

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-507797

(P2005-507797A)

(43) 公表日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 3 2 B 27/30

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 27/12

F 1 6 L 11/04

F I

B 3 2 B 27/30

C 0 8 K 5/00

C 0 8 L 27/12

F 1 6 L 11/04

テーマコード (参考)

3 H 1 1 1

4 F 1 0 0

4 J 0 0 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 74 頁)

(21) 出願番号 特願2003-539936 (P2003-539936)  
 (86) (22) 出願日 平成14年10月29日 (2002.10.29)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年4月28日 (2004.4.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/034642  
 (87) 国際公開番号 W02003/037621  
 (87) 国際公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)  
 (31) 優先権主張番号 60/336, 405  
 (32) 優先日 平成13年10月31日 (2001.10.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

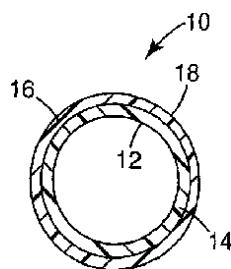
(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74) 代理人 100093676  
 弁理士 小林 純子  
 (74) 代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材に対するフルオロポリマー層の接着

## (57) 【要約】

本発明は少なくとも一つの基材表面上にフルオロポリマーを有する基材を含み、ここで基材またはフルオロポリマーの一方はヒドリド官能基MH (ここで、Mは、Si、Ge、SnまたはPbである。)を含む。本発明はさらに、基材およびフルオロポリマーを含む物品、基材にフルオロポリマーを接着させる方法、フルオロポリマー、ポリヒドロキシ硬化組成物およびヒドリド官能基MHを含む有機組成物を含有するフルオロポリマー組成物、フルオロポリマーおよびヒドリド官能基MHを含むプレミックス、ならびに (a) Cl、Brおよび/またはI原子を含む熱可塑性フルオロポリマーおよび (b) ヒドリド官能基MHを含む有機化合物を含むフルオロポリマー組成物を含む。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フルオロポリマーを含むフルオロポリマー層を基材の少なくとも一つの表面上に有する前記基材を含む材料であって、前記基材および/または前記フルオロポリマー層がヒドリド官能基 M H (ここで、M は、S i、G e、S n および P b から選択される。) を含む有機化合物を含む材料。

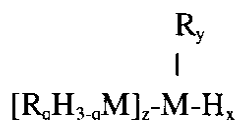
## 【請求項 2】

前記有機化合物は高分子化合物であり、前記ヒドリド官能基は、前記高分子化合物の末端基中、および/または反復単位中に含まれる、請求項 1 に記載の材料。

## 【請求項 3】

前記有機化合物は以下の式

## 【化 1】



(式中、R は一個以上の置換基を任意に含む炭化水素基を表し、R 基は同じかまたは異なってもよく、それにうより二個の R 基は互いに連結して環を形成してもよく、M は請求項 1 で定義された通りであり、q は 1 ~ 3 の数値であり、x は 1 ~ 3 の数値であり、y および z は 0 ~ 3 の数値であり、y + z の合計は 4 - x である。) で示される、請求項 1 に記載の材料。

## 【請求項 4】

前記有機化合物は一個以上の S i H 官能基を有するシロキサンである、請求項 1 に記載の材料。

## 【請求項 5】

前記有機化合物は一個以上の O S i H 基を有するシロキサンである、請求項 1 に記載の材料。

## 【請求項 6】

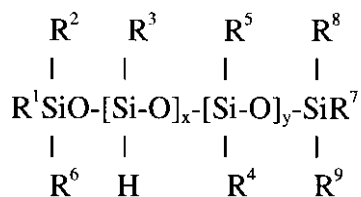
前記シロキサンは式  $(R^a)_s (R^b O)_t S i H_w$

(式中、各  $R^a$  は独立して、任意に各々が置換されていてもよいアルキル基またはアリール基を表し、各  $R^b$  は独立して、任意に置換されていてもよいアルキル基を表し、w は 1 ~ 3 の数値を表し、s および t は 0 ~ 3 であり、s + t + w の合計は 4 である。) で示される、請求項 4 に記載の材料。

## 【請求項 7】

前記シロキサンは以下の式

## 【化 2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  はそれぞれ独立して、水素、アルコキシ基、任意に置換されていてもよいアルキル基、または任意に置換されていてもよいアリール基を表し、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立して、アルコキシ基、任意に置換されていてもよいアルキル基、または任意に置換されていてもよいアリール基を表し、x は 0 ~ 150 の数値を表し、y は 0 ~ 150 の数値を表す。但し、x = 0 である時、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$

10

20

30

40

50

、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ の少なくとも一個は水素原子を表すことを条件とする。)で示されるポリシロキサンである、請求項4に記載の材料。

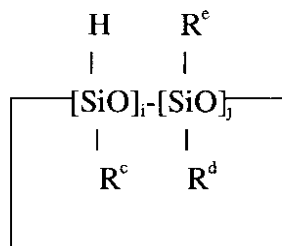
【請求項8】

前記ポリシロキサンはジシロキサンまたは環式ポリシロキサンである、請求項4に記載の材料。

【請求項9】

前記シロキサンは以下の式

【化3】



10

(式中、 $R^c$ は、水素、任意に置換されていてもよいアルキル基、または任意に置換されていてもよいアリール基を表し、 $R^d$ および $R^e$ はそれぞれ独立して、任意に置換されていてもよいアルキル基、または任意に置換されていてもよいアリール基を表し、 $i$ は少なくとも1であり、 $i + j$ の合計は少なくとも3である。)で示される環式シロキサンである、請求項8に記載の材料。

20

【請求項10】

前記基材は、エラストマーの層または硬化するとエラストマーを形成する組成物を含む層を含み、前記フルオロポリマー層は前記基材の前記層上に形成される、請求項1に記載の材料。

【請求項11】

前記基材の前記層は、シリコーンゴムまたは硬化するとシリコーンゴムを形成する組成物を含む、請求項10に記載の材料。

【請求項12】

前記基材は熱可塑性フルオロポリマーの層を含み、前記フルオロポリマー層は前記基材の前記層上に形成される、請求項1に記載の材料。

30

【請求項13】

前記熱可塑性フルオロポリマー層は、塩素、臭素、沃素およびそれらの組み合わせからなる群から選択されたハロゲンでハロゲン化されている、請求項12に記載の材料。

【請求項14】

前記フルオロポリマー層は非晶質フルオロポリマーを含み、前記フルオロポリマー層が硬化してゴム弾性フルオロポリマー層を形成できるように硬化組成物をさらに含む、請求項1に記載の材料。

【請求項15】

前記硬化組成物はポリヒドロキシ化合物を含む、請求項14に記載の材料。

40

【請求項16】

前記硬化組成物は有機過酸化物を含む、請求項14に記載の材料。

【請求項17】

前記フルオロポリマーは、有機過酸化物硬化反応を生じうるハロゲンを有する一種以上のキュアサイト成分を含む、請求項16に記載の材料。

【請求項18】

前記過酸化物硬化反応を生じうる前記ハロゲンは、塩素、臭素、沃素およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項17に記載の材料。

【請求項19】

前記硬化組成物是一个以上の不飽和基を有する化合物をさらに含む、請求項14に記載の

50

材料。

【請求項 20】

前記フルオロポリマーは部分弗素化主鎖または完全弗素化主鎖を有する、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 21】

前記フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレンおよびノまたは弗化ビニリデンと、塩素含有モノマー、エチレン、プロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、弗素化ビニルエーテルおよび弗素化アリルエーテルからなる群から選択された一種以上のモノマーとのコポリマーである、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 22】

前記フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレンおよびノまたは弗化ビニリデンと、クロロトリフルオロエチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、過弗素化ビニルエーテルおよびヘキサフルオロプロピレンからなる群から選択された一種以上のモノマーとのコポリマーである、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 23】

前記有機化合物は、フルオロポリマーの重量を基準にして 0.01 ~ 5 重量 % の量で前記フルオロポリマー層中に含まれる、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 24】

前記基材に対して前記フルオロポリマーを反応させることにより請求項 1 に記載の材料から得られた反応生成物を含む物品。

【請求項 25】

前記物品は最内層として前記フルオロポリマー層を有するホースである、請求項 24 に記載の物品。

【請求項 26】

基材にフルオロポリマーを接着させる方法であって、ヒドリド官能基 MH (ここで、M は、Si、Ge、Sn および Pb から選択される。) を含むヒドリド基を有する有機化合物の存在下で前記基材に対して前記フルオロポリマー層を反応させることを含む方法。

【請求項 27】

前記フルオロポリマーは、一個以上の不飽和基を有する化合物の存在下で前記フルオロポリマー層および前記基材を加熱することにより前記基材に対して反応させる、請求項 26 に記載の接着方法。

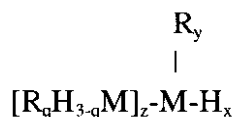
【請求項 28】

前記有機化合物は高分子化合物であり、前記ヒドリド官能基は、前記高分子化合物の末端基中、およびノまたは反復単位中に含まれる、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

前記有機化合物は以下の式

【化 4】



(式中、R は一個以上の置換基を任意に含む炭化水素基を表し、R 基は同じかまたは異なってもよく、そしてそれによって二個の R 基は互いに連結して環を形成してもよく、M は請求項 26 で定義された通りであり、q は 1 ~ 3 の数値であり、x は 1 ~ 3 の数値であり、y および z は 0 ~ 3 の数値であり、y + z の合計は 4 - x である。) で示される、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 30】

前記有機化合物は一個以上の SiH 官能基を有するシロキサンである、請求項 26 に記載の方法。

## 【請求項 3 1】

前記有機化合物は一個以上の O S i H 基を有するシロキサンである、請求項 2 6 に記載の方法。

## 【請求項 3 2】

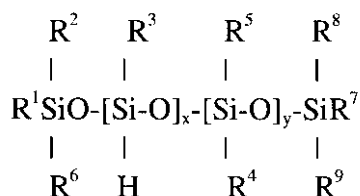
前記シロキサンは式  $(R^a)_s (R^b O)_t Si H_w$

(式中、各  $R^a$  は独立して、任意に各々が置換されていてもよいアルキル基またはアリール基を表し、各  $R^b$  は独立して、任意に置換されていてもよいアルキル基を表し、 $w$  は 1 ~ 3 の数値を表し、 $s$  および  $t$  は 0 ~ 3 であり、 $s + t + w$  の合計は 4 である。) で示される、請求項 3 1 に記載の方法。

## 【請求項 3 3】

前記シロキサンは以下の式

## 【化 5】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  はそれぞれ独立して、水素、アルコキシ基、任意に置換されていてもよいアルキル基、または任意に置換されていてもよいアリール基を表し、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立して、アルコキシ基、任意に置換されていてもよいアルキル基、または任意に置換されていてもよいアリール基を表し、 $x$  は 0 ~ 150 の数値を表し、 $y$  は 0 ~ 150 の数値を表す。但し、 $x = 0$  である時、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  の少なくとも一個は水素原子を表すことを条件とする。) で示されるポリシロキサンである、請求項 3 1 に記載の方法。

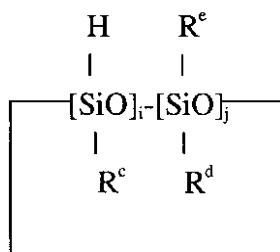
## 【請求項 3 4】

前記ポリシロキサンはジシロキサンまたは環式ポリシロキサンである、請求項 3 1 に記載の方法。

## 【請求項 3 5】

前記シロキサンは以下の式

## 【化 6】



(式中、 $R^c$  は、水素、任意に置換されていてもよいアルキル基、または任意に置換されていてもよいアリール基を表し、 $R^d$  および  $R^e$  はそれぞれ独立して、任意に置換されていてもよいアルキル基、または任意に置換されていてもよいアリール基を表し、 $i$  は少なくとも 1 であり、 $i + j$  の合計は少なくとも 3 である。) で示される環式シロキサンである、請求項 3 1 に記載の方法。

## 【請求項 3 6】

前記基材は、エラストマーまたは硬化するとエラストマーを形成する組成物を有する層を含む、請求項 2 6 に記載の方法。

## 【請求項 3 7】

10

20

30

40

50

前記基材の前記層は、シリコーンゴムまたは硬化するとシリコーンゴムを形成する組成物を含む、請求項 36 に記載の方法。

【請求項 38】

前記基材は熱可塑性フルオロポリマーを有する層を含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 39】

前記熱可塑性フルオロポリマーは、塩素、臭素、沃素およびそれらの組み合わせからなる群から選択されたハロゲンでハロゲン化されている、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 40】

前記フルオロポリマー層は硬化組成物を含む、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 41】

前記硬化組成物はポリヒドロキシ化合物を含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

前記硬化組成物は有機過酸化物を含む、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 43】

前記フルオロポリマー層の前記フルオロポリマーは、過酸化物硬化反応を生じうるハロゲンを有する一種以上のキュアサイト成分を含む、請求項 42 に記載の方法。

【請求項 44】

前記ハロゲンは、塩素、臭素、沃素およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 43 に記載の方法。

【請求項 45】

前記フルオロポリマーは部分弗素化主鎖または完全弗素化主鎖を有する、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 46】

前記フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレンおよび/または弗化ビニリデンと、塩素含有モノマー、エチレン、プロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、弗素化ビニルエーテルおよび弗素化アリルエーテルからなる群から選択された一種以上のモノマーとのコポリマーである、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 47】

前記有機化合物の少なくとも一部は前記フルオロポリマー層中に含まれる、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 48】

(a) フルオロポリマー、  
(b) ポリヒドロキシ化合物を含む硬化組成物、および  
(c) ヒドリド官能基 MH (ここで、M は、Si、Ge、Sn および Pb から選択される。) を含む有機化合物、  
を含むフルオロポリマー組成物。

【請求項 49】

前記硬化組成物はオニウム化合物をさらに含む、請求項 48 に記載のフルオロポリマー組成物。

【請求項 50】

前記硬化組成物は有機過酸化物をさらに含む、請求項 48 に記載のフルオロポリマー組成物。

【請求項 51】

硬化性フルオロポリマー組成物を提供するためのプレミックスであって、前記プレミックスがフルオロポリマーおよびヒドリド官能基 MH (ここで、M は、Si、Ge、Sn および Pb から選択される。) を含む有機化合物を含み、前記硬化性フルオロポリマー組成物が硬化組成物の一種以上の成分を前記プレミックスに添加することにより前記プレミックスから得ることができるプレミックス。

【請求項 52】

(c) 塩素、臭素および/または沃素原子を含む熱可塑性溶融加工性半結晶質フルオロポ

10

20

30

40

50

リマー、および

(d) ヒドリド官能基MH(ここで、Mは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される。)を含む有機化合物を含むフルオロポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、非弗素化エラストマー、シリコンエラストマー、さらには例えば熱可塑性フルオロポリマーの層などの異なる種類のフルオロポリマーなどの基材に対するフルオロポリマー、すなわち、弗素化主鎖を有するポリマーの接着の改善に関する。特に、本発明は、フルオロポリマーの接着特性を改善するために、ヒドリド官能基MH(ここで、Mは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される。)を有する有機化合物を使用することに関する。

10

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマーの有益な特性は技術上周知されており、それらの特性には、例えば、高い耐熱性、例えば、溶媒、燃料および腐食性化学薬品に対する高い耐性を含む高い耐薬品性、ならびに不燃性が挙げられる。これらの有益な特性のために、フルオロポリマーは、特に材料が高温および/または化学薬品にさらされる場所で広い用途を得ている。

【0003】

20

例えば、フルオロポリマーは、優れた耐燃料性のゆえに、そしてフルオロポリマーで達成できる良好なバリア特性のゆえに、乗用車または他の自動車の例えば燃料タンク、燃料充填機ラインおよび燃料供給ラインを含む燃料管理システム中で用いられる。さらに、フルオロポリマー、特にフルオロエラストマーは、ターボエンジンのコンプレッサーをインタークーラーに接続するホース中で用いることができる。圧縮空気が高温であるために、エチレンアクリル系エラストマーまたはシリコンエラストマーなどの非弗素エラストマーは、こうしたホース向けに用いることができない。

【0004】

フルオロポリマーは、一般には非弗素ポリマーより高価であり、従って、物品の総合的なコストを下げるためにフルオロポリマーを他の材料と組み合わせて用いる材料が開発されてきた。例えば、ターボエンジン中で用いられる前述したホースにおいては、多層ホースの内層としてフルオロエラストマーの比較的薄い層を用いることが提案されてきた。その場合、ホースの外層は例えばシリコンエラストマーなどの非弗素エラストマーである。こうした多層ホースにおいては、フルオロポリマー層がホースの他の層に堅固且つ確実に接着されることが要求される。しかしながら残念なことに、他の基材へのフルオロポリマーの接着は困難なことが多く、特にシリコンエラストマーへの接着は困難であることが見出されている。これは、ある場合に、特定のフルオロポリマー組成物が良好な接着を示しうるようなシリコン組成物であっても、別の場合には、満足な接着を得ることができないような種々のシリコン組成物が存在するという事実によってさらに複雑になっている。この問題を解決するために、フルオロポリマーと、シリコンエラストマーなどの他の材料との間の繋ぎ層が提案されてきたが、これにはコストがかかり、製造をより複雑にする。

30

40

【0005】

また、フルオロポリマー層を含む多層物品を用いる更なる用途は、普通紙複写機の定着機構部材中である。こうした定着機構部材は、典型的には、導電性粒子も含むことができるフルオロエラストマー表面層に接着される熱伝導性シリコンエラストマーを有する。こうした定着機構部材は、例えば特許文献1で開示されている。この米国特許には、シリコンエラストマーが接着剤層を中間層としてフルオロエラストマーに接着される多層定着機構部材が記載されている。こうした定着機構部材の製造は残念なことには厄介である。特許文献2には類似のシステムが記載されている。

50

## 【 0 0 0 6 】

## 【 特 許 文 献 1 】

米国特許第 5 , 2 1 7 , 8 3 7 号明細書

## 【 特 許 文 献 2 】

米国特許第 6 , 0 2 0 , 0 3 8 号明細書

## 【 特 許 文 献 3 】

E P 7 6 1 , 7 3 5 号明細書

## 【 特 許 文 献 4 】

米国特許第 4 , 7 4 5 , 1 6 5 号明細書

## 【 特 許 文 献 5 】

米国特許第 4 , 8 3 1 , 0 8 5 号明細書

## 【 特 許 文 献 6 】

米国特許第 4 , 2 1 4 , 0 6 0 号明細書

## 【 特 許 文 献 7 】

米国特許第 4 , 5 0 1 , 8 6 9 号明細書

## 【 特 許 文 献 8 】

米国特許第 4 , 0 0 0 , 3 5 6 号明細書

## 【 特 許 文 献 9 】

E P A 0 , 6 6 1 , 3 0 4 A 1 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 0 】

E P A 0 , 7 8 4 , 0 6 4 A 1 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 1 】

E P A 0 , 7 6 9 , 5 2 1 A 1 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 2 】

米国特許第 4 , 2 3 3 , 4 2 1 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 3 】

米国特許第 4 , 9 1 2 , 1 7 1 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 4 】

米国特許第 5 , 0 8 6 , 1 2 3 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 5 】

米国特許第 5 , 2 6 2 , 4 9 0 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 6 】

米国特許第 5 , 9 2 9 , 1 6 9 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 7 】

米国特許第 5 , 5 9 1 , 8 0 4 号明細書

## 【 特 許 文 献 1 8 】

米国特許第 3 , 8 7 6 , 6 5 4 号明細書

## 【 非 特 許 文 献 1 】

「ポリマーの科学および工学エンサイクロペディア ( E n c y c l o p e d i a o f Polymer Science and Engineering ) 」第二版、V 1 5 40  
 , 「シリコン ( S i l i c o n e ) 」 , 頁 2 0 4 ~ 3 0 8 , ジョーン・ウィリー・アンド・サンズ ( J o h n W i l e y & S o n s ) , 1 9 8 9

## 【 非 特 許 文 献 2 】

J . A m . C h e m . S o c . , 1 1 6 ( 1 9 9 4 ) , 頁 4 5 2 1 ~ 4 5 2 2

## 【 発 明 の 開 示 】

## 【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

## 【 0 0 0 7 】

また、特定の用途においては、異なる性質と組成のフルオロポリマーを互いに接着させることが更に望ましい場合がある。例えば、燃料供給ラインにおいては、フルオロエラストマー層をフルオロ熱可塑性ポリマー層に接着させることが望ましい場合がある。両者のポ 50



リマーはフルオロポリマーであるが、望ましい接着強度はまだ達成できていない。

【 0 0 0 8 】

従って、フルオロポリマーの、例えば非弗素エラストマー、シリコーンゴムおよび他のフルオロポリマーなどの他の基材に対する接着を改善する方法を見出すことが望まれている。この解決策は、費用効果に優れ、便利で信頼性があり、様々な基材に適用できることが望ましい。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

一実施態様において、本発明は、フルオロポリマーを含むフルオロポリマー層を基材の少なくとも一つの表面上に有する前記基材を含む材料を提供する。フルオロポリマー層および/または基材は、ヒドリド官能基MH（ここで、Mは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される。）を含む有機化合物を含む。この材料は、基材に対してフルオロポリマー層を反応させることによりフルオロポリマーが基材に堅固に接着されている物品に形成することが可能である。従って、本発明はさらに、基材に対してフルオロポリマー層を反応させることから得られる物品をさらに提供する。

10

【 0 0 1 0 】

更なる態様において、本発明は、基材にフルオロポリマーを接着させる方法であって、ヒドリド官能基MH（ここで、Mは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される。）を含むヒドリド基を有する有機化合物の存在下で前記基材に対して前記フルオロポリマーを反応させることを含む方法を提供する。

20

【 0 0 1 1 】

ヒドリド官能基MHを有する有機化合物が存在する場合にはフルオロポリマー層を基材に効果的に接着できることが本発明に関連して見出された。特に、フルオロエラストマー層の、シリコーンゴムなどの非弗素型エラストマーを含む他のエラストマーに対する良好な接着を得ることができる。驚くべきことに、これらの良好な接着特性は様々なシリコーンゴム組成物で得ることが可能である。

【 0 0 1 2 】

更なる態様において、本発明は、基材にフルオロエラストマー層を接着させるために使用できる特定のフルオロポリマー組成物に関する。本発明のこの態様は、

( a ) フルオロポリマー、

( b ) ポリヒドロキシ化合物を含む硬化組成物、および

( c ) ヒドリド官能基MH（ここで、Mは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される。）を含む有機化合物

30

を含むフルオロポリマー組成物を提供する。

【 0 0 1 3 】

また更なる態様において、本発明は、硬化性フルオロポリマー組成物を提供するためのプレミックスであって、前記プレミックスがフルオロポリマーおよびヒドリド官能基MH（ここで、Mは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される。）を含む有機化合物を含み、前記硬化性フルオロポリマー組成物が硬化組成物の一種以上の成分を前記プレミックスに添加することにより前記プレミックスから得ることができるプレミックスを提供する。

40

【 0 0 1 4 】

更なる態様において、( a ) 塩素、臭素および/または沃素原子を含む熱可塑性フルオロポリマー、および( b ) ヒドリド官能基MH（ここで、Mは、Si、Ge、SnおよびPbから選択される。）を含む有機化合物を含むフルオロポリマー組成物が提供される。

【 0 0 1 5 】

本発明の幾つかの実施態様について更に詳しく説明するために以下の図面が用いられる。これらの図面は単に本発明を説明するために用いられるものであり、本発明はいかなる場合であってもこれらに限定されるものではない。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

50

一個以上のヒドリド官能基MHを有する有機化合物は、単純有機化合物(simple organic compound)または高分子化合物のいずれであってもよい。「高分子化合物」とは、化合物が、より低い分子量の化合物、すなわちモノマーから実際のまたは概念的に誘導される反復単位を含むことを意味する。重合度は大きく異なってもよく、例えば、2~50反復単位の重合度などの低い重合度や50より高い大きな重合度を含むことができる。従って、「高分子化合物」という用語は、典型的には低い重合度を有するオリゴマー化合物を含むと理解されるべきである。有機化合物が高分子である場合、ヒドリド官能基は、高分子鎖の末端基および/または高分子化合物の反復単位中に含まれていてもよい。

#### 【0017】

10

一個以上のMH官能基を有する有機化合物は、弗素置換基を有する有機化合物を用いる可能性は排除されないが、典型的には非弗素化合物である。

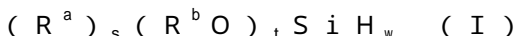
#### 【0018】

本発明の一実施態様において、有機化合物は一個以上のMH官能基を含むシロキサンまたはシラゼン(silazene)である。有機化合物がシロキサンまたはシラゼンである場合には、典型的には、MH官能基は-SiH官能基である。好ましくは、SiH官能基は-O-SiHまたはN-SiHであり、よって水素原子は珪素原子に結合し、珪素原子はさらに酸素原子または窒素原子にしている。シロキサンまたはシラゼンは単純低分子量有機化合物であってもよく、または、例えば直鎖、分岐または環式であってもよいポリシロキサンを含む高分子化合物であってもよい。

20

#### 【0019】

低分子量シロキサンの例には、例えば、式



(式中、各 $R^a$ は独立して、例えば、メチルまたはエチルあるいは別の種類の低級アルキル( $C_1 \sim C_7$ アルキル基)または例えば、アリール基、エステル、アルコキシなどの置換基で置換されたアルキル基などのアルキル基、あるいは例えば、アルキル基、エステル、アルコキシなどで任意に置換されたアリール基を表し、各 $R^b$ は独立して、任意に置換されていてもよいアルキル基、好ましくは、より低級のアルキル基を表し、 $t$ および $w$ は少なくとも1の整数であり、 $s + t + w$ の合計は4である。)で示されるアルコキシシランが挙げられる。上式で示されるシロキサンの例には、 $HSi(OCH_2CH_3)_3$ および( $CH_3$ )<sub>2</sub>( $CH_3CH_2O$ )SiHが挙げられる。

30

#### 【0020】

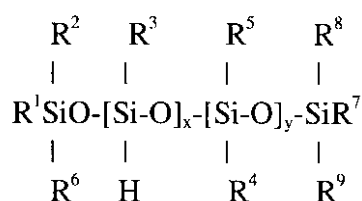
本発明の別の実施形態によると、上記有機化合物は、ポリシロキシ主鎖を含むポリシロキサン(オリゴマーまたはポリマー)である。こうしたポリマーまたはオリゴマーは、一個以上のSiH官能基を含む基を末端としてもよく、および/または主鎖に沿って分配されたSiH基を含んでいてもよい。SiH基は主鎖の一部を形成してもよく、または主鎖に結合した側鎖中に存在していてもよい。

#### 【0021】

例えば、本発明に用いられるポリシロキサンとしては、以下の式

#### 【化7】

40



#### (II)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ はそれぞれ独立して、水素、アルコキシ基、例えば、アリール基、エステル、アルコキシなどで任意に置換されたアルキル、ま

50

たは例えば、アルキル基、エステル、アルコキシなどで任意に置換されたアリール基を表し、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ独立して、アルコキシ基、または各々が任意に置換されていてもよいアルキル基またはアリール基を表し、 $x$ は0～150の数値を表し、 $y$ は0～150の数値を表す。但し、 $x=0$ である時、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ の少なくとも一個は水素原子を表すことを条件とする。)で示されるものが挙げられる。

【0022】

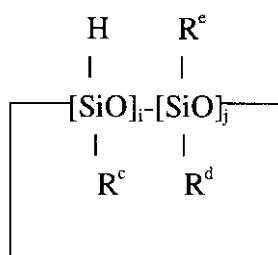
シロキサン具体例としては、ユナイテッド・ケム(United Chem)から販売されている1,1,3,3-テトライソプロピルジシロキサン、ジフェニル-1,1,3,3-テトラキス(ジメチルシロキシ)ジシロキサン;、シリルヒドリド末端ポリ(ジメチルシロキサン)、ポリ(メチルヒドロシロキサン)およびジメチルシロキサンとメチルヒドロシロキサンとのコポリマーが挙げられる。

10

【0023】

また、用いられるシロキサンとしては、以下の式

【化8】



20

(III)

(式中、 $R^e$ は、水素、アルキル基またはアリール基を表し、 $R^d$ および $R^e$ はそれぞれ独立してアルキル基またはアリール基を表し、 $i$ は少なくとも1であり、 $i+j$ の合計は少なくとも3である。)で示されるものなどの環式であってもよい。上式で示される環式シロキサンの具体例としては、1,3,5-トリメチルシクロシロキサンおよび1-フェニル-3,3,5,5-テトラメチルシクロシロキサンである。

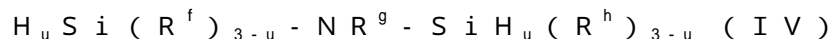
30

【0024】

SiH基を有するポリシロキサンおよびシロキサンは技術上知られており、例えば、非特許文献1に開示されたような周知の手順により製造することができる。また、SiH基を有するシロキサンは一般に市販されてもいる。好ましくは、シロキサンまたはポリシロキサンは、150g/mol～10,000g/molの間の分子量を有する。

【0025】

本発明に好適に用いられるシラザンには、例えば、以下の式



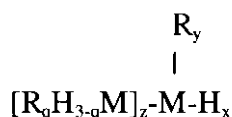
(式中、 $u$ は1または2であり、 $R^f$ および $R^h$ はそれぞれ独立してアルキル基またはアリール基を表し、 $R^g$ は水素、アルキル基またはアリール基を表す。)で示されるジシラザンが挙げられる。シラザンの具体例としては $HSi(CH_3)_2 - NH - Si(CH_3)_2H$ が挙げられる。

40

【0026】

本発明の更なる実施態様において、上記有機化合物は以下の式

【化9】



(V)

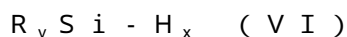
(式中、Rは一個以上の置換基を任意に含む炭化水素基を表し、R基は同じかまたは異なってもよく、そしてそれによって二個のR基は互いに連結して環を形成してもよく、Mは、Si、Ge、SnおよびPbから選択され、qは1～3の数値であり、xは1～3の数値であり、yおよびzは0～3の数値を表し、y+zの合計は4-xである。)で示される。炭化水素基Rの上に存在してもよい置換基の例には、アルコキシ、アリールオキシ、塩素および臭素などのハロゲン、ニトリル基、ヒドロキシ基およびアミノ基が挙げられる。炭化水素基の主鎖は、さらに、例えば、酸素原子および窒素原子などの一個以上のヘテロ原子によって中断されていてもよい。炭化水素基の典型的な例には、飽和または不飽和で直鎖、分岐または環式の脂肪族基および芳香族基が挙げられる。具体例としては、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル基、炭素原子数6～12のアリール基、炭素原子数7～14のアリールアルキル基およびアルキルアリール基である。

10

【0027】

式(V)で示される化合物には、特に式(VI)

20



(式中、R、yおよびxは上記と同じ意味を表す。好ましくは、上式(VI)のRは、例えばフェニルなどのアリール基である。)で示されるものが含まれる。

【0028】

式(V)および(VI)の化合物は知られており、例えば、非特許文献2に開示されている。式Vで示される化合物の例には、トリ(n-ブチル)錫ヒドريد、トリ(エチル)シリルヒドريد、ジ(トリメチルシリル)シリルメチルヒドريد、トリ(トリメチルシリル)シリルヒドريد、トリ(フェニル)シリルヒドريدが含まれる。式(V)の化合物は、また、特許文献3においても開示されている。

【0029】

30

有機化合物は、典型的にはフルオロポリマー層を提供するための組成物中に含まれる。しかし、これは必須ではなく、フルオロポリマーを接着しようとする基材、特にフルオロポリマーが接着されている基材の表面層中に有機化合物を含めることもできる。フルオロポリマー層を提供するための組成物中で用いられる有機化合物の量は広く異なってもよく、当業者は通常の実験により最適量を容易に決定することができる。典型的には、フルオロポリマーの重量を基準にして0.01重量%～5重量%、好ましくは0.1重量%～4重量%の間の量がフルオロポリマー層を調製するための組成物中に含まれる。

【0030】

フルオロポリマー層のフルオロポリマーは、部分弗素化主鎖または完全弗素化主鎖を有してもよい。特に好ましいフルオロポリマーは、少なくとも30重量%弗素化されている主鎖、好ましくは少なくとも50重量%弗素化されている主鎖、より好ましくは少なくとも65重量%弗素化されている主鎖を有するフルオロポリマーである。

40

【0031】

本発明に用いられるフルオロポリマーの例には、一種以上の非弗素化モノマーと任意に組み合わせた一種以上の弗素化モノマーのポリマーが挙げられる。弗素化モノマーの例には、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、ジクロロジフルオロエチレン、弗化ビニル、弗化ビニリデン(VDF)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などの弗素化アルキルビニルモノマー、過弗化ビニルエーテル(PVE)を含む弗化ビニルエーテル、および過弗化アリルエーテルを含む弗化アリルエーテルなどの、水素原子および/または塩素原子を有し

50

てもよい弗素化  $C_2 \sim C_8$  オレフィンが挙げられる。好ましい非弗素化モノマーには、塩化ビニル、塩化ビニリデンおよびエチレン (E) とプロピレン (P) などの  $C_2 \sim C_8$  オレフィンが挙げられる。

#### 【0032】

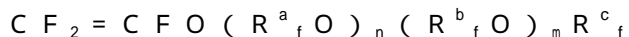
本発明に用いられるパーフルオロビニルエーテルの例には、式



(式中、 $R_f$  は、一個以上の酸素原子を含んでもよい過弗素化脂肪族基を表す。) で示されるものが挙げられる。

#### 【0033】

特に好ましい過弗化ビニルエーテルは式



(式中、 $R^{a_f}$  および  $R^{b_f}$  は、炭素原子数 1 ~ 6、特に炭素原子数 2 ~ 6 の異なる直鎖または分岐のパーフルオロアルキレン基であり、 $m$  および  $n$  は独立して 0 ~ 10 であり、 $R^{c_f}$  は炭素原子数 1 ~ 6 のパーフルオロアルキル基である。) で示される。過弗化ビニルエーテルの具体例としては、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE)、パーフルオロ (エチルビニル) エーテル (PEVE)、パーフルオロ (n-プロピルビニル) エーテル (PPVE-1)、パーフルオロ-2-プロポキシプロピルビニルエーテル (PPVE-2)、パーフルオロ-3-メトキシ-n-プロピルビニルエーテル、パーフルオロ-2-メトキシ-エチルビニルエーテルおよび  $CF_3 - (CF_2)_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF = CF_2$  が挙げられる。

#### 【0034】

適するパーフルオロアルキルビニルモノマーは、一般式  $CF_2 = CF - R^{d_f}$  または  $CH_2 = CH - R^{d_f}$  (式中、 $R^{d_f}$  は、炭素原子数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基を表す。) で示される。パーフルオロアルキルビニルモノマーの典型的な例はヘキサフルオロプロピレンである。

#### 【0035】

本発明に用いられるフルオロポリマーは、フルオロポリマーを製造するための既知の重合法のいずれによっても製造することが可能である。こうした方法には、限定がなく、水性乳化重合、懸濁重合および有機溶媒中での重合が挙げられる。

#### 【0036】

特定の実施態様によると、フルオロポリマーは、融点を殆ど示さない実質的に非晶質のポリマーである。こうしたフルオロポリマーは、典型的には非晶質フルオロポリマーを硬化させることにより得られるフルオロエラストマーを提供するために特に適する。非晶質フルオロポリマーには、例えば、弗化ビニリデンと各二重結合炭素原子上に少なくとも一個の弗素原子置換基を含む少なくとも一種の末端エチレン系不飽和フルオロモノマーのコポリマーが挙げられる。ここで前記フルオロモノマーの各炭素原子は、弗素のみおよび任意に塩素、水素、より低級のフルオロアルキル基、またはより低級のフルオロアルコキシ基で置換されている。コポリマーの具体例には、例えば、VDF-HFP、TFE-P、VDF-TFE-HFP、VDF-TFE-PVE、TFE-PVE、E-TFE-PVE のようなモノマーの組み合わせを有するコポリマー、および CTFE などの塩素含有モノマーから誘導された単位をさらに含む前述したコポリマーのいずれもが含まれる。適する非晶質コポリマーの更なる例には、CTFE-P のようなモノマーの組み合わせを有するコポリマーが含まれる。

#### 【0037】

好ましい非晶質フルオロポリマーは、VDF、TFE および / または CTFE から誘導された一般には 20 ~ 85 モル%、好ましくは 50 ~ 80 モル% の反復単位を含み、こうした VDF、TFE および / または CTFE は一種以上の他の弗素化エチレン系不飽和モノマーおよび / またはエチレンおよびプロピレンなどの一種以上の非弗素化  $C_2 \sim C_8$  オレフィンと共重合されている。弗素化エチレン系不飽和モノマーから誘導された単位が存在する時、こうした単位は、一般には 5 ~ 45 モル% の間、好ましくは 10 ~ 35 モル% の

10

20

30

40

50

間である。非弗素化モノマーが存在する時、その量は、一般には 0 ~ 50 モル%の間、好ましくは 1 ~ 30 モル%の間である。

#### 【0038】

フルオロエラストマーが望まれる実施態様において、フルオロポリマーは典型的には硬化される。フルオロポリマー層は、当業者に知られている方法のいずれによって硬化させてよく、典型的には、フルオロポリマー層を硬化させることができるように硬化組成物を含む。硬化組成物は、典型的には、フルオロポリマー鎖を互いに連結させ、それにより三次元網目構造を形成させる一種以上の成分を含む。こうした成分は、触媒、硬化剤および/または共作用剤を含んでもよい。

#### 【0039】

フルオロポリマー層を硬化させる一実施態様において、いわゆる過酸化物硬化系を用いてもよい。典型的な過酸化物硬化系において、フルオロポリマーには、過酸化物硬化反応を生じうる (participating in) ハロゲンを含む一個以上のキユアサイトが与えられ、フルオロポリマーを提供する組成物は有機過酸化物を含有する。過酸化物硬化反応を生じうるハロゲンは、典型的には臭素または沃素であり、ポリマー鎖に沿って分配され、および/またはフルオロポリマーの末端基中に含まれていてもよい。フルオロポリマー中に含まれる臭素または沃素の量は、フルオロポリマーの全重量を基準にして典型的には 0.001 ~ 5 重量%の間、好ましくは 0.01 ~ 2.5 重量%の間である。MH 官能基を有する有機化合物が存在する場合には塩素もフルオロポリマーの過酸化物硬化反応を生じうるのがさらに見出された。従って、塩素原子および/または臭素または沃素を含有するフルオロポリマーも、過酸化物硬化反応のために用いることが可能である。フルオロポリマー中の塩素の量は、0.001 重量%から 10 重量%まで異なってもよいが、典型的にはフルオロポリマーの重量を基準にして 0.01 重量% ~ 5 重量%の間である。過酸化物硬化系に用いるために特に適するポリマーは、CTFE または別の種類の塩素含有モノマーから誘導される単位を含むポリマーである。具体例としては、モノマーとして CTFE - VDF - TFE - HFP の組み合わせを有するコポリマーが挙げられる。もちろん、過酸化物硬化系に用いられる塩素含有フルオロポリマーは、臭素および/または沃素によってさらに変性させてもよい。過酸化物硬化反応に用いられるフルオロポリマーは、典型的には  $10^4 \sim 5 \times 10^5$  g / モルの分子量を有し、分子量分布は双峰分布または多峰分布のみでなく単峰分布であってもよい。

#### 【0040】

過酸化物硬化反応を生じうるハロゲンを鎖に沿って導入するために、フルオロポリマーの基モノマーの共重合は、適する弗素化キユアサイトモノマーと合わせて行われる (例えば、特許文献 4、特許文献 5 および特許文献 6 を参照されたい)。こうしたモノマーは例えば以下のものから選択することができる。

(a) 式  $Z - R_f - O - CF = CF_2$  (式中、Z は Br または I であり、 $R_f$  は、塩素および/またはエーテル酸素原子を任意に含む (パー)フルオロアルキレン  $C_1 \sim C_{12}$  である。)

を有するプロモ (パー)フルオロアルキル - パーフルオロビニルエーテルまたはヨード (パー)フルオロアルキル - パーフルオロビニルエーテル。例えば、 $BrCF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2 - O - CF = CF_2$  および  $CF_3CFBrCF_2 - O - CF = CF_2$  など。

(b) 式  $Z' - R'_f - CF = CF_2$  (式中、 $Z'$  は Br または I であり、 $R'_f$  は、塩素原子を任意に含む (パー)フルオロアルキレン  $C_1 \sim C_{12}$  である。) を有するものなどのプロモ (パー)フルオロオレフィンまたはヨード (パー)フルオロオレフィン。例えば、プロモトリフルオロエチレンおよび 4 - プロモ - パーフルオロブテン - 1 など;あるいは 1 - プロモ - 2, 2 - ジフルオロエチレンおよび 4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1 などのプロモフルオロオレフィン。

(c) 臭化ビニルおよび 4 - プロモ - 1 - ブテンなどの非弗素化プロモオレフィン。

(d) 例えば、CTFE などの塩素含有弗素化  $C_2 \sim C_8$  オレフィンなどの塩素含有弗素化

10

20

30

40

50

モノマーおよび塩化ビニルと塩化ビニリデンなどの塩素化  $C_2 \sim C_8$  オレフィンなどの非弗素化塩素含有モノマーを含む塩素含有モノマー。

#### 【0041】

キュアサイトコモノマーの代わりに、またはキュアサイトコモノマーに加えて、フルオロポリマーは、特許文献7に記載されたようにポリマー調製中に反応媒体に導入された適する連鎖移動剤から誘導されて、または適する開始剤から誘導されて、末端位置にキュアサイト成分を含むことが可能である。有用な開始剤の例には、 $X(CF_2)_nSO_2Na$  ( $n = 1 \sim 10$  であり、 $X$  は  $Br$  または  $I$  である。) または過硫酸アンモニウムおよび臭化カリウムを含む開始剤組成物が挙げられる。

#### 【0042】

連鎖移動剤の例には、式  $R_fBr_x$  (式中、 $R_f$  は任意に塩素原子を含む  $x$  価の(パー)フルオロアルキル基  $C_1 \sim C_{12}$  である一方で、 $x$  は1または2である。) を有するものが挙げられる。その例には、 $CF_2Br_2$ 、 $Br(CF_2)_2Br$ 、 $Br(CF_2)_4Br$ 、 $CF_2ClBr$  および  $CF_3CFBrCF_2Br$  などが含まれる。適する連鎖移動剤の更なる例は特許文献8で開示されている。

#### 【0043】

適する有機過酸化物は、硬化温度でラジカルを発生するものである。50より高い温度で分解するジアルキルペルオキシドまたはビス(ジアルキルペルオキシド)は特に好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素に結合された第三炭素原子を有するジターシャリーブチルペルオキシドを用いることが好ましい。この種の最も有用な過酸化物の中には、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルペルオキシ)ヘキセン-3および2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルペルオキシ)ヘキサンがある。別の過酸化物としては、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ターシャリーブチルパーベンゾエート、 $t$ -ブチルペルオキシ-ジイソプロピルベンゼン)およびジ[1,3-ジメチル-3-( $t$ -ブチルペルオキシ)-ブチル]カーボネートのような化合物から選択することができる。一般に、フルオロポリマー100部当たり約1~3部の過酸化物が用いられる。

#### 【0044】

有機過酸化物に基づく硬化組成物中に通常含まれるもう一種の成分は、有効な硬化を提供するために過酸化物と協働できるポリ不飽和化合物からなる共作用剤である。これらの共作用剤は、フルオロポリマー100部当たり0.1~10部に等しい量で、好ましくはフルオロポリマー100部当たり2~5部の間の量で添加することが可能である。有用な共作用剤の例には、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリレート、トリ(メチルアリル)イソシアヌレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、トリアリルホスファイト、 $N,N$ -ジアリルアクリルアミド、ヘキサリルホスホルアミド、 $N,N,N',N'$ -テトラアルキルテトラフタルアミド、 $N,N,N',N'$ -テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2,4,6-トリビニルメチルトリシロキサン、 $N,N'$ - $m$ -フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレートおよびトリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートが含まれる。トリアリルイソシアヌレートは特に有用である。他の有用な共作用剤には、特許文献9、特許文献10および特許文献11で開示されたビスオレフィンが含まれる。

#### 【0045】

更なる実施態様によると、フルオロポリマーの硬化は、ポリヒドロキシ化合物を用いて行ってもよく、従って、硬化組成物はポリヒドロキシ化合物を含む。フルオロポリマーを硬化させるためにポリヒドロキシ化合物を用いる利点は、フルオロポリマー中に特別なキュアサイト成分を含めることが必要でないことである。ポリヒドロキシ硬化系は、ポリヒドロキシ化合物に加えて、一般にポリヒドロキシ化合物に加えて一種以上のオルガノオニウム促進剤も含む。本発明において有用なオルガノオニウム化合物は、典型的には、有機部分または無機部分に結合された少なくとも一個のヘテロ原子、すなわち、 $N$ 、 $P$ 、 $S$ 、 $O$ などの非炭素原子を含み、オルガノオニウム化合物には、例えば、アンモニウム塩、ホス

10

20

30

40

50

ホニウム塩およびイミニウム塩が挙げられる。本発明において有用な第四オルガノオニウム化合物の一つのクラスは、広くは、相対的に正のイオンおよび相対的に負のイオンを含み、ここで燐、砒素、アンチモンまたは窒素は正イオンの中心原子を一般に含み、負イオンは有機アニオンまたは無機アニオン（例えば、ハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、ホスホン酸塩、水酸化物、アルコキシド、フェノキシド、ビスフェノキシドなど）であってもよい。

#### 【0046】

本発明において有用なオルガノオニウム化合物の多くは、技術上示されており知られている。例えば、特許文献12（ワーム（Worm））、特許文献13（グルータエート（Groottaert）ら）、特許文献14（グエンスナー（Guenthner）ら）、特許文献15（コルブ（Kolb）ら）、特許文献16を参照されたい。代表的な例には、

10

トリフェニルベンジルホスホニウムクロリド

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アンモニウムクロリド

テトラブチルアンモニウムブロミド

トリアリールスルホニウムクロリド

8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリド

ベンジルトリス（ジメチルアミノ）ホスホニウムクロリド

ベンジル（ジエチルアミノ）ジフェニルホスホニウムクロリド

20

#### 【0047】

有用なオルガノオニウム化合物のもう一つのクラスには、一個以上の弗素化アルキル側鎖基を有するものが挙げられる。一般に、最も有用な弗素化オニウム化合物は、特許文献17においてコギオ（Coggio）らによって開示されている。

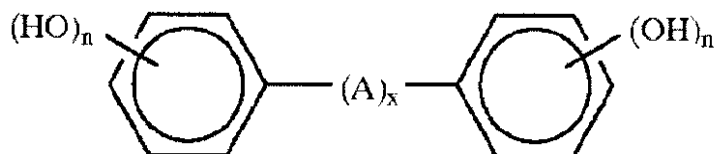
#### 【0048】

ポリヒドロキシ化合物は、遊離形態または非塩形態で、または選択されたオルガノオニウム促進剤のアニオン部分として用いてもよい。架橋剤は、特許文献18（パティソン（Pattison））および特許文献12（ワーム（Worm））で開示されたポリヒドロキシ化合物などの、フルオロエラストマーのための架橋剤または硬化剤として機能することが技術上知られているポリヒドロキシ化合物のいずれであってもよい。代表的な芳香族

30

ポリヒドロキシ化合物としては、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼンおよびテトラヒドロキシベンゼン、ナフタレンおよびアントラセン、ならびに下記の式のビスフェノールの内のいずれか一種を含む。

#### 【化10】



40

式中、Aは、炭素原子数1～13の二官能性の脂肪族基、脂環式基または芳香族基、あるいはチオ、オキシ、カルボニル、スルホニルまたはスルホニル基であり、Aは、少なくとも一個の塩素原子または弗素原子で任意に置換されている。xは0または1であり、nは1または2であり、ポリヒドロキシ化合物のどの芳香族環も塩素、弗素、臭素の少なくとも一個の原子で任意に置換されているか、またはカルボキシル基またはアシル基（例えば、-COR（Rは、HあるいはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキル、アリールまたはシクロアルキル基である。）あるいは例えば炭素原子数1～8のアルキル基で任意に置換されている。-OH基をいずれかの環中の（1位以外の）どの位置でも結合できることは上記のビスフェノール式から言うまでもないであろう。これらの化合物の二種以上のブレンドも用いられる。

#### 【0049】

50



上式のうち最も有用で一般に用いられる芳香族ポリフェノールの一種は、より一般にはビスフェノール A F として知られている 4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデニルビスフェノールである。化合物 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン (ビスフェノール S としても知られている) および 4, 4' - イソプロピリデニルビスフェノール (ビスフェノール A としても知られている) も実際に広く用いられている。

#### 【0050】

ポリヒドロキシ化合物に基づく硬化組成物はさらに酸受容体を含んでもよい。酸受容体は無機または無機と有機のブレンドであってもよい。無機受容体の例には、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が挙げられる。有機受容体には、エポキシ、ステアリン酸ナトリウムおよびシュウ酸マグネシウムが挙げられる。好ましい酸受容体は酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムである。酸受容体は、単独で、または組み合わせで用いることができ、フルオロポリマー 100 重量部当たり好ましくは約 2 ~ 25 部の範囲の量で用いられる。

10

#### 【0051】

本発明の更なる実施態様において、硬化組成物は上述したような有機過酸化物およびポリヒドロキシ系硬化系を含んでもよい。こうした硬化組成物は、過酸化物硬化反応を生じうるハロゲンを含むフルオロポリマーをこうしたハロゲンを含まないフルオロポリマーと合わせて用いることが可能である。フルオロポリマーが過酸化物硬化反応を生じうるハロゲンを有する場合、ポリヒドロキシ化合物および過酸化物を有する硬化組成物は、いわゆる二重硬化を備えることができる。硬化組成物中での有機過酸化物の使用は、例えば、シリコーン系エラストマーの場合のように過酸化物硬化系の使用によりこれも形成されるもう一種のエラストマーに接着されるフルオロエラストマー層をフルオロポリマーが形成する場合に特に有益である。

20

#### 【0052】

フルオロポリマー層を提供するフルオロポリマー組成物は、カーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤などの添加剤をさらに含有してもよく、フルオロポリマーの合成において典型的に用いられる加工助剤は、所期の使用条件のために十分な安定性を有する限り、本発明の組成物に含有させることが可能である。

#### 【0053】

フルオロポリマー組成物は、フルオロポリマー、硬化組成物およびヒドリド官能基を有する有機化合物ならびにその他の添加剤を従来のゴム加工装置内で混合することにより調製してもよい。こうした装置には、ゴム用ロール機、パンバリーミキサーなどの密閉式混合機および混合押出機が挙げられる。

30

#### 【0054】

フルオロポリマー組成物のプレミックスであって、フルオロポリマーおよび完全な組成物の他の成分の全部でなく一部を含むプレミックスを調製することがさらに可能である。こうしたプレミックスの組成は、所望の貯蔵期間にわたるプレミックスの所望の安定性に応じて決まる。例えば、プレミックスは、フルオロポリマー、ヒドリド官能基 MH を有する有機化合物および硬化組成物を得るために必要な成分の全部ではない硬化組成物の一種以上の成分を含んでもよい。例えば、硬化組成物が過酸化物を含む場合には、プレミックスから過酸化物を除き、フルオロポリマー層を調製するためのフルオロポリマー組成物を調製する時点ではじめて過酸化物を添加することが一般に望ましい。

40

#### 【0055】

本発明の更なる実施態様において、フルオロポリマー層は、熱可塑性フルオロポリマー、特に溶融加工性熱可塑性フルオロポリマーを含んでもよい。「熱可塑性フルオロポリマー」という用語は、例えばポリマーの DSC スキャンにより典型的には 100 以上の明確な融点を特定できるような少なくとも部分的に結晶質であるフルオロポリマーを意味する。「溶融加工性」という用語は、入手可能な典型的な溶融押出装置を通してフルオロポリマーを溶融物から加工できるような溶融粘度をフルオロポリマーが有することを意味する

50

。本発明の特に好ましい実施態様において、熱可塑性フルオロポリマーは塩素含有フルオロポリマーである。こうした塩素原子は、塩素含有弗素化モノマーとの共重合を通して、または上述したように連鎖移動剤および／または開始剤系を通してフルオロポリマーに導入してもよい。別法として、または追加的に、熱可塑性フルオロポリマーは、例えば上述したような臭素含有モノマーまたは沃素含有モノマーの共重合によって、またはBr原子またはI原子を導入する連鎖移動剤および／または開始剤系の使用を通して導入することもできる臭素原子および／または沃素原子を含んでもよい。本発明に用いられる熱可塑性フルオロポリマーの具体例は、CTFE-VDF、CTFE-TFE、CTFE-TFE-HFP、CTFE-TFE-HFP-VDF、CTFE-TFE-HFP-VDF-PPVE、CTFE-TFE-Eのようなモノマーの組み合わせを有するコポリマー、臭素含有E-TFEコポリマーまたは塩素含有E-TFEコポリマーおよび臭素含有TFE-HFP-VDFコポリマーまたは塩素含有TFE-HFP-VDFコポリマーである。

10

#### 【0056】

基材にフルオロポリマー層を接着させるための本発明の方法によると、フルオロポリマー組成物は基材に被着され、その後、フルオロポリマー層は、ヒドリド官能基MHを有する有機化合物の存在下で基材に対して反応する。典型的には、有機化合物はフルオロポリマー組成物中に存在し、フルオロポリマー組成物は、ゴム弾性フルオロポリマー層が望ましい場合には上述したような硬化組成物も含んでよい。好ましくは、フルオロポリマー層の効果的な接着は有機化合物がラジカル反応を生じることにより達成される。

20

#### 【0057】

従って、本発明の実施態様において、基材に対するフルオロポリマー層の反応、それによる接着は、一般にエチレン系不飽和基などのラジカル反応を生じうる一個以上の基を有する化合物の存在下でフルオロポリマーおよび基材を加熱することにより行われる。こうした基を有する化合物は、基材および／またはフルオロポリマー層中に存在してもよい。例えば、不飽和基を有する化合物は、上述した過酸化物硬化組成物の共作用剤であってもよい。また、硬化するとシリコンゴムを形成する組成物の層を基材が含む場合、この層の組成物はエチレン系不飽和基を有する化合物を典型的には含む。一般に、基材に対するフルオロポリマー層の反応は、例えばラジカル重合開始剤などのラジカル発生化合物の使用も含む。好ましくは、有機過酸化物は、特にフルオロポリマー層が硬化組成物として過酸化物硬化系を含む場合、ラジカル発生化合物として用いられる。しかし、例えばアゾ化合物などの他のラジカル発生化合物も用いることが可能である。基材に対するフルオロポリマーの接着は、基材上に提供されたフルオロポリマー層を120～200の温度で1～120分間にわたり（好ましくは140～180で3～60分間にわたり）加熱することにより行ってもよい。さらに、加熱は同時に圧力を加えつつ行ってもよい。

30

#### 【0058】

さらに、基材に対するフルオロポリマー層の反応は、フルオロポリマー層および基材に化学線、例えばUV線を照射することにより行ってもよい。例えば、光開始剤が基材および／またはフルオロポリマー層中に含まれる場合、接着はUV線の使用を通して行ってもよい。

40

#### 【0059】

フルオロポリマー層が接着されうる基材には、エラストマーを含む層を有する基材が挙げられる。適するエラストマーには、シリコンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)、ブタジエンゴム、塩素化ポリエチレンゴムおよびクロロスルホン化ポリエチレンゴム、クロロブレン、エチレンとプロピレンのコポリマー(EPM)ゴム、エチレン、プロピレンおよびジエンのターポリマー(EPDM)ゴム、エチレンオキシドおよびクロロメチルオキシラン(ECO)ゴム、エピクロルヒドリン-エチレンオキシド-アリルグリシジルエーテルターポリマー(GECO)、ポリイソブチレン、ポリイソブレン、ポリスルフィド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニルとNBRのブレンド、スチレンブタジエン(SBR)ゴム、エチレン-アクリレートコポリマーゴム、およびエチレン-酢酸ビニルゴ

50

ム、ならびにエチレン・プロピレン・ジエンターポリマー（EPDM）とポリプロピレンから誘導された熱可塑性エラストマーなどのエラストマーの非弗素タイプが挙げられる。基材のゴム弾性層に対するフルオロポリマー層の接着は、硬化するとゴム弾性層を形成する組成物を含む層上にフルオロポリマー層を提供することを含んでもよい。こうしたことは、シリコンゴムにフルオロポリマー層を接着させる場合に特に好ましい。更なる基材は、例えばフルオロ熱可塑性樹脂などのフルオロポリマーの層を含む。また更に、基材は、金属基材または例えば非弗素化ポリマーを含むプラスチック基材であることが可能である。非弗素化ポリマーの例には、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリイミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリケトン、ポリウレア、ポリアクリレートおよびポリメチルメタクリレート、またはそれらの混合物が挙げられる。非弗素化高分子基材として有用なポリアミドは、一般に市販されている。例えば、周知のナイロンの全部など、ポリアミドは多くの供給業者から入手できる。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およびナイロン12である。適するポリアミド材料の選択が多層物品に関する特定の用途の物理的要求に基づくべきであることは注意されるべきである。例えば、ナイロン6およびナイロン6, 6がナイロン11およびナイロン12よりも良好な耐熱性の特性をもたらすのに対して、ナイロン11およびナイロン12は、より良好な耐薬品性の特性をもたらす。さらに、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およびナイロン8などの他のナイロン材料は、ナイロン6とポリオレフィンのポリマーブレンドと同様に用いることが可能である。

10

20

#### 【0060】

有用なポリオレフィンポリマーには、エチレンおよびプロピレンなどのホモポリマー、ならびにこれらのモノマーと、例えば、アクリルモノマーならびに酢酸ビニルおよびより高級のアルファオレフィンなどの他のエチレン系不飽和モノマーとのコポリマーが挙げられる。こうしたポリマーおよびコポリマーは、従来のラジカル重合またはこうしたエチレン系不飽和モノマーの触媒によって調製することが可能である。ポリマーの結晶化度は異なってもよい。ポリマーは、例えば、半結晶質高密度ポリエチレンであってもよく、またはエチレンとプロピレンのゴム弾性コポリマーであってもよい。カルボキシル官能基、酸無水物官能基またはイミド官能基は、アクリル酸または無水マレイン酸などの官能性モノマーを重合または共重合することにより、あるいは例えば、グラフトによって、酸化によってまたはイオノマーの形成によって重合後にポリマーを変性することによりポリマーに導入することが可能である。例えば、酸変性エチレンアクリレートコポリマー、酸無水物変性エチレン酢酸ビニルコポリマー、酸無水物変性ポリエチレンポリマーおよび酸無水物変性ポリプロピレンポリマーが挙げられる。

30

#### 【0061】

本発明により基材に接着されたフルオロポリマー層を有する多層物品は、多層物品を製造するための既知の方法のいずれによっても製造することが可能である。例えば、多層物品の層は、薄膜状またはシート状に調製することができ、それらを、熱、圧力またはそれらの組み合わせにより積層して、接着された多層物品を形成することが可能である。あるいは、各々の層を共押出して多層物品を形成することが可能である。また、例えばクロスヘッドダイを用いる押出被覆によって、個々の層の一層以上を形成することも可能である。層を結合する上記方法（例えば、押出または積層）の熱および圧力は、層間の適切な接着力をもたらすのに十分である。しかし、層間の接着強度を強化するために、余分の熱、圧力またはそれらの両方で、得られた物品をさらに処理することが望ましい場合がある。多層物品を押出によって調製する時に余分の熱を供給する一つの方法は、押出プロセスの終わりに多層物品の冷却を遅らせることによる。あるいは、余分の熱エネルギーは、部品を単に加工するために必要であるよりも高い温度で層を積層または押出することにより多層物品に加えることが可能である。もう一つの方法として、最終多層物品を、高温で長時間にわたり保持することが可能である。例えば、最終物品は、物品の温度を上げるためのオーブンまたは加熱液体浴などの別の装置に入れることが可能である。これらの方法の組み

40

50

合わせも用いることが可能である。

【0062】

本発明によれば、フルオロポリマー層が基材に接着されている幾つかの物品を製造することができる。すなわち、一実施態様によると、物品は、普通紙複写機システムの定着機構部材を含んでもよい。こうした定着機構部材は、フルオロエラストマー定着表面層に接着されているシリコンエラストマーで覆われた金属コアを含んでもよい。本発明の有機ヒドリド化合物の使用のゆえに、フルオロエラストマーとシリコン層との間の堅固な接着は、こうした定着機構システム内で得ることが可能であり、従って、こうした定着機構システムは、中間接着剤層を必要とせずにより便利で容易な方法で製造することができる。もう一つの実施態様によると、一般に最内層としてのフルオロエラストマーの層が非弗素

10

【0063】

更なる実施態様によると、熱可塑性フルオロポリマーを含むフルオロポリマー層はエラストマーに接着してもよい。熱可塑性フルオロポリマーのこうした層は、一般には溶媒および燃料に対する効果的なバリアとなる。好ましくは、熱可塑性フルオロポリマーは、塩素、臭素および沃素から選択された一種以上のハロゲンでハロゲン化されているフルオロポリマーである。こうした熱可塑性フルオロポリマーの例は上述のとおりである。こうした熱可塑性フルオロポリマー層をエラストマーに接着させることにより、高レベルの不浸透性を有し、よって燃料システムからの燃料の漏出を最少にする、特に燃料ホースを含む燃料管理システムを得ることが可能である。熱可塑性フルオロポリマー層は、フルオロポリマーに基づくエラストマーの層、および非弗素含有ポリマーに基づくエラストマーの層に効果的に接着させることが可能である。熱可塑性フルオロポリマー層は非弗素化高分子基材に接着させてもよい。

20

【0064】

熱可塑性フルオロポリマー層をエラストマー層または他の高分子基材に接着させる場合、ヒドリド官能基MHを有する有機化合物は、熱可塑性フルオロポリマーを有するフルオロポリマー層中に、および/またはエラストマー層もしくは高分子基材中に含まれてもよい。特に、エラストマー層が非晶質フルオロポリマーに基づく場合、便宜上有機化合物をエラストマー層中に含めてもよい。

30

【0065】

燃料管理システムの幾つかの層配列が考えられ、用いられる。例えば、熱可塑性フルオロポリマー層は二層構造中の最内層または最外層として提供してもよい。あるいは、熱可塑性フルオロポリマー層が二層間に提供される多層配列を用いることが可能である。例えば、フルオロエラストマー層は最内エラストマー層として使用可能であり、最外層は非弗素型のエラストマーを含む非弗素化ポリマー層であることが可能である。こうした多層構造において、熱可塑性フルオロポリマー層はヒドリド官能基MHを有する有機化合物が存在する結果として両方の層に効果的に接着させることが可能である。好ましくは、後者の配列において、有機化合物は熱可塑性フルオロポリマー層中に含まれる。

【0066】

図1および図2は、チューブまたはホース、例えば、自動車システム中の燃料ラインまたはターボチャージャー圧縮空気ラインとして用いるために適するホースの形状の本発明による物品をさらに説明している。図1を参照すると、内層14に接着された比較的厚い外層16を含む二層物品10を示している。外層16は上述したように非弗素化ポリマー層であることが可能であり、構造一体性を有する物品10を提供するために設計されている。外層16はホースの外面18を形成する。非弗素化ポリマーはエラストマー（例えば、シリコンゴムおよびエチレンアクリルゴムなど）およびプラスチック（例えば、ポリアミド）を含むことが可能である。内層14はフルオロポリマーである。内層14はホースの内面12を形成する。内層14は化学的安定性および熱安定性をホースに付与する。内層14は外層16のためのバリア層または保護層としても機能し、外層16を溶媒、油、

40

50

または燃料から保護する。フルオロポリマーの耐溶媒性および耐浸透性のゆえに、内層 14 はシール特性を改善し、ホースの両端での漏れを防ぐ。層の一部または全部は、層の一部または全部を導電性にするための添加剤を含むことが可能である。構造一体性をさらに強化するために、繊維、メッシュ、組紐および/またはワイヤスクリーンなどの強化助剤を例えば別個の層としてまたは既存の層の一部として物品 10 に導入することが可能である。

#### 【0067】

図 2 を参照すると、より薄い内層 24 に接着されている中間層 26 に接着された比較的厚い外層 28 を含む三層物品 20 を示している。外層 28 は上述したように非弗素化ポリマー層であることが可能であり、構造一体性を有する物品 20 を提供するために設計されている。外層 28 はホースの外面 30 を形成する。非弗素化ポリマーは、ホースまたはチューブが硬いコネクタに取り付けられる際に物品のシール特性を改善できるエラストマー（例えば、ニトリルゴムおよびエピクロルヒドリンゴムなど）を含むことが可能である。内層 24 はフルオロエラストマーである。内層 24 はホースの内面 22 を形成する。内層 24 は化学的安定性および熱安定性をホースに付与する。フルオロポリマーの耐溶媒性および耐浸透性のゆえに、内層 24 はシール特性を改善し、両端での漏れを防ぐ。中間層 26 は、ホースが例えば揮発性有機溶媒を搬送する際にホースの壁を通した蒸気またはガスの透過を減らすことができるバリア層であることができる。内層 24 と中間層 26 の組み合わせは、システム内のホースおよび接続からの透過の全量を最少にする。層の一部または全部は、層の一部または全部を導電性にするための添加剤を含むことが可能である。構造一体性をさらに強化するために、繊維、メッシュ、組紐および/またはワイヤスクリーンなどの強化助剤を例えば別個の層としてまたは既存の層の一部として物品 20 へ導入することができる。

#### 【0068】

以下の実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。すべての部は特に指示がない限り重量による。

#### 【実施例】

#### 【0069】

略語

フルオロエラストマー 1：TFE / HF P / VDF ターポリマー、4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテンから誘導された僅少量の単位をさらに含む。

フルオロエラストマー 2：ビスフェノール硬化性 TFE / HF P / VDF ターポリマー。

FLS - 2650：過氧化物硬化性 TFE / HF P / VDF ターポリマー、ディネオン (Dyneon) から販売されている。

フルオロプラスチック A：「アクラー (Aclar)」(登録商標) 33C、ハネウェル (Honeywell) から販売されている CTFE と VDF のコポリマー。

フルオロプラスチック B：「アクラー (Aclar)」(登録商標) 22C、ハネウェル (Honeywell) から販売されている CTFE と VDF のコポリマー。

TFE：テトラフルオロエチレン。

VDF：弗化ビニリデン。

HF P：ヘキサフルオロプロピレン。

CTFE：クロロトリフルオロエチレン。

Ca(OH)<sub>2</sub>：水酸化カルシウム、レイン・ケミー (Rhein Chemie) から販売されている「レノフィット (Rhenofit)」CF。

カルナウバワックス (Carnauba wax)：インターナショナル・ワックス・アンド・リファイニング・カンパニー (Int. Wax & Refining Co) から販売されている「フローラ (Flora)」(商標) 202。

「トリゴノックス (Trigonox)」(商標) 101 45 B pd：アクゾ (AKZO) から販売されている有機過氧化物。

「パーカリンク (Perkalink)」(商標) 301 - 50：シリケート担持上の 5

0 % トリアリルイソシアヌレート、アクゾ (Akzo) から販売されている。

T A I C : 日本化成 (Nippon Kasei) から販売されているトリアリルイソシアヌレート。

「バロックス (Varox)」(登録商標) D B P H 5 0 : 4 5 % 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( t - ブチルペルオキシ) - ヘキサンおよび 5 % ジ - t - ブチルペルオキシド、バンダービルト (R . T . V a n d e r b i l t ) から販売されている。

C a O : 酸化カルシウム、レイン・ケミー (Rhein Chemie) から販売されている「レノフィット (Rhenofit)」F。

N - 7 4 4 : 半強化用ファーンエスカーボンブラック、デグッサ (Degussa) から販売されている。

N - 9 9 0 : カーボンブラック、キャンカーブ (Cancarb) から販売されている。

P - 0 6 6 0 : フェニルトリス (ジメチルシロキシ) シラン、ユナイテッド・ケミカル・テクノロジーズ (United Chemical Technologies) から販売されている。

「エラストシル (Elastosil)」(商標) 7 6 0 / 7 0 O H、ワッカー (Wacker) から販売されている押出グレードシリコンエラストマー。

「エラストシル (Elastosil)」(商標) 4 0 1 / 6 0 S、ワッカー (Wacker) から販売されているシリコンエラストマー。

【0070】

試験方法

以下の試験方法を用いてフルオロエラストマー化合物の硬化特性および流動学的特性を評価した。

【0071】

ロータレスレオメータに関する A S T M D 5 2 8 9 - 9 3 a に準拠して、177 で、量 8 g の未硬化配合済み混合剤を用いてムービング・ダイ・レオメータ (Moving Die Rheometer) (MDR) Model 2000E Monsanto を用いて硬化レオロジー試験を行った。プレヒートは行わず、オシレータ周波数 100 c p m および 0 . 5 ° アークを用いた。最小トルク (ML)、最大トルク (MH) および MH と ML との間の差 (デルタトルク) を示した。また、T s 2 (ML からトルク 2 単位上昇までの時間)、T c 5 0 (デルタトルクの 5 0 % だけ ML より上にトルクを高める時間) および T c 9 0 (デルタトルクの 9 0 % だけ ML より上にトルクを高める時間) のすべてを分単位で示した。

【0072】

A S T M 1 6 6 4 パート C (予備加硫特性の測定) に準拠してムーニースコーチを 1 2 1 で測定した。最小粘度 (M 分) に加えて、T 3 (スコーチまでの時間 = M 分 + 3 単位) および T 1 8 (硬化までの時間 : M 分 + 1 8 単位) を測定した。150 × 150 × 2 m m<sup>3</sup> のシートをプレスし、放置して型温度 177 で 7 分にわたり加硫し、その後、約 200 で維持された循環空気炉内でシートを 2 時間にわたり加熱することにより後硬化処理した後に物理的特性試験を得た。

【0073】

D I N 5 3 5 0 4 (S 2 ダイ) に準拠して 1 k N ロードセルを有する「インストロン (Instron)」(商標) メカニカルテスターを用いて、破断点引張強度、破断点伸びおよび 100 % 伸びでの応力を測定した。試験片の帯 (ダンベル) を後硬化シートから切り出した。すべての試験を 200 m m / 分の一定クロスヘッド変位速度で 5 回行った。報告した値は 5 回の試験の平均であった。ショア硬度 A (2 インチ)、100 % 伸びでの応力、破断点伸びおよび破断点引張強度をそれぞれメガパスカル (M P a )、% および M P a の単位で示した。

【0074】

実施例 1 ~ 3 および比較例 C 1 ~ C 3

実施例 1 ~ 3 および比較例 C 1 ~ C 3 において、表 1 に示した化合物を混合することによ

10

20

30

40

50

り、硬化性フルオロポリマー組成物を二本ロール機で製造した。ゴム工業において慣例であるようにフルオロエラストマー 100 重量部当たりの重量部 (phr) で化合物を示した。実施例 1 ~ 3 は 1 phr の P - 0660 シランを含み、比較例 C 1 ~ C 3 はシランを添加しないことを除いて、同様の方法で製造した。Monsanto MDR を用いて各混合物を 8 g のサンプルで、得られた混合物の硬化を 177 で分析した。177 かつ 6.9 MPa で 6 分間にわたりプレスすることにより、プレス硬化シートを調製した。プレス硬化シートを約 200 で 2 時間にわたり空気中で後硬化させた。物理的特性試験をプレス硬化シートおよび後硬化シートで行った。結果を表 2 に示す。

【0075】

【表 1】

硬化性フルオロエラストマー組成物の組成

化合物	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
フルオロエラストマー 1	100	100	/	/	/	/
フルオロエラストマー 2	/	/	100	100	/	/
FLS-2650	/	/	/	/	100	100
Ca(OH) <sub>2</sub>	5	5	5	5	5	5
Trigonox 101 45B pd	1	1	1	1	1	1
Perkalink 305-50	6	6	6	6	6	6
CaO	5	5	5	5	5	5
N-774	15	15	15	15	15	15
カルナウバワックス	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
ビスフェノール A F	1	1	/	/	/	/
オニウム*	1.5	1.5	/	/	/	/
P-0660	1	/	1	/	1	/

注：オニウム\*：トリブチルメトキシプロピルホスホニウムクロリド錯体

【0076】

【表 2】

10

20

30

## フルオロエラストマーの物理的特性

	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
<b>Monsanto MDR (177°C, 試験時間: 6 分)</b>						
<b>ML (インチ・ポンド)</b>	1.1	1.7	0.8	0.8	1.9	2.0
<b>MH (インチ・ポンド)</b>	6.0	4.9	15.3	11.4	12.9	11.5
<b>MH-ML (インチ・ポンド)</b>	4.9	3.2	14.5	10.6	11.0	9.5
<b>Ts2 (分)</b>	2.9	3.3	0.7	1.9	1.3	1.2
<b>Tc50 (分)</b>	3.4	2.6	1.1	3.0	2.3	1.9
<b>Tc90 (分)</b>	5.4	5.1	3.5	5.0	4.6	4.5
<b>ムーニースコーチ (@ 121°C)</b>						
<b>M 分 (インチ・ポンド)</b>	38	46			56	58
<b>T3 (分)</b>	34	>60			47	32
<b>T18 (分)</b>	>60	>60			>60	>60
<b>加硫ゴム特性(プレス硬化 7 分 @ 177°C, 後硬化 2 時間 @ 200°C)</b>						
<b>ショア A 硬度 (2 インチ)</b>			73	73	72	72
<b>弾性率 100%(Mpa)</b>			7.5	3.4	4.0	4.4
<b>引張(Mpa)</b>			18.5	14.0	13.4	11.8
<b>伸び(%)</b>			210	328	277	255
<b>ダイ C 引裂き(kN/m)</b>			21	27	22	21

表 2 の結果は、すべての場合において、物理的特性が良好なフルオロエラストマーが得られたことを示している。

## 【 0 0 7 7 】

上記フルオロエラストマーと種々のシリコンゴムとの間の接着力を評価するために、フルオロエラストマー/シリコンゴムの積層体を製造した。そこで、厚さ約 2 mm の硬化性フルオロエラストマー組成物からなるシート、およびシリコンゴムを製造するための約 5 ~ 7 mm の V M Q 組成物からなるシートを製造した。これらのシートから、約 2 . 5 × 7 c m の帯を切り出した。P T F E フィルムの細い帯を硬化性フルオロエラストマー組成物帯と V Q M 帯との間に端から約 1 . 5 c m のところに挿入した。P T F E フィルムはいずれの組成物にも接着しなかった。P T F E フィルムは接着力試験装置の各顎 ( j a w ) に挿入するための二つのタブを作るためにのみ用いた。177 で 30 分間にわたりホットプレスを用いて積層させた。合計で約 7 ~ 9 mm の厚さを有する硬化性フルオロエラストマー組成物および V M Q 化合物を積層した帯を深さ 6 mm の型内でプレスした。高温およびプレスにより、加硫および二層間の接着の形成を確実にした。室温にて 4 時間冷却した後、積層されたシートを約 1 . 27 ~ 2 . 54 c m の幅に切り出した。二層間の接着力は、「シンテック・テスター ( S i n t e c h T e s t e r ) 」 20 ( M T S システムズコーポレーション ( M T S S y s t e m s C o r p o r a t i o n ) から販売されている) を用いて A S T M D - 1876 に準拠し、50 mm / 分のクロスヘッド速度で測定した。表 3 に示した結果は少なくとも 3 個の試験片の平均値である。

## 【 0 0 7 8 】

## 【 表 3 】



## フルオロエラストマー／シリコンの積層体間の接着力

接着強度 (N/mm)	実施例 1	比較例 1	実施例 2	比較例 2	実施例 3	比較例 3
VMQ A	-	-	>5.7 (RT)	0 (IF)		
VMQ B	-	-	>4.5 (RT)	0.8 (IF)		
VMQ C	-	-	2.6 (IF/RT)	-		
VMQ D	1.1 (IF)	0 (IF)	>5.2 (RT)	0.8 (IF)		
Elastosil 401/60S					5.2 RT	5.5 RT
Elastosil 760/70 OH					5.1 RT/IF	0.7 IF

注：

- ・ I F = 界面破壊、接着強度を示す。
- ・ R T = ゴム引裂き、接着がエラストマー自体より強いことを示す。記録した値は最大値であった。
- ・ VMQ AD：ターボチャージャーホースを製造する際に典型的に用いられた異なる組成のVMQ化合物。
- ・ 「エラストシル (E l a s t o s i l)」(商標) サンプルが硬化剤を含んでいなかったの  
で、積層体を製造するために、追加の 1 . 5 p h r の「トリゴノックス (T r i g o n o  
x)」(商標) を用いた。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 9 】

表 3 の結果は、シランの存在下で製造されたフルオロエラストマーと様々な V M Q 組成物から製造されたシリコンゴムとの間の接着力の大幅な増加を示している。(「エラストシル (E l a s t o s i l)」(商標) 4 0 1 / 6 0 S を除き) 比較例が V M Q 化合物に対し良好な接着力を示さなかったのに対して、良好な接着力から非常に強い接着力(ゴム引裂き)がシランを用いて製造されたフルオロエラストマーにおいて認められた。

## 【 0 0 8 0 】

実施例 4 ~ 5 および比較例 C 4 ~ C 5

1 0 0 部の F L S - 2 6 5 0、3 0 部の N - 9 9 0、3 部の水酸化カルシウム (C . P . ホール (C . P . H a l l ) から販売されている)、2 . 5 部の「バロックス (V a r o x)」(登録商標) D B P H - 5 0、2 . 5 部の T A I C および 1 部の P - 0 6 6 0 を配合することにより二本ロール機を用いてフルオロエラストマー配合物 (c o m p o u n d) を製造した。ロール機のギャップを調節して、硬化性フルオロエラストマー組成物の厚さ約 1 . 5 m m の 1 0 c m x 1 0 c m のシートを製造した。硬化性フルオロエラストマー組成物の一枚のシートを厚さ 0 . 0 5 m m のフルオロプラスチック A の 1 0 c m x 1 0 c m のシート (実施例 4) に積層し、硬化性フルオロエラストマー組成物のもう一枚のシートを厚さ 0 . 0 3 8 m m のフルオロプラスチック B の 1 0 c m x 1 0 c m シート (実施例 5) に積層した。比較例 C 4 ~ C 5 については、P - 0 6 6 0 を添加しなかったことを除き、実施例 4 および 5 と同様にして硬化性フルオロエラストマー組成物を製造した。比較配合物をフルオロプラスチック A (比較例 C - 4) またはフルオロプラスチック B (比較例 5) に積層した。積層体は 1 7 7 で 3 分間にわたりホットプレスを用いて製造した。熱プレス下で積層体の厚さを保つために、厚さ 1 . 2 5 m m の 1 5 . 2 c m x 1 5 . 2 c m の間隙調整シート素材を用いた。サンプルをプレスから取り出し、放置して室温まで冷

却した。得られたサンプルを3本の幅25.4mmの帯に切り出した。「インストロン (Instron)」（商標）Model 11125 テスター（インストロン・コーポレーション (Instron Corp.) から販売されている）を用いて、剥離強度または密着強度をASTM D-1876に準拠してクロスヘッド速度100mm/分にて3つの帯で測定した。二層間の接着力の試験を容易にするために、厚さ0.05mmのポリエステルを挿入した。表4に示した結果は、少なくとも3個の試験片の平均値である（サンプルの中央80%のみを考慮に入れた。）。

【0081】

【表4】

フルオロエラストマーと塩素含有フルオロプラスチックとの間の接着力

10

実施例番号	塩素含有フルオロプラスチック	-SiH共作用剤 (phr)	剥離強度(N/mm)
4	フルオロプラスチックA	1	1.35 IF
5	フルオロプラスチックB	1	1.45 IF
C-4	フルオロプラスチックA	0	0.12 IF
C-5	フルオロプラスチックB	0	0.28 IF

20

【0082】

表4のデータは、-SiH共作用剤を硬化性フルオロエラストマー組成物に添加した場合、フルオロエラストマーと塩素含有フルオロプラスチックとの間の接着力が大幅に改善されたことを示している。

【図面の簡単な説明】

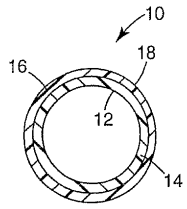
【0083】

【図1】本発明により得ることができる多層ホースまたは多層チューブの断面概略図である。

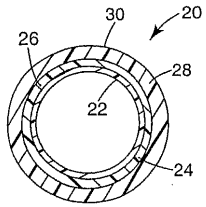
【図2】本発明により得ることができる多層ホースまたは多層チューブの断面概略図である。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
8 May 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/037621 A2

(51) International Patent Classification: B32B 27/00

(21) International Application Number: PCT/US02/34642

(22) International Filing Date: 29 October 2002 (29.10.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/336,405 31 October 2001 (31.10.2001) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AI, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CIL, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EL, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GL, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

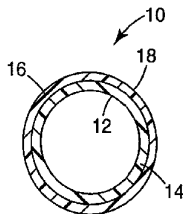
For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(72) Inventors: GOVAERTS, Ludo; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); ARREN, Dirk, H.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); FUKUSHI, Tatsuo; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); COGGIO, William, D.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); HINTZER, Klaus; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); KASPAR, Harald; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: LILLY, James V. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(54) Title: BONDING OF A FLUOROPOLYMER LAYER TO A SUBSTRATE

WO 03/037621 A2



(57) Abstract: The present invention comprises a substrate having a fluoropolymer on at least one of its surfaces wherein one of the substrates or the fluoropolymer comprises a hydride function MH where M is Si, Ge, Sn or Pb. The invention further comprises articles comprising the substrate and fluoropolymer; a method of bonding the fluoropolymer to the substrate; a fluoropolymer composition that contains the fluoropolymer, a polyhydroxy cure composition, and an organic composition comprising the hydride function MH; a premix that contains the fluoropolymer and the hydride function MH; and a fluoropolymer composition that comprises (a) a thermoplastic fluoropolymer comprising Cl, Br and/or I atoms and (b) an organic compound that comprises the hydride function MH.

WO 03/037621

PCT/US02/34642

**BONDING OF A FLUOROPOLYMER LAYER TO A SUBSTRATE****Field**

The present invention relates to an improvement in bonding of a fluoropolymer, i.e. a polymer having a fluorinated backbone, to a substrate such as for example a non-fluorinated elastomer, silicone elastomer or even another fluoropolymer such as for example a layer of a thermoplastic fluoropolymer. In particular, the present invention relates to the use of an organic compound having a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb to improve the bonding properties of a fluoropolymer.

**Background**

The beneficial properties of fluoropolymers are well known in the art and include for example, high temperature resistance, high chemical resistance including for example high resistance to solvents, fuels and corrosive chemicals, and non-flammability. Because of these beneficial properties, fluoropolymers find wide application particularly where materials are exposed to high temperature and/or chemicals.

For example, fluoropolymers are used in fuel management systems which include for example fuel tanks, fuel filler lines and fuel supply lines in cars or other motor vehicles because of their excellent resistance to fuels and because of the good barrier properties that can be achieved with fluoropolymers. Additionally, fluoropolymers, in particular fluoroelastomers, may be used in a hose connecting the compressor of a turbo engine with an intercooler. Because of the high temperature of the compressed air, non-fluorine elastomers such as ethylene acrylic based elastomers or silicone elastomers cannot be used for such a hose.

Fluoropolymers are generally more expensive than non-fluorine polymers and accordingly, materials have been developed in which the fluoropolymer is used in combination with other materials to reduce the overall cost of an article. For example, in the aforementioned hose used in turbo engines, it has been proposed to use a relatively thin layer of fluoroelastomer as an inner layer of a multilayer hose where the outerlayer of the hose is then a non-fluorine elastomer such as for example a silicone elastomer. It is required in such a multilayer hose that the fluoropolymer layer be firmly and reliably

WO 03/037621

PCT/US02/34642

bonded to the other layers of the hose. Unfortunately, bonding of fluoropolymers to other substrates is often difficult and in particular bonding to silicone elastomers has been found difficult. This is further complicated by the fact that various silicone compositions exist such that in one instance a particular fluoropolymer composition may show good bonding, yet in another instance satisfactory bonding may not be obtained. To solve this problem, tie layers have been proposed between the fluoropolymer and other materials such as a silicone elastomer, but this increases cost and makes the manufacturing more complicated.

A further application in which a multi-layer article including a fluoropolymer layer is used is in a fuser member of a plain paper copier. Such a fuser member typically has a thermally conductive silicone elastomer which is bonded to a fluoroelastomer surface layer which may also include conductive particles. Such a fuser member is disclosed in for example U.S. 5,217,837. This U.S. patent describes a multilayer fuser member in which the silicone elastomer is bonded to the fluoroelastomer with the intermediate of an adhesive layer. The manufacturing of such a fuser member is unfortunately cumbersome. A similar system is described in U.S. 6,020,038.

Further, in certain applications, it may further be desirable to bond fluoropolymers of different nature and composition to each other. For example, in a fuel supply line, it may be desirable to bond a fluoroelastomer layer to fluorothermoplastic polymer layer. Although both polymers are fluoropolymers, desired bond strength may still not be achieved.

Accordingly, it would be desirable to find a way of improving bonding of a fluoropolymer to other substrates such as for example non-fluorine elastomers, silicone rubbers and other fluoropolymers. Preferably, this solution is cost effective, convenient and reliable and can be applied to a wide variety of substrates.

#### Summary

In one embodiment, the present invention provides a material comprising a substrate having on at least one surface thereof a fluoropolymer layer comprising a fluoropolymer. The fluoropolymer layer and/or the substrate comprises an organic compound comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb. This material can

WO 03/037621

PCT/US02/34642

be formed into an article in which the fluoropolymer is firmly bonded to the substrate by reacting the fluoropolymer layer to the substrate. Accordingly, the invention further provides the article that is obtained from reacting the fluoropolymer layer to the substrate.

5 In a further aspect, the present invention provides a method of bonding a fluoropolymer to a substrate comprising reacting the fluoropolymer layer to the substrate in the presence of an organic compound having a hydride group comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb.

10 It has been found in connection with the present invention that a fluoropolymer layer can be effectively bonded to a substrate if an organic compound having a hydride function MH is present. In particular, good bonding of a fluoroelastomer layer to other elastomers, including non-fluorine type elastomers such as silicone rubbers can be obtained. Surprisingly, these good bonding properties can be obtained with a wide variety of  
15 silicone rubber compositions.

In a further aspect, the present invention relates to a particular fluoropolymer composition that can be used for bonding a fluoroelastomer layer to a substrate. This aspect of the invention provides a fluoropolymer composition that comprises:

- 20 (a) a fluoropolymer;  
(b) a cure composition comprising a polyhydroxy compound; and  
(c) an organic compound comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb.

25 In yet a still further aspect, the present invention provides a premix for providing a curable fluoropolymer composition, said premix comprising a fluoropolymer and an organic compound comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb, and said curable fluoropolymer composition being obtainable from said premix by adding thereto one or more components of a cure composition.

30 In a further aspect, a fluoropolymer composition is provided that comprises:

- (a) a thermoplastic fluoropolymer comprising chlorine, bromine and/or iodine atoms; and

WO 03/037621

PCT/US02/34642

- (b) an organic compound comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb.

**Brief description of the drawings**

5 The following figures are included by way of further illustration of some embodiments of the present invention. It will be understood that these drawings merely serve to illustrate the invention without limiting the invention in any way thereto.

Figures 1 and 2 are cross-sectional schematic representations of a multi-layer hose or tube that can be obtained with the invention.

10

**Detailed Description**

The organic compound having one or more hydride functions MH may either be a simple organic compound or a polymeric compound. By "polymeric compound" is meant that the compound comprises repeating units that are actually or conceptually derived from lower molecular weight compounds, i.e. monomers. The polymerization degree may vary widely and includes a low polymerization degree such as for example a polymerization degree of 2 to 50 repeating units as well as a large polymerization degree of more than 50. Thus, the term "polymeric compound" should be understood to include oligomeric compounds that typically have a low polymerization degree. If the organic compound is polymeric, the hydride function may be contained in the terminating group of the polymeric chain and/or in a repeating unit of the polymeric compound.

20

The organic compound having one or more MH functions is typically a non-fluorinated compound although the possibility of using an organic compound that has fluorine substituents is not excluded.

25

In one embodiment of the present invention, the organic compound is a siloxane or a silazene that comprises one or more MH functions. Typically, when the organic compound is a siloxane or a silazene, the MH functions will be -SiH functions. Preferably, the SiH function will be an -OSiH or a -NSiH whereby the hydrogen is attached to a silicon atom that is further bonded to an oxygen or nitrogen atom. The siloxane or silazene may be a simple low molecular weight organic compound or may be a

30



WO 03/037621

PCT/US02/34642

polymeric compound including for example a polysiloxane which may be linear, branched or cyclic.

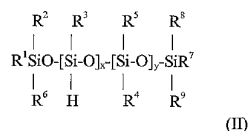
Examples of low molecular weight siloxanes include for example alkoxy silanes corresponding to the formula:



wherein each  $R^a$  independently represents an alkyl group such as for example methyl or ethyl or another lower alkyl ( $C_1$ - $C_7$  alkyl group) or an alkyl group substituted with a substituent such as for example an aryl group, an ester, an alkoxy etc., or aryl group optionally substituted such as for example with an alkyl group, an ester, an alkoxy etc.; each  $R^b$  independently represents an alkyl group, preferably a lower alkyl group and which may optionally be substituted;  $t$  and  $w$  represent an integer of at least 1 and the sum of  $s+t+w$  being 4. Examples of siloxanes according to the above formula include  $HSi(OCH_2CH_3)_3$  and  $(CH_3)_2(CH_3CH_2O)SiH$ .

In accordance with another embodiment of the present invention, the organic compound is a polysiloxane (oligomer or polymer), comprising a polysiloxy backbone. Such polymer or oligomer may be terminated by a group containing one or more SiH functions and/or may contain SiH groups distributed along the backbone. The SiH groups may form part of the backbone or they can be present in a side group attached to the backbone.

For example, the polysiloxanes for use with this invention include those that correspond to the formula:



wherein  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  each independently represents hydrogen, an alkoxy group, an alkyl optionally substituted such as for example with an aryl group, an ester, an alkoxy etc., or aryl group optionally substituted such as for example with an alkyl group, an ester, an alkoxy etc.;  $R^4$  and  $R^5$  each independently represents an alkoxy group, an alkyl or aryl group each of which may optionally be substituted,  $x$  represents a value of 0 to 150,

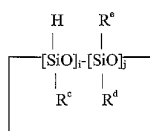
WO 03/037621

PCT/US02/34642

y represents a value of 0 to 150 and with the proviso that when x=0, at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> represents a hydrogen atom.

Specific examples of siloxanes include 1,1,3,3-tetraisopropyl disiloxane, diphenyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylsiloxy)disiloxane available from United Chem, silylhydride terminated poly(dimethylsiloxane), poly(methyl hydro siloxane) and copolymers of dimethylsiloxane and methylhydrosiloxane.

Further siloxanes that can be used may be cyclic such as those corresponding to the formula:



10 (III)

wherein R<sup>c</sup> represents hydrogen, an alkyl group or an aryl group, R<sup>d</sup> and R<sup>e</sup> each independently represents an alkyl or aryl group, i is at least 1 and the sum of i+j is at least 3. Specific examples of cyclic siloxanes according to the above formula are 1,3,5-trimethyl cyclosiloxane and 1-phenyl-3,3,5,5-tetramethyl cyclosiloxane.

15 Polysiloxanes and siloxanes having SiH groups are known in the art and can be produced according to well-known procedures such as disclosed in for example: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, V15, Silicones, pgs. 204-308, John Wiley & Sons, 1989. Siloxanes having SiH groups are also generally commercially  
20 available. Preferably, the siloxane or polysiloxane will have a molecular weight between 150g/mol and 10,000g/mol.

Suitable silazanes for use with the invention include for example disilazanes corresponding to the formula:

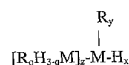
25 
$$\text{H}_n\text{Si}(\text{R}^f)_{3-n}\text{-NR}^g\text{-SiH}_m(\text{R}^h)_{3-m} \quad (\text{IV})$$

WO 03/037621

PCT/US02/34642

wherein u is 1 or 2, R<sup>f</sup> and R<sup>h</sup> each independently represents an alkyl group or an aryl group and R<sup>g</sup> represents hydrogen, an alkyl group or an aryl group. A specific example of a silazane is HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H.

- 5 In a further embodiment of the present invention, the organic compound corresponds to the formula:



(V)

- wherein R represents a hydrocarbon group optionally comprising one or more substituents and wherein the R groups may be the same or different and whereby two R groups may be  
 10 linked to each other so as to form a ring, M is selected from Si, Ge, Sn and Pb, q is a value of 1 to 3, x is a value of 1 to 3, y and z represent a value of 0 to 3 and the sum of y+z=4-x. Examples of substituents that may be present on the hydrocarbon group R include alkoxy, aryloxy, halogens such as chlorine and bromine, nitrile groups, hydroxy groups and amino groups. The backbone of the hydrocarbon group may further be  
 15 interrupted by one or more heteroatoms such as for example oxygen and nitrogen atoms. Typical examples of hydrocarbon groups include saturated or unsaturated linear, branched or cyclic aliphatic groups and aromatic groups. Specific examples are C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alkyl groups, aryl groups having 6 to 12 carbon atoms, arylalkyl and alkylaryl groups having 7 to 14 carbon atoms.

- 20 Compounds according to formula (V) include in particular those according to formula (VI):



(VI)

- wherein R, y and x have the same meaning as above. Preferably, R in the above formula  
 25 (VI) is an aryl group such as for example phenyl.

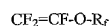
Compounds of formula (V) and (VI) are known and have been described in for example J. Am. Chem. Soc., 116 (1994), page 4521-4522. Examples of compounds according to formula V include tri(n-butyl)tin hydride, tri(ethyl)silyl hydride,

WO 03/037621

PCT/US02/34642

di(trimethylsilyl)silylmethyl hydride, tri(trimethylsilyl)silyl hydride, tri(phenyl)silyl hydride. Compounds of formula (V) have further been disclosed in EP 761 735.

- The organic compound is typically included in a composition for providing the fluoropolymer layer. However, this may not be necessary and it is also contemplated that the organic compound is included in the substrate to which the fluoropolymer is to be bonded in particular in the surface layer of the substrate to which the fluoropolymer is being bonded. The amount of organic compound used in a composition for providing the fluoropolymer layer may vary widely and the optimal amount can be readily determined by one skilled in the art through routine experimentation. Typically, an amount of 0.01% by weight to 5% by weight, preferably between 0.1% by weight and 4% by weight based on the weight of fluoropolymer is included in the composition for preparing the fluoropolymer layer.
- The fluoropolymer of the fluoropolymer layer may have a partially or fully fluorinated backbone. Particularly preferred fluoropolymers are those that have a backbone that is at least 30% by weight fluorinated, preferably at least 50% by weight fluorinated, more preferably at least 65% by weight fluorinated.
- Examples of fluoropolymers for use in this invention include polymers of one or more fluorinated monomers optionally in combination with one or more non-fluorinated monomers. Examples of fluorinated monomers include fluorinated C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> olefins that may have hydrogen and/or chlorine atoms such as tetrafluoroethylene (TFE), chlorotrifluoroethylene (CTFE), 2-chloropentafluoropropene, dichlorodifluoroethylene, vinyl fluoride, vinylidene fluoride (VDF) and fluorinated alkyl vinyl monomers such as hexafluoropropylene (HFP); fluorinated vinyl ethers, including perfluorinated vinyl ethers (PVE) and fluorinated allyl ethers including perfluorinated allyl ethers. Suitable non-fluorinated comonomers include vinyl chloride, vinylidene chloride and C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> olefins such as ethylene (E) and propylene (P).
- Examples of perfluorovinyl ethers that can be used in the invention include those that correspond to the formula:



WO 03/037621

PCT/US02/34642

wherein  $R_f$  represents a perfluorinated aliphatic group that may contain one or more oxygen atoms.

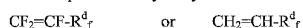
Particularly preferred perfluorinated vinyl ethers correspond to the formula:



wherein  $R^a_f$  and  $R^b_f$  are different linear or branched perfluoroalkylene groups of 1-6 carbon atoms, in particular 2 to 6 carbon atoms, m and n are independently 0-10 and  $R^c_f$  is a perfluoroalkyl group of 1-6 carbon atoms. Specific examples of perfluorinated vinyl ethers include perfluoro (methyl vinyl) ether (PMVE), perfluoro (ethyl vinyl) ether (PEVE), perfluoro (n-propyl vinyl) ether (PPVE-1), perfluoro-2-propoxypropylvinyl ether (PPVE-2), perfluoro-3-methoxy-n-propylvinyl ether, perfluoro-2-methoxy-ethylvinyl ether and

$$CF_3-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2.$$

- 15 Suitable perfluoroalkyl vinyl monomers correspond to the general formula:



wherein  $R^d_f$  represents a perfluoroalkyl group of 1 to 10, preferably 1 to 5 carbon atoms. A typical example of a perfluoroalkyl vinyl monomer is hexafluoropropylene.

- 20 The fluoropolymers for use in connection with the present invention can be made in accordance with any of the known polymerization methods for making fluoropolymers. Such methods include without limitation, aqueous emulsion polymerization, suspension polymerization and polymerization in an organic solvent.

- 25 According to a particular embodiment, the fluoropolymer is a substantially amorphous polymer that shows hardly any melting point if at all. Such fluoropolymers are particularly suitable for providing fluoroelastomers, which are typically obtained upon curing of an amorphous fluoropolymer. Amorphous fluoropolymers include for example copolymers of vinylidene fluoride and at least one terminally ethylenically-unsaturated fluoromonomer containing at least one fluorine atom substituent on each double-bonded carbon atom, each carbon atom of said fluoromonomer being substituted only with fluorine and optionally with chlorine, hydrogen, a lower fluoroalkyl radical, or a lower fluoroalkoxy radical. Specific examples of copolymers include for example copolymers
- 30

WO 03/037621

PCT/US02/34642

having a combination of monomers as follows: VDF-HFP, TFE-P, VDF-TFE-HFP, VDF-TFE-PVE, TFE-PVE, E-TFE-PVE and any of the aforementioned copolymers further including units derived from a chlorine containing monomer such as CTFE. Still further examples of suitable amorphous copolymers include copolymers having a combination of monomers as in CTFE-P.

Preferred amorphous fluoropolymers generally comprise from 20 to 85%, preferably 50 to 80% by moles of repeating units derived from VDF, TFE and/or CTFE, copolymerized with one or more other fluorinated ethylenically unsaturated monomer and/or one or more non fluorinated C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> olefins, such as ethylene and propylene. The units derived from the fluorinated ethylenically unsaturated comonomer when present is generally between 5 and 45 mole%, preferably between 10 and 35 mole%. The amount of non-fluorinated comonomer when present is generally between 0 and 50 mole%, preferably between 1 and 30 mole%.

In an embodiment where a fluoroelastomer is desired, the fluoropolymer will typically be cured. The fluoropolymer layer may be cured by any of the methods known to those skilled in the art and will typically include a cure composition such that the fluoropolymer layer can be cured. The cure composition typically includes one or more components that cause the fluoropolymer chains to link with each other thereby forming a three dimensional network. Such components may include catalysts, curing agents and/or coagents.

In one embodiment of curing the fluoropolymer layer a so called peroxide cure system may be used. In a typical peroxide cure system, the fluoropolymer is provided with one or more cure sites that comprise a halogen capable of participating in a peroxide cure reaction and the composition for providing the fluoropolymer contains an organic peroxide. The halogen capable of participating in a peroxide cure reaction is typically bromine or iodine and may be distributed along the polymer chain and/or may be contained in the end groups of the fluoropolymer. Typically, the amount of bromine or iodine contained in the fluoropolymer is between 0.001 and 5%, preferably between 0.01 and 2.5%, by weight with respect to the total weight of the fluoropolymer. It has further been found that chlorine is also capable of participating in a peroxide cure reaction of the

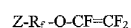
WO 03/037621

PCT/US02/34642

fluoropolymer if the organic compound having MH functions is present. Accordingly, fluoropolymers that also contain chlorine atoms and/or bromine or iodine can be used for curing in a peroxide cure reaction. The amount of chlorine in the fluoropolymer may vary from 0.001% by weight to 10% by weight but is typically between 0.01% by weight and 5% by weight based on the weight of fluoropolymer. A particularly suitable polymer for use with a peroxide cure system is a polymer that includes units that are derived from CTFE or another chlorine containing monomer. Specific examples include copolymers that have a combination of CTFE-VDF-TFE-HFP as monomers. Of course a chlorine containing fluoropolymer for use in a peroxide cure system may additionally be modified with bromine and/or iodine. The fluoropolymer for use in the peroxide cure reaction typically will have a molecular weight of  $10^4$  to  $5 \times 10^5$  g/mol and the molecular weight distribution can be monomodal as well as bimodal or multimodal.

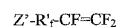
In order to introduce halogens, which are capable of participation in the peroxide cure reaction, along the chain, the copolymerization of the basic monomers of the fluoropolymer is carried out with a suitable fluorinated cure-site monomer (see for instance U.S. Pat. Nos. 4,745,165, 4,831,085, and 4,214,060). Such comonomer can be selected for instance from:

(a) bromo- or iodo- (per)fluoroalkyl-perfluorovinylethers having the formula:



wherein Z is Br or I,  $R_f$  is a (per)fluoroalkylene  $C_1-C_{12}$ , optionally containing chlorine and/or ether oxygen atoms; for example:  $BrCF_2-O-CF=CF_2$ ,  $BrCF_2CF_2-O-CF=CF_2$ ,  $BrCF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ ,  $CF_3CFBrCF_2-O-CF=CF_2$ , and the like;

(b) bromo- or iodo (per)fluoroolefins such as those having the formula:



wherein  $Z'$  is Br or I,  $R'_f$  is a (per)fluoroalkylene  $C_1-C_{12}$ , optionally containing chlorine atoms; for instance: bromotrifluoroethylene, 4-bromo-perfluorobutene-1, and the like; or

WO 03/037621

PCT/US02/34642

bromofluoroolefins such as 1-bromo-2,2-difluoroethylene and 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene-1;

(c) non-fluorinated bromo-olefins such as vinyl bromide and 4-bromo-1-butene;

(d) chlorine containing monomers including chlorine containing fluorinated monomers

5 such as for example chlorine containing fluorinated C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> olefins such as CTFE and non-fluorinated chlorine containing monomers such as chlorinated C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> olefins such as vinyl chloride and vinylidene chloride.

In replacement of or in addition to the cure site comonomer, the fluoropolymer can contain  
10 a cure site component in terminal position, deriving from a suitable chain transfer agent introduced in the reaction medium during the polymer preparation, as described in U.S. Pat. No. 4,501,869 or derived from a suitable initiator. Examples of useful initiators include X(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>2</sub>Na with n=1 to 10 (where X is Br or I) or an initiator composition comprising ammonium persulfate and potassium bromide.

15 Examples of chain transfer agents include those having the formula R<sub>f</sub>Br<sub>x</sub>, wherein R<sub>f</sub> is a x-valent (per)fluoroalkyl radical C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, optionally containing chlorine atoms, while x is 1 or 2. Examples include CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Br(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br, Br(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br, CF<sub>2</sub>ClBr, CF<sub>3</sub>CFBrCF<sub>2</sub>Br, and the like. Further examples of suitable chain transfer agents are disclosed in US 4,000,356.

20 Suitable organic peroxides are those which generate free radicals at curing temperatures. A dialkyl peroxide or a bis(dialkyl peroxide) which decomposes at a temperature above 50° C is especially preferred. In many cases it is preferred to use a di-tertiarybutyl peroxide having a tertiary carbon atom attached to peroxy oxygen. Among the most  
25 useful peroxides of this type are 2,5-dimethyl-2,5-di(tertiarybutylperoxy)hexyne-3 and 2,5-dimethyl-2,5-di(tertiarybutylperoxy)hexane. Other peroxides can be selected from such compounds as dicumyl peroxide, dibenzoyl peroxide, tertiarybutyl perbenzoate, α,α'-bis(t-butylperoxy-diisopropylbenzene), and di[1,3-dimethyl-3-(t-butylperoxy)-butyl]carbonate. Generally, about 1-3 parts of peroxide per 100 parts of fluoropolymer is  
30 used.

Another component which is usually included in a cure composition based on an organic peroxide, is a coagent composed of a polyunsaturated compound which is capable of



WO 03/037621

PCT/US02/34642

cooperating with the peroxide to provide a useful cure. These coagents can be added in an amount equal to 0.1 and 10 parts per hundred parts fluoropolymer, preferably between 2 to 5 parts per hundred parts fluoropolymer. Examples of useful coagents include triallyl cyanurate; triallyl isocyanurate; triallyl trimellitate; tri(methylallyl) isocyanurate; 5 tris(diallylamine)-s-triazine; triallyl phosphite; N,N-diallyl acrylamide; hexaallyl phosphoramidate; N,N,N',N'-tetraalkyl tetraphthalamide; N,N,N',N'- tetraallyl malonamide; trivinyl isocyanurate; 2,4,6-trivinyl methyltrisiloxane; N,N'-m-phenylenebismaleimide; diallyl-phthalate and tri(5-norbornene-2-methylene)cyanurate. Particularly useful is triallyl isocyanurate. Other useful coagents include the bis-olefins disclosed in EPA 0 661 10 304 A1, EPA 0 784 064 A1 and EPA 0 769 521 A1.

According to a further embodiment, the curing of the fluoropolymer may be effected using a polyhydroxy compound and the cure composition will thus comprise a polyhydroxy compound. The advantage of using a polyhydroxy compound for curing the 15 fluoropolymer is that it will not be necessary to include special cure site components in the fluoropolymer. In addition to the polyhydroxy compound, a polyhydroxy curing system generally also comprises one or more organo-onium accelerators in addition to the polyhydroxy compound. The organo-onium compounds useful in the present invention typically contain at least one heteroatom, i.e., a non-carbon atom such as N, P, S, O, 20 bonded to organic or inorganic moieties and include for example ammonium salts, phosphonium salts and iminium salts. One class of quaternary organo-onium compounds useful in the present invention broadly comprises relatively positive and relatively negative ions wherein a phosphorus, arsenic, antimony or nitrogen generally comprises the central atom of the positive ion, and the negative ion may be an organic or inorganic anion 25 (e.g., halide, sulfate, acetate, phosphate, phosphonate, hydroxide, alkoxide, phenoxide, bisphenoxide, etc.).

Many of the organo-onium compounds useful in this invention are described and known in the art. See, for example, U.S. Pat. Nos. 4,233,421 (Worm), 4,912,171 (Grootaert et al.), 30 5,086,123 (Guenther et al.), and 5,262,490 (Kolb et al.), US 5,929,169. Representative examples include the following individually listed compounds and mixtures thereof:

triphenylbenzyl phosphonium chloride  
tributylallyl phosphonium chloride

WO 03/037621

PCT/US02/34642

tributylbenzyl ammonium chloride

tetrabutyl ammonium bromide

triaryl sulfonium chloride

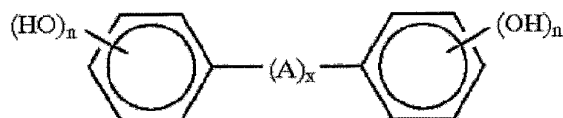
8-benzyl-1,8-diazabicyclo [5,4,0]-7-undecenium chloride

5 benzyl tris(dimethylamino) phosphonium chloride

benzyl(diethylamino)diphenylphosphonium chloride

Another class of useful organo-onium compounds include those having one or more pendent fluorinated alkyl groups. Generally, the most useful fluorinated onium compounds are disclosed by Coggio et al. in U.S. Pat. No. 5,591,804.

10 The polyhydroxy compound may be used in its free or non-salt form or as the anionic portion of a chosen organo-onium accelerator. The crosslinking agent may be any of those polyhydroxy compounds known in the art to function as a crosslinking agent or co-curable for fluoroelastomers, such as those polyhydroxy compounds disclosed in U.S. Pat. Nos. 3,876,654 (Pattison), and 4,233,421 (Worm). Representative aromatic polyhydroxy compounds include any one of the following: di-, tri-, and tetrahydroxybenzenes, naphthalenes, and anthracenes, and bisphenols of the following formula:



wherein A is a difunctional aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic radical of 1 to 13 carbon atoms, or a thio, oxy, carbonyl, sulfonyl, or sulfonyl radical, A is optionally substituted with at least one chlorine or fluorine atom, x is 0 or 1, n is 1 or 2, and any aromatic ring of the polyhydroxy compound is optionally substituted with at least one atom of chlorine, fluorine, bromine, or with a carboxyl or an acyl radical (e.g., --COR where R is H or a C1 to C8 alkyl, aryl, or cycloalkyl group) or alkyl radical with, for example, 1 to 8 carbon atoms. It will be understood from the above bisphenol formula that the --OH groups can

WO 03/037621

PCT/US02/34642

be attached in any position (other than number one) in either ring. Blends of two or more of these compounds are also used.

5 One of the most useful and commonly employed aromatic polyphenols of the above formula is 4,4'-hexafluoroisopropylidene bisphenol, known more commonly as bisphenol AF. The compounds 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfone (also known as Bisphenol S) and 4,4'-isopropylidene bisphenol (also known as bisphenol A) are also widely used in practice.

10 The cure composition based on polyhydroxy compounds may further include an acid acceptor. Acid acceptors can be inorganic or blends of inorganic and organic. Examples of inorganic acceptors include magnesium oxide, lead oxide, calcium oxide, calcium hydroxide, dibasic lead phosphite, zinc oxide, barium carbonate, strontium hydroxide, calcium carbonate, etc. Organic acceptors include epoxies, sodium stearate, and magnesium oxalate. The preferred acid acceptors are magnesium oxide and calcium  
15 hydroxide. The acid acceptors can be used singly or in combination, and preferably are used in amounts ranging from about 2 to 25 parts per 100 parts by weight of the fluoropolymer.

20 In a further embodiment of the invention, the cure composition may comprise an organic peroxide and a polyhydroxy based cure system as described above. Such cure composition can be used with a fluoropolymer that has a halogen capable of participating in a peroxide cure reaction as well as with fluoropolymers that do not contain such halogens. If the fluoropolymer has halogens capable of participating in the peroxide cure reaction, a cure composition having a polyhydroxy compound and a peroxide can provide  
25 for a so called dual cure. The use of an organic peroxide in the cure composition is particularly beneficial if the fluoropolymer is to form a fluoroelastomer layer bonded to another elastomer that is also formed with the use of a peroxide cure system such as for example in case of a silicone based elastomer.

30 The fluoropolymer composition for providing the fluoropolymer layer may contain further additives, such as carbon black, stabilizers, plasticizers, lubricants, fillers, and processing aids typically utilized in fluoropolymer compounding can be incorporated into the

WO 03/037621

PCT/US02/34642

compositions of the present invention, provided they have adequate stability for the intended service conditions.

5 The fluoropolymer compositions may be prepared by mixing a fluoropolymer, a cure composition and the organic compound having hydride function(s) and other additives in conventional rubber processing equipment. Such equipment includes rubber mills, internal mixers, such as Banbury mixers, and mixing extruders.

10 It is further possible to prepare a premix of the fluoropolymer composition whereby the premix comprises the fluoropolymer and part of other components of the full composition but not all of them. The composition of such a premix will depend on desired stability of the premix over a desired period of storage. For example, the premix may comprise the fluoropolymer, the organic compound having hydride groups MH and one or more components of a cure composition but not all of the components necessary to obtain a curable composition. For example, in case the cure composition comprises peroxide, it will generally be desired to exclude the peroxide from the premix and only add the peroxide at the time of preparing the fluoropolymer composition for preparing the fluoropolymer layer.

20 In a further embodiment of the present invention, the fluoropolymer layer may comprise a thermoplastic fluoropolymer, in particular a melt processible thermoplastic fluoropolymer. By the term "thermoplastic fluoropolymer" is meant a fluoropolymer that is at least partially crystalline such that a distinct melting point, typically 100°C or more, can be identified for example through a DSC scan of the polymer. By the term "melt processible" is meant that the fluoropolymer has a melt viscosity such that it can be processed from the melt through typical melt extrusion equipment that is available. In a particular preferred embodiment of the present invention, the thermoplastic fluoropolymer is a chlorine containing fluoropolymer. Such chlorine atoms may be introduced in the fluoropolymer through copolymerization with chlorine containing fluorinated monomers or via chain transfer agents and/or initiator systems as described above. Alternatively or additionally, the thermoplastic fluoropolymer may contain bromine and/or iodine atoms which can also be introduced by copolymerization of a bromine or iodine containing comonomer, e.g. as listed above, or through the use of chain transfer agents and/or

25  
30

WO 03/037621

PCT/US02/34642

initiator systems that introduce Br or I atoms. Specific examples of thermoplastic fluoropolymers that may be used with this invention are copolymers having the following combination of monomers: CTFE-VDF; CTFE-TFE, CTFE-TFE-HFP, CTFE-TFE-HFP-VDF; CTFE-TFE-HFP-VDF-PPVE, CTFE-TFE-E; bromine or chlorine containing E-TFE copolymers and bromine or chlorine containing TFE-HFP-VDF copolymers.

In accordance with the method of the present invention for bonding a fluoropolymer layer to a substrate, a fluoropolymer composition is applied to a substrate and the fluoropolymer layer is then reacted in the presence of the organic compound having the hydride function MH to the substrate. Typically, the organic compound will be present in the fluoropolymer composition and the fluoropolymer composition may also include a cure composition as described above if an elastomeric fluoropolymer layer is desired. Preferably, effective bonding of the fluoropolymer layer is achieved through a participation of the organic compound in a free radical reaction.

Thus, in an embodiment of the invention, reacting and thereby bonding the fluoropolymer layer to the substrate is carried out by heating the fluoropolymer layer and the substrate generally in the presence of a compound having one or more groups capable of participating in a free radical reaction, such as ethylenically unsaturated groups. The compound having such groups may be present in the substrate and/or the fluoropolymer layer. For example, a compound having unsaturated groups may be the coagent of a peroxide cure composition described above. Also, in case the substrate comprises a layer of a composition that upon curing forms a silicone rubber, the composition of this layer will typically involve compounds having ethylenically unsaturated groups. Generally, reacting the fluoropolymer layer to the substrate will also involve the use of a free radical generating compound such as for example a free radical polymerization initiator. Preferably, an organic peroxide is used as a free radical generating compound in particular if the fluoropolymer layer includes a peroxide cure system as a cure composition. However, also other free radical generating compounds can be used such as for example azo compounds. Bonding of the fluoropolymer to the substrate may be effected by heating the fluoropolymer layer provided on the substrate to a temperature of 120°C to 200°C and for 1 to 120 min (preferably 140°C to 180°C and for 3 to 60 min.). The heating may further be carried out while simultaneously applying pressure.

WO 03/037621

PCT/US02/34642

Reaction of the fluoropolymer layer to the substrate may further be carried out by exposure of the fluoropolymer layer and substrate to actinic radiation, e.g. UV radiation.

For example, if a photoinitiator is included in the substrate and/or fluoropolymer layer, bonding may be effected through the use of UV radiation.

Substrates to which the fluoropolymer layer can be bonded include substrates that have a layer comprising an elastomer. Suitable elastomers include non-fluorine type of elastomers such as silicone rubbers, acrylonitrile butadiene rubber (NBR), butadiene rubber, chlorinated and chloro-sulfonated polyethylene rubber, chloroprene, copolymers of ethylene and propylene (EPM) rubber, terpolymer of ethylene, propylene, and a diene (EPDM) rubber, ethylene oxide and chloromethyl oxirane (ECO) rubber, epichlorohydrin-ethylene oxide-allylglycidylether terpolymer (GECO), polyisobutylene, polyisoprene, polysulfide, polyurethane, blends of polyvinyl chloride and NBR, styrene butadiene (SBR) rubber, ethylene-acrylate copolymer rubber, and ethylene-vinyl acetate rubber and thermoplastic elastomers derived from ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) and a polypropylene. Bonding of the fluoropolymer layer to an elastomeric layer of a substrate may involve providing the fluoropolymer layer on a layer comprising a composition that upon curing forms the elastomeric layer. Such is particularly preferred when bonding the fluoropolymer layer to a silicone rubber. Further substrates include layers of fluoropolymers such as for example fluorothermoplastics. Still further, the substrate can be a metal substrate or a plastic substrate including for example a non-fluorinated polymer. Examples of non-fluorinated polymers include a polyamide, a polyolefin, a polyurethane, a polyester, a polyimide, a polystyrene, a polycarbonate, a polyketone, a polyurea, a polyacrylate, and a polymethylmethacrylate, or a mixture thereof. Polyamides useful as the non-fluorinated polymeric substrate are generally commercially available. For example, polyamides such as any of the well-known nylons are available from a number of sources. Particularly preferred polyamides are nylon-6, nylon-6,6, nylon-11, and nylon-12. It should be noted that the selection of a particular polyamide material should be based upon the physical requirements of the particular application for the multi-layer article. For example, nylon-6 and nylon-6,6 offer better heat resistance properties than nylon-11 and nylon-12, whereas nylon-11 and nylon-12 offer better chemical resistance properties. In addition, other nylon materials such as nylon-6,12, nylon-6,9,

WO 03/037621

PCT/US02/34642

nylon-4, nylon-4,2, nylon-4,6, nylon-7, and nylon-8 can be used, as well as a polymer blend of nylon 6 and polyolefin.

Useful polyolefin polymers include homopolymers of ethylene, propylene, and the like, as well as copolymers of these monomers with, for example, acrylic monomers and other ethylenically unsaturated monomers such as vinyl acetate and higher alpha-olefins. Such polymers and copolymers can be prepared by conventional free radical polymerization or catalysis of such ethylenically unsaturated monomers. The degree of crystallinity of the polymer can vary. The polymer may, for example, be a semi-crystalline high density polyethylene or can be an elastomeric copolymer of ethylene and propylene. Carboxyl, anhydride, or imide functionalities can be incorporated into the polymer by polymerizing or copolymerizing functional monomers such as acrylic acid or maleic anhydride, or by modifying the polymer after polymerization, e.g., by grafting, by oxidation, or by forming ionomers. Examples include acid modified ethylene acrylate copolymers, anhydride modified ethylene vinyl acetate copolymers, anhydride modified polyethylene polymers, and anhydride modified polypropylene polymers.

Multi-layer articles having a fluoropolymer layer bonded to a substrate in accordance with the invention can be produced by any of the known methods for making multi-layer articles. For example, the layers of the multi-layer article can be prepared in the form of thin films or sheets and then laminated together by application of heat, pressure, or combinations thereof to form a bonded multi-layer article. Alternatively, each of the layers can be co-extruded to form a multi-layer article. It is also possible to form one or more of the individual layers by extrusion coating, e.g., using a crosshead die. The heat and pressure of the method by which the layers are brought together (e.g. extrusion or lamination) can be sufficient to provide adequate adhesion between the layers. It may, however, be desirable to further treat the resulting article, for example, with additional heat, pressure, or both, to enhance the bond strength between the layers. One way of supplying additional heat when the multi-layer article is prepared by extrusion is by delaying the cooling of the multi-layer article at the conclusion of the extrusion process. Alternatively, additional heat energy can be added to the multi-layer article by laminating or extruding the layers at a temperature higher than necessary for merely processing the components. As another alternative, the finished multi-layer article can be held at an

WO 03/037621

PCT/US02/34642

elevated temperature for an extended period of time. For example, the finished article can be placed in a separate apparatus for elevating the temperature of the article such as an oven or heated liquid bath. Combinations of these methods can also be used.

5 Several articles in which a fluoropolymer layer is bonded to a substrate can be made according to the invention. Thus, according to one embodiment, the article may comprise a fuser member of a plain paper copier system. Such a fuser member may comprise a metal core covered with a silicone elastomer that is bonded to a fluoroelastomer fusing surface layer. Because of the use of the organic hydride compound of the invention, firm  
10 bonding between the fluoroelastomer and silicone layer can be obtained in such a fuser system which may therefore be manufactured in a more convenient and easy way without the need for intermediate adhesive layers. According to another embodiment, a hose for use in for example a turbo engine can be made in which a layer of fluoroelastomer, generally as an innermost layer, is bonded to non-fluorine rubber, in particular a silicone rubber.  
15

According to a further embodiment, a fluoropolymer layer comprising a thermoplastic fluoropolymer may be bonded to an elastomer. Such layers of thermoplastic fluoropolymer generally represent effective barriers against solvents and fuels. Preferably,  
20 the thermoplastic fluoropolymer is a fluoropolymer that is halogenated with one or more halogens selected from chlorine, bromine and iodine. Examples of such thermoplastic fluoropolymers have been described above. By bonding such a thermoplastic fluoropolymer layer to an elastomer, fuel management systems including in particular fuel hoses can be obtained that have a high level of impermeability thereby minimizing escape  
25 of fuel from a fuel system. The thermoplastic fluoropolymer layer can be effectively bonded to a layer of elastomer that is based on fluoropolymers as well as a layer of elastomer that is based on non-fluorine containing polymers. The thermoplastic fluoropolymer layer may also be bonded to a non-fluorinated polymeric substrate.

30 When bonding the thermoplastic fluoropolymer layer to an elastomer layer or other polymeric substrate, the organic compound having a hydride function MH may be included in the fluoropolymer layer having the thermoplastic fluoropolymer and/or in the elastomer layer or polymeric substrate. In particular, if the elastomer layer is based on an



WO 03/037621

PCT/US02/34642

amorphous fluoropolymer, the organic compound may conveniently be included in the elastomer layer.

Several layer arrangements of the fuel management system can be contemplated and used.

For example, the thermoplastic fluoropolymer layer may be provided as an innermost layer or outermost layer in a bilayer construction. Alternatively, a multilayer arrangement can be used in which the thermoplastic fluoropolymer layer is provided between two layers. For example, a fluoroelastomer layer can be used as an innermost elastomer layer and the outermost layer can be a non-fluorinated polymer layer including a non-fluorine type of elastomer. In such a multilayer construction, the thermoplastic fluoropolymer layer can be effectively bonded to both layers as a result of the presence of the organic compound having a hydride function MH. Preferably, in the latter arrangement, the organic compound would be contained in the thermoplastic fluoropolymer layer.

**FIG. 1** and **FIG. 2** further illustrate an article according to this invention in the form of a tube or hose, for example, a hose suitable for use as a fuel line or turbo charger compressed air line in an automobile system. Referring to **FIG. 1**, there is shown a two-layer article **10** that includes a relatively thick outer layer **16** bonded to an inner layer **14**. Outer layer **16** can be the non-fluorinated polymer layer, as described above, and is designed to provide article **10** with structural integrity. Outer layer **16** forms outer surface **18** of the hose. The non-fluorinated polymer can include an elastomer (e.g., silicone rubber, ethylene acrylic rubber, and the like) and a plastic (e.g., polyamide). Inner layer **14** is a fluoropolymer. Inner layer **14** forms inner surface **12** of the hose. Inner layer **14** imparts chemical and thermal stability to the hose. Inner layer **14** also serves as a barrier or protective layer for outer layer **16** protecting it from solvent, oil or fuel. Because of solvent and permeation resistance of fluoropolymer, inner layer **14** improves the sealing properties preventing leaking at the ends of the hose. Some or all of the layers can include an additive to render them electrically conductive. To further enhance structural integrity, reinforcing aids such as fibers, mesh, braid, and/or a wire screen can be incorporated in article **10**, e.g., as separate layers or as part of an existing layer.

Referring to **FIG. 2**, there is shown a three-layer article **20** that includes a relatively thick outer layer **28** bonded to an intermediate layer **26**, which is bonded to a thinner inner layer

WO 03/037621

PCT/US02/34642

24. Outer layer 28 can be the non-fluorinated polymer layer, as described above, and is designed to provide article 20 with structural integrity. Outer layer 28 forms outer surface 30 of the hose. The non-fluorinated polymer can include an elastomer (e.g., nitrile rubber, epichlorohydrin rubber, and the like), which can improve the sealing properties of the article when the hose or tube is attached to a rigid connector. Inner layer 24 is a fluor elastomer. Inner layer 24 forms inner surface 22 of the hose. Inner layer 24 imparts chemical and thermal stability to the hose. Because of solvent and permeation resistance of fluoropolymer, inner layer 24 improves the sealing properties preventing leaking at the ends. Intermediate layer 26 can be a barrier layer, which can decrease vapor or gas penetration through the wall of the hose when the hose is carrying, for example, a volatile organic solvent. The combination of inner layer 24 and intermediate layer 26 minimizes the total amount of permeation from the hose and connections within a system. Some or all of the layers can include an additive to render them electrically conductive. To further enhance structural integrity, reinforcing aids such as fibers, mesh, braid, and/or a wire screen can be incorporated in article 20, e.g., as separate layers or as part of an existing layer.

The invention will now be described with reference to the following examples without however the intention to limit the invention thereto. All parts are by weight unless indicated otherwise.

### EXAMPLES

#### Abbreviations

Fluoroelastomer 1 : TFE/HFP/VDF terpolymer, further containing minor amounts of units derived from 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluoro butene.

Fluoroelastomer 2 : bisphenol curable TFE/HFP/VDF terpolymer

FLS-2650 : peroxide curable TFE/HFP/VDF terpolymer, available from Dyneon

Fluoroplastic A : Aclar® 33C, a copolymer of CTFE and VDF, available from Honeywell

Fluoroplastic B : Aclar® 22C, a copolymer of CTFE and VDF, available from Honeywell

TFE : tetrafluoroethylene

VDF : vinylidene fluoride

HFP : hexafluoropropylene

CTFE : chlorotrifluoroethylene

WO 03/037621

PCT/US02/34642

- Ca(OH)<sub>2</sub> : calcium hydroxide, Rhenofit CF, available from Rhein Chemie.
- Carnauba wax : Flora™ 202, available from Int. Wax & Refining Co
- Trigonox™ 101 45B pd : organic peroxide, available from AKZO
- Perkalink™ 301-50 : triallyl-isocyanurate, 50% on silicate carrier, available from Akzo
- 5 TAIC : triallyl-isocyanurate, available from Nippon Kasei
- Varox® DBPH50 : 45% 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan and 5% di-t-butyl peroxide, available from R.T. Vanderbilt
- CaO : calcium oxide, Rhenofit F, available from Rhein Chemie
- N-774 : Semi reinforcing furnace carbon black, available from Degussa
- 10 N-990 : carbon black, available from Cancarb
- P-0660 : Phenyltris(dimethylsiloxy)silane, available from United Chemical Technologies
- Elastosil™ 760/70 OH, extrusion grade silicone elastomer, available from Wacker
- Elastosil™ 401/60 S, silicone elastomer, available from Wacker
- 15 Test methods
- Cure and rheological properties of fluoroelastomer compounds were evaluated using the following test methods:
- Cure rheology tests were run on uncured, compounded admixtures using the Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000E Monsanto at 177°C on an 8 g quantity of the admixture
- 20 in accordance with ASTM D 5289-93a for a rotorless rheometer. No preheat, an oscillator frequency of 100 cpm and a 0.5° arc were used. Minimum torque (ML), maximum torque (MH), and the difference between MH and ML (delta torque), were reported. Also reported were Ts2 (the time to a 2 unit rise in torque from ML ; Tc50 (the time to increase torque above ML by 50% of delta torque), and Tc90 (the time to increase torque above
- 25 ML by 90% of delta torque), all of which were reported in minutes.
- Mooney Scorch was measured according to ASTM 1664, Part C (Measuring pre-vulcanisation characteristics), at 121°C. The minimum viscosity (Mmin) was recorded, as well as T3 (time to scorch = Mmin + 3 units) and T18 (time to cure : Mmin + 18 units).
- Physical property testing was obtained after 150x150x2 mm<sup>3</sup> sheets were pressed and
- 30 allowed to vulcanise for 7 minutes at 177°C mold temperature, followed by post-curing

WO 03/037621

PCT/US02/34642

treatment by heating the sheets in a circulating air oven maintained at about 200°C for 2 hours.

Tensile Strength at Break, Elongation at Break and Stress at 100% Elongation were determined using an Instron™ mechanical tester with a 1kN load cell in accordance with DIN 53504 (S2 die). Test specimen strips (dumbbell) were cut from post-cured sheets. All tests were run at a constant cross head displacement rate of 200 mm/min in fivefold. The values reported were averages of the five tests. Hardness Shore A (2"), Stress at 100% Elongation, Elongation at Break, and Tensile Strength at Break were reported in units of Mega Pascals (MPa), %, and MPa respectively.

#### Examples 1 to 3 and comparative examples C-1 to C-3

In examples 1 to 3 and comparative examples C-1 to C-3, curable fluoroelastomer compositions were made on a two-roll mill by mixing compounds as given in table 1. The compounds are presented in parts by weight per hundred parts by weight of

fluoroelastomer (phr) as is custom in the rubber industry. Examples 1 to 3 contained 1 phr P-0660 silane, comparative examples C-1 to C-3 were made in the same way, but without the addition of silane. The cure of the resulting mixtures was analysed on 8 g samples of each mixture, using a Monsanto MDR at 177°C. Press cured sheets were prepared by pressing at 177°C and 6.9 Mpa for 6 min. The press-cured sheets were post-cured in air at about 200°C for 2 hrs. Physical property testing was performed on press-cured and post-cured sheets; the results are recorded in Table 2.

Table 1 Composition of curable fluoroelastomer composition

Compound	Ex 1	C-1	Ex 2	C-2	Ex 3	C-3
Fluoroelastomer-1	100	100	/	/	/	/
Fluoroelastomer-2	/	/	100	100	/	/
FLS-2650	/	/	/	/	100	100
Ca(OH) <sub>2</sub>	5	5	5	5	5	5
Trigonox 101 45B pd	1	1	1	1	1	1
Perkalink 305-50	6	6	6	6	6	6
CaO	5	5	5	5	5	5
N-774	15	15	15	15	15	15
Carnauba wax	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75

WO 03/037621

PCT/US02/34642

Bisphenol AF	1	1	/	/	/	/
Onium*	1.5	1.5	/	/	/	/
P-0660	1	/	1	/	1	/

Note : onium\* : Tributylmethoxypropyl phosphoniumchloride complex

Table 2 : physical properties of fluoroelastomers

	Ex 1	C-1	Ex 2	C-2	Ex 3	C-3
<b>Monsanto MDR (177°C, test time : 6 min)</b>						
ML (inch.pounds)	1.1	1.7	0.8	0.8	1.9	2.0
MH (inch.pounds)	6.0	4.9	15.3	11.4	12.9	11.5
MH-ML (inch.pounds)	4.9	3.2	14.5	10.6	11.0	9.5
Ts2 (min)	2.9	3.3	0.7	1.9	1.3	1.2
Tc50 (min)	3.4	2.6	1.1	3.0	2.3	1.9
Tc90 (min)	5.4	5.1	3.5	5.0	4.6	4.5
<b>Mooney Scorch (@ 121°C)</b>						
Mmin (inch.pounds)	38	46			56	58
T3 (min)	34	>60			47	32
T18 (min)	>60	>60			>60	>60
<b>Vulcanisate properties (press cured 7 min @ 177°C, post cured 2 hrs @ 200°C)</b>						
Hardness shore A (2")			73	73	72	72
Modulus 100% (Mpa)			7.5	3.4	4.0	4.4
Tensile (Mpa)			18.5	14.0	13.4	11.8
Elongation (%)			210	328	277	255
Die C tear (kN/m)			21	27	22	21

The results in table 2 indicate that the in all cases, fluoroelastomers with good physical properties were obtained.

5

In order to evaluate the adhesion between the above fluoroelastomers and various silicone rubbers, laminates of fluoroelastomer/silicone rubber were made. Therefore, sheets were made of the curable fluoroelastomer compositions of about 2 mm thickness and of VMQ compositions of about 5-7 mm for making silicone rubbers. From these sheets, strips were cut of about 2.5 x 7 cm. A narrow strip of PTFE film was inserted between the curable fluoroelastomer composition and VQM strips, at an edge for about 1.5 cm. The PTFE film did not adhere to any of the compositions, and was used only to create two tabs for

10

WO 03/037621

PCT/US02/34642

insertion into each jaw of an adhesion testing apparatus. The lamination was accomplished using a hot press at 177°C for 30 min. The superposed strips of curable fluoroelastomer composition and VMQ compounds, having a total thickness of about 7-9 mm were pressed in a mold of 6 mm in depth. The high temperature and press assured vulcanization and the formation of a bond between the two layers. After cooling to room temperature for 4 hours, the laminated sheets were cut to a width of about 1.27 to 2.54 cm. The adhesion between the two layers was measured according to ASTM D-1876, using a Sintech Tester 20 (available from MTS Systems Corporation), with a cross head speed of 50 mm/min. The results, as given in table 3 are the average values of at least three specimens.

Table 3 : adhesion between fluoroelastomer/silicone laminates

Bond strength (N/mm)	Ex 1	C-1	Ex 2	C-2	Ex 3	C-3
VMQ A	-	-	>5.7 (RT)	0 (IF)		
VMQ B	-	-	>4.5 (RT)	0.8 (IF)		
VMQ C	-	-	2.6 (IF/RT)	-		
VMQ D	1.1 (IF)	0 (IF)	>5.2 (RT)	0.8 (IF)		
Elastosil 401/60S					5.2 RT	5.5 RT
Elastosil 760/70 OH					5.1 RT/IF	0.7 IF

Notes :

- IF = interfacial failure, real indication of bond strength
- RT = rubber tear, indicated that the bond was stronger than the elastomer itself. The value recorded was max value.
- VMQ A-D : VMQ compounds of different composition typically used in making turbo charger hoses
- Since the Elastosil™ samples did not contain curatives, additional 1.5 phr Trigonox™ was used to make the laminates.

The results in table 3 indicate a significant increase in adhesion between the fluoroelastomers produced in the presence of the silane and silicone rubbers produced from a variety of VMQ compositions. Whereas the comparative examples did not show

WO 03/037621

PCT/US02/34642

good adhesion to VMQ compounds (except with Elastosil™ 401/60S), a good to very strong adhesion (rubber tear) was noticed for the fluoroelastomers produced with a silane.

Examples 4 and 5 and comparative examples C-4 and C-5

- 5 Fluoroelastomer compounds were made using a two roll mill by compounding 100 parts FLS-2650, 30 parts N-990, 3 parts calcium hydroxide (available from C.P. Hall), 2.5 parts Varox® DBPH-50, 2.5 parts TAIC and 1 part P-0660. 10 cm x 10 cm sheets of about 1.5 mm thickness of curable fluoroelastomer composition were made, adjusting the gap of the roll mill. One sheet of curable fluoroelastomer composition was laminated against a 10 cm
- 10 x 10 cm sheet of fluoroplastic A, having a thickness of 0.05 mm (example 4) and another sheet of curable fluoroelastomer composition was laminated against a 10 cm x 10 cm sheet of fluoroplastic B, having a thickness of 0.038 mm (example 5). For comparative
- 15 examples C-4 and C-5, curable fluoroelastomer compositions were made as for examples 4 and 5, except that no P-0660 was added. The comparative compounds were laminated against fluoroplastic A (comparative example C-4) or against fluoroplastic B (comparative example C-5). The laminates were made using a hot press at 177°C for 3 minutes. A 15.2 cm x 15.2 cm shim stock with 1.25 mm thickness was used to keep the thickness of the laminate under the heat press. The samples were removed from the press and allowed to
- 20 cool to room temperature. The resulting samples were cut into three 25.4 mm wide strips. Peel or adhesion strength were measured on the three strips in accordance with ASTM D-1876, using an Instron™ Model 1125 tester (available from Instron Corp.), with a cross head speed of 100 mm/min. In order to facilitate testing of the adhesion between the two layers, a 0.05 mm thick polyester was inserted. The results, as given in table 4 are the
- 25 average values of at least three specimens (only the middle 80% of the sample was taken into account).

Table 4 : adhesion between fluoroelastomers and chlorine containing fluoroplastics

Example No	Chlorine containing fluoroplastic	-SiH co-agent (phr)	Peel strength (N/mm)
4	Fluoroplastic A	1	1.35 IF
5	Fluoroplastic B	1	1.45 IF
C-4	Fluoroplastic A	0	0.12 IF
C-5	Fluoroplastic B	0	0.28 IF

WO 03/037621

PCT/US02/34642

The data in table 4 show that substantially improved adhesion between fluoroelastomers and chlorine containing fluoroplastics could be obtained if a  $\text{-SiH}$  co-agent was added to the curable fluoroelastomer composition.



WO 03/037621

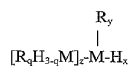
PCT/US02/34642

## CLAIMS

1. Material comprising a substrate having on at least one surface thereof a fluoropolymer layer comprising a fluoropolymer, said substrate and/or said fluoropolymer layer  
 5 comprising an organic compound comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb.

2. Material according to claim 1 wherein said organic compound is a polymeric compound and said hydride function is comprised in a terminal group and/or  
 10 comprised in a repeating unit of said polymeric compound.

3. Material according to claim 1 wherein said organic compound corresponds to the formula:



15 wherein R represents a hydrocarbon group optionally comprising one or more substituents and wherein the R groups may be the same or different and whereby two R groups may be linked to each other so as to form a ring, M is as defined in claim 1, q is a value of 1 to 3, x is a value of 1 to 3, y and z represent a value of 0 to 3 and the sum of y+z=4-x.

20

4. Material according to claim 1 wherein said organic compound is a siloxane having one or more -SiH functions.

5. Material according to claim 1 wherein said organic compound is a siloxane having one  
 25 or more -OSiH groups.

6. Material according to claim 4 wherein said siloxane corresponds to the formula:  
 $(R^a)_a(R^bO)_bSiH_w$

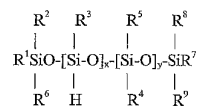
WO 03/037621

PCT/US02/34642

wherein each  $R^a$  independently represents an alkyl group or an aryl group each of which may optionally be substituted, each  $R^b$  independently represents an alkyl group which may optionally be substituted, w represents a value of 1 to 3, s and t are 0 to 3 and the sum of s+t+w is 4.

5

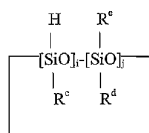
7. Material according to claim 4 wherein said siloxane is a polysiloxane corresponding to the formula:



- 10 wherein  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  each independently represents hydrogen, an alkoxy group, an alkyl group which may optionally be substituted or aryl group which may optionally be substituted,  $R^4$  and  $R^5$  each independently represents an alkoxy group, an alkyl which may optionally be substituted or aryl group which may optionally be substituted, x represents a value of 0 to 150, y represents a value of 0 to 150 and with the proviso that when x=0, at least one of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  represents a hydrogen atom.
- 15

8. A material according to claim 4 wherein said polysiloxane is a disiloxane or a cyclic polysiloxane.

- 20 9. A material according to claim 8 wherein said siloxane is a cyclic siloxane corresponding to the formula:



WO 03/037621

PCT/US02/34642

wherein  $R^c$  represents hydrogen, an alkyl group which may optionally be substituted or an aryl group which may optionally be substituted,  $R^d$  and  $R^e$  each independently represents an alkyl which may optionally be substituted or aryl group which may optionally be substituted,  $i$  is at least 1 and the sum of  $i+j$  is at least 3.

5

10. Material according to claim 1 wherein said substrate comprises a layer of an elastomer or a layer comprising a composition that upon curing forms an elastomer, and wherein said fluoropolymer layer is provided on said layer of said substrate.

10

11. Material according to claim 10 wherein said layer of said substrate comprises a silicone rubber or a composition that upon curing forms a silicone rubber.

12. Material according to claim 1 wherein said substrate comprises a layer of a thermoplastic fluoropolymer and said fluoropolymer layer is provided on said layer of said substrate.

15

13. Material according to claim 12 wherein said thermoplastic fluoropolymer layer is halogenated with a halogen selected from the group consisting of chlorine, bromine, iodine and combination thereof.

20

14. Material according to claim 1 wherein said fluoropolymer layer comprises an amorphous fluoropolymer and further comprises a cure composition such that said fluoropolymer layer can be cured to form an elastomeric fluoropolymer layer.

25

15. Material according to claim 14 wherein said cure composition comprises a polyhydroxy compound.

16. Material according to claim 14 wherein said cure composition comprises an organic peroxide.

30

WO 03/037621

PCT/US02/34642

17. Material according to claim 16 wherein said fluoropolymer comprises one or more cure site components having a halogen capable of participating in an organic peroxide cure reaction.
- 5 18. Material according to claim 17 wherein said halogen capable of participating in said peroxide cure reaction is selected from the group consisting of chlorine, bromine, iodine and combinations thereof.
- 10 19. Material according to claim 14 wherein said cure composition further comprises a compound having one or more unsaturated groups.
20. Material according to claim 1 wherein said fluoropolymer has a partially or fully fluorinated backbone.
- 15 21. Material according to claim 1 wherein said fluoropolymer is a copolymer of tetrafluoroethylene and/or vinylidene fluoride and one or more comonomers selected from the group consisting of a chlorine containing monomer, ethylene, propylene, hexafluoropropylene, fluorinated vinyl ethers and fluorinated allyl ethers.
- 20 22. Material according to claim 1 wherein said fluoropolymer is a copolymer of tetrafluoroethylene and/or vinylidene fluoride and one or more comonomers selected from the group consisting of chlorotrifluoroethylene, vinyl chloride, vinylidene chloride, ethylene, propylene, perfluorinated vinyl ethers and hexafluoropropylene.
- 25 23. Material according to claim 1 wherein said organic compound is comprised in said fluoropolymer layer in an amount of 0.01 to 5% by weight based on the weight of fluoropolymer.
- 30 24. Article comprising the reaction product obtained from a material according claim 1 by reacting said fluoropolymer to said substrate.

WO 03/037621

PCT/US02/34642

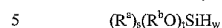
25. Article according to claim 24 wherein said article is a hose having said fluoropolymer layer as an innermost layer.
26. Method of bonding a fluoropolymer to a substrate comprising reacting the  
 5 fluoropolymer layer to said substrate in the presence of an organic compound having a hydride group comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb.
27. Method of bonding according to claim 26 wherein said fluoropolymer is reacted to  
 10 said substrate by heating said fluoropolymer layer and said substrate in the presence of a compound having one or more unsaturated groups.
28. Method according to claim 26 wherein said organic compound is a polymeric  
 15 compound and said hydride function is comprised in a terminal group and/or comprised in a repeating unit of said polymeric compound.
29. Method according to claim 26 wherein said organic compound corresponds to the formula:
- $$\begin{array}{c} R_y \\ | \\ [R_qH_{3-q}M]_z-M-H_x \end{array}$$
- 20 wherein R represents a hydrocarbon group optionally comprising one or more substituents and wherein the R groups may be the same or different and whereby two R groups may be linked to each other so as to form a ring, M is as defined in claim 26, q is a value of 1 to 3, x is a value of 1 to 3, y and z represent a value of 0 to 3 and the sum of y+z=4-x.
- 25 30. Method according to claim 26 wherein said organic compound is a siloxane having one or more -SiH functions.

WO 03/037621

PCT/US02/34642

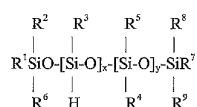
31. Method according to claim 26 wherein said organic compound is a siloxane having one or more  $-\text{OSiH}$  groups.

32. Method according to claim 31 wherein said siloxane corresponds to the formula:



wherein each  $\text{R}^a$  independently represents an alkyl group or an aryl group each of which may optionally be substituted, each  $\text{R}^b$  independently represents an alkyl group which may optionally be substituted,  $w$  represents a value of 1 to 3,  $s$  and  $t$  are 0 to 3 and the sum of  $s+t+w$  is 4.

33. Method according to claim 31 wherein said siloxane is a polysiloxane corresponding to the formula:



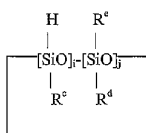
wherein  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  and  $\text{R}^9$  each independently represents hydrogen, an alkoxy group, an alkyl group which may optionally be substituted or aryl group which may optionally be substituted,  $\text{R}^4$  and  $\text{R}^5$  each independently represents an alkoxy group, an alkyl which may optionally be substituted or aryl group which may optionally be substituted,  $x$  represents a value of 0 to 150,  $y$  represents a value of 0 to 150 and with the proviso that when  $x=0$ , at least one of  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$  and  $\text{R}^9$  represents a hydrogen atom.

34. A method according to claim 31 wherein said polysiloxane is a disiloxane or a cyclic polysiloxane.

35. A method according to claim 31 wherein said siloxane is a cyclic siloxane corresponding to the formula:

WO 03/037621

PCT/US02/34642



wherein  $\text{R}^c$  represents hydrogen, an alkyl group which may optionally be substituted or an aryl group which may optionally be substituted,  $\text{R}^d$  and  $\text{R}^e$  each independently represents an alkyl which may optionally be substituted or aryl group which may optionally be substituted,  $i$  is at least 1 and the sum of  $i+j$  is at least 3.

- 5 36. Method according to any of claim 26 wherein said substrate comprises a layer having an elastomer or a composition that upon curing forms an elastomer.
- 10 37. Method according to claim 36 wherein said layer of said substrate comprises a silicone rubber or a composition that upon curing forms a silicone rubber.
- 15 38. Method according to any of claim 26 wherein said substrate comprises a layer having a thermoplastic fluoropolymer.
39. Method according to claim 38 wherein said thermoplastic fluoropolymer is halogenated with a halogen selected from the group consisting of chlorine, bromine, iodine and a combination thereof.
- 20 40. Method according to claim 26 wherein said fluoropolymer layer comprises a cure composition.
- 25 41. Method according to claim 40 wherein said cure composition comprises a polyhydroxy compound.

WO 03/037621

PCT/US02/34642

42. Method according to claim 40 wherein said cure composition comprises an organic peroxide.
43. Method according to claim 42 wherein said fluoropolymer of said fluoropolymer layer comprises one or more cure site components having a halogen capable of participating in a peroxide cure reaction.
44. Method according to claim 43 wherein said halogen is selected from the group consisting of chlorine, bromine, iodine and combinations thereof.
45. Method according to any of claim 26 wherein said fluoropolymer has a partially or fully fluorinated backbone.
46. Method according to claim 26 wherein said fluoropolymer is a copolymer of tetrafluoroethylene and/or vinylidene fluoride and one or more comonomers selected from the group consisting of a chlorine containing monomer, ethylene, propylene, hexafluoropropylene, fluorinated vinyl ethers and fluorinated allyl ethers.
47. Method according to claim 26 wherein at least part of said organic compound is comprised in said fluoropolymer layer.
48. Fluoropolymer composition comprising:
- (a) a fluoropolymer;
  - (b) a cure composition comprising a polyhydroxy compound; and
  - (c) an organic compound comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb.
49. Fluoropolymer composition according to claim 48 wherein said cure composition further comprises an onium compound.



WO 03/037621

PCT/US02/34642

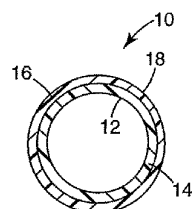
50. Fluoropolymer composition according to claim 48 wherein said cure composition further comprises an organic peroxide.
51. Premix for providing a curable fluoropolymer composition, said premix comprising a fluoropolymer and an organic compound comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb, and said curable fluoropolymer composition being obtainable from said premix by adding thereto one or more components of a cure composition.
52. Fluoropolymer composition comprising:
- (c) a thermoplastic melt processible semi-crystalline fluoropolymer comprising chlorine, bromine and/or iodine atoms; and
  - (d) an organic compound comprising a hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn and Pb.

15

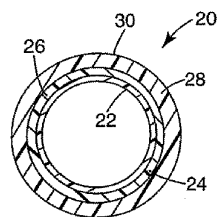
WO 03/037621

PCT/US02/34642

1/1



**Fig. 1**



**Fig. 2**

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
8 May 2003 (08.05.2003)

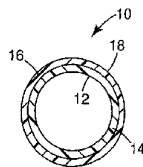
PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/037621 A3

- (51) International Patent Classification: B32B 27/28, 27/18, C08L 27/12 (74) Agents: LILLY, James V. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/34642 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CIL, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EL (utility model), FI, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GH, GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 29 October 2002 (29.10.2002) (25) Filing Language: English (26) Publication Language: English (30) Priority Data: 60/336,405 31 October 2001 (31.10.2001) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Inventors: GOVAERTS, Ludo; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); ARREN, Dirk, H.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); FUKUSHI, Tatsuo; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); COGGIO, William, D.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); HINTZER, Klaus; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); KASPAR, Harald; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- Published: — with international search report (88) Date of publication of the international search report: 4 December 2003

[Continued on next page]

(54) Title: BONDING OF A FLUOROPOLYMER LAYER TO A SUBSTRATE



(57) Abstract: The present invention comprises a substrate having a fluoropolymer on at least one of its surfaces wherein one of the substrates or the fluoropolymer comprises a hydride function MH wherein M is Si, Ge, Sn or Pb. The invention further comprises articles comprising the substrate and fluoropolymer; a method of bonding the fluoropolymer to the substrate; a fluoropolymer composition that contains the fluoropolymer, a polyhydric cure composition, and an organic composition comprising the hydride function MH; a premix that contains the fluoropolymer and the hydride function MH; and a fluoropolymer composition that comprises (a) a thermoplastic fluoropolymer comprising Cl, Br and/or I atoms and (b) an organic compound that comprises the hydride function MH.

WO 03/037621 A3

---

**WO 03/037621 A3** 

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Interns Application No PCT/US 02/34642
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B27/28 B32B27/18 C08L27/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B C08L F16L C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 146 751 A (PICKERING JERRY A ET AL) 14 November 2000 (2000-11-14)  column 2, line 35 -column 3, line 18 column 3, line 40 -column 4, line 58 examples --- -/-	1, 2, 4-11, 20-22, 24, 26-28, 30-37, 45, 46
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 April 2003	Date of mailing of the international search report 26.05.03	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3010	Authorized officer Stinchcombe, J	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Internal Application No PCT/US 02/34642
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 020 038 A (PICKERING JERRY A ET AL) 1 February 2000 (2000-02-01) cited in the application  column 2, line 28 -column 3, line 8 column 3, line 30 -column 4, line 52 examples -----	1,2, 4-11, 20-22, 24, 26-28, 30-37, 45,46
X	EP 0 761 735 A (AUSIMONT SPA) 12 March 1997 (1997-03-12)	48-51
A	page 2, line 29 - line 53 examples 1,3,4 claims 1-3 -----	52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. application No. PCT/US 02/34642
<b>Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)</b>		
This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3.	<input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
<b>Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)</b>		
This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:		
see additional sheet		
1.	<input checked="" type="checkbox"/>	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2.	<input type="checkbox"/>	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	<input type="checkbox"/>	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.	<input type="checkbox"/>	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
<b>Remark on Protest</b>		
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. <input checked="" type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.		

International Application No. PCT/US 02 /84642

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

## 1. Claims: 1-47

Material comprising substrate on at least one surface of which is a fluoropolymer layer, said substrate or said fluoropolymer layer comprising organic compound comprising hydride function MH, where M is Si, Ge, Sn or Pb.  
Corresponding method of bonding fluoropolymer to substrate.

## 2. Claims: 48-52

Fluoropolymer composition or premix comprising fluoropolymer and organic compound comprising hydride function MH, wherein M is selected from Si, Ge, Sn or Pb.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Interno      Application No	
				PCT/us 02/34642	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6146751	A	14-11-2000	US	6020038 A	01-02-2000
US 6020038	A	01-02-2000	US	6146751 A	14-11-2000
EP 0761735	A	12-03-1997	IT	MI951741 A1	04-02-1997
			AT	186316 T	15-11-1999
			AU	698418 B2	29-10-1998
			AU	6083096 A	06-02-1997
			CA	2182328 A1	05-02-1997
			DE	69604991 D1	09-12-1999
			DE	69604991 T2	04-05-2000
			EP	0761735 A1	12-03-1997
			JP	9118797 A	06-05-1997
			US	5656697 A	12-08-1997

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ゴバーツ, ルード

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 3 3 4 2 7

(72)発明者 アレン, ダーク, エイチ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 3 3 4 2 7

(72)発明者 フクシ, タツオ

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 3 3 4 2 7

(72)発明者 コッジオ, ウィリアム, ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ヒンツァー, クラウス

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 3 3 4 2 7

(72)発明者 カスパー, ハラルド

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボッ  
クス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 3H111 BA15 BA34

4F100 AA05B AK17A AK18A AK19A AK52A AK52B AL09B AN00A AN00B AT00B

BA02 CA02A DA11 GB32 GB41 JA12A JB01 JB16B JD01 JJ03

JJ07 JK06

4J002 BD121 BD141 BD151 BD161 CP042 EK008 EN137 EX006 EZ006 EZ016

FD146 FD148 FD157 GF00