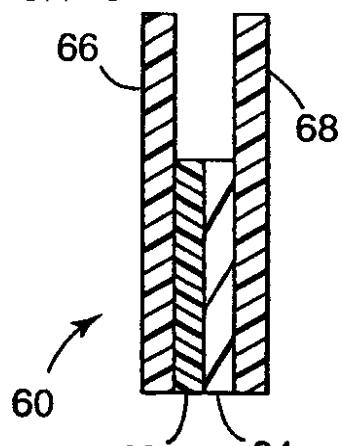


Fig.6

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 パーソニッジ、エドワード、イー

アメリカ合衆国 ミネソタ、セント ポール、ピー、オー、ボックス 33427

(72)発明者 ブロング、トマス、ジェイ

アメリカ合衆国 ミネソタ、セント ポール、ピー、オー、ボックス 33427

審査官 佐藤 健史

(56)参考文献 特開平04-224939(JP,A)

特開平08-104806(JP,A)

国際公開第96/005965(WO,A1)

国際公開第96/021820(WO,A1)

特開平01-097639(JP,A)

特表平10-507702(JP,A)

特開平06-238843(JP,A)

特開平05-016304(JP,A)

特開平06-305095(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 ~ 43/00