



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 23 353 T2 2005.05.04**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 991 519 B1**

(51) Int Cl.⁷: **B32B 27/08**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 23 353.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/11870**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 931 221.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/000249**

(86) PCT-Anmeldetag: **08.06.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **07.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **21.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.05.2005**

(30) Unionspriorität:
884057 27.06.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Dyneon LLC, Oakdale, Minn., US

(72) Erfinder:
**PARSONAGE, E., Edward, Saint Paul, US; BLONG,
J., Thomas, Saint Paul, US**

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **VERBUNDGEGENSTÄNDE MIT EINEM FLUORPOLYMERGEMISCH**

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

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

Beschreibung

[0001] Fluorpolymere, oder fluorhaltige Polymere, sind eine wirtschaftlich wichtige Materialklasse. Zu den Fluorpolymeren gehören beispielsweise vernetzte Fluorkohlenstoff-Elastomere und halbkristalline oder glasartige Fluorkohlenstoff-Kunststoffe. Fluorkohlenstoff-Kunststoffe (oder Fluorkunststoffe) haben im Allgemeinen eine hohe Wärmestabilität und sind bei hohen Temperaturen besonders nützlich. Sie weisen auch bei sehr niedrigen Temperaturen eine extreme Zähigkeit und Flexibilität auf. Zahlreiche dieser Fluorkunststoffe sind in einer großen Vielzahl von Lösungsmitteln praktisch vollkommen unlöslich und im Allgemeinen chemisch beständig. Einige weisen extrem niedrige dielektrische Verluste und hohe Durchschlagfestigkeit auf und viele haben einmalige Eigenschaften hinsichtlich fehlender Haftfähigkeit und niedriger Reibung. Siehe beispielsweise F. W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, 3. Ausgabe, S. 398–403, John Wiley & Sons, New York (1984).

[0002] Fluorkohlenstoff-Elastomere, insbesondere die Copolymere von Vinylidenfluorid mit anderen ethylenisch ungesättigten halogenierten Monomeren, wie Hexafluorpropen, haben sich bei Hochtemperaturanwendungen, wie Abdichtungen, Dichtungen und Auskleidungen, als besonders nützlich erwiesen. Siehe beispielsweise R. A. Brullo, "Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications," Automotive Elastomer & Design, Juni 1985, "Fluoroelastomer Seal Up Automotive Future," Materials Engineering, Oktober 1988, und W. M. Grootaert et al., "Fluorocarbon Elastomers," Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Band 8, S. 990–1005 (4. Ausgabe, John Wiley & Sons, 1993).

[0003] Fluorkunststoffe, insbesondere Polychlortrifluorethylen, Polytetrafluorethylen, Copolymere von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Perfluorpropylvinylether und Poly(vinylidenfluorid), haben zahlreiche elektrische, mechanische und chemische Anwendungsmöglichkeiten. Fluorkunststoffe sind beispielsweise als Drahtbeschichtungen, elektrische Komponenten, Abdichtungen, massive und verkleidete Rohre und piezoelektrische Detektoren nützlich. Siehe beispielsweise "Organic Fluorine Compounds," Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Band 11, S. 20, 21, 32, 33, 40, 41, 50, 52, 62, 70, 71 (John Wiley & Sons, 1980).

[0004] In der Automobilindustrie führten beispielsweise zunehmende Bedenken hinsichtlich Kraftstoffverunstäuchungsstandards zu einem Bedarf an Komponenten für das Kraftstoffsystem mit verbesserten Barriereigenschaften. Dadurch wird die Permeation von Kraftstoffdämpfen durch Bestandteile eines Kraftwagens, wie Kraftstoffzufüllleitungen, Kraftstoffversorgungsleitungen, Kraftstofftanks und andere Bestandteile des Kraftstoffsystems eines Kraftwagens, gemindert. Mehrschichtige Schläuche und andere Gegenstände mit einer fluorierten Schicht wurden in solchen Bestandteilen eines Kraftwagens verwendet, um eine chemisch beständige Permeationsbarriere bereitzustellen. Mehrschichtige Gegenstände sind auch in einer Reihe anderer Industriezweige nützlich, einschließlich beispielsweise bei der Verarbeitung und/oder Handhabung von Chemikalien, in der Elektro- und der Elektronikindustrie. Solche mehrschichtigen Gegenstände können eine oder mehrere andere Schichten aufweisen, die Festigkeit, Steifigkeit oder andere mechanische Eigenschaften verleihen.

[0005] Mehrschichtige Zusammensetzungen, die eine Schicht aus fluoriertem Polymer und eine Polyamid- oder Polyolefinschicht umfassen, sind bekannt. Siehe beispielsweise US-A-4,933,090 (Krevor), in der schlauchförmige Schichtstoffgegenstände offenbart sind, die Schichten aus Fluorkohlenstoff-Elastomeren aufweisen, und WO 93/1493 (LaCourt), in der eine Laminatfolienstruktur offenbart ist, die ein Polyimid und ein Fluoropolymer enthält.

[0006] Um nützlich zu sein, sollten diese mehrschichtigen Gegenstände während der Benutzung nicht aufblättern. Anders ausgedrückt, sollte die Verbundhaftfestigkeit zwischen den Schichten des mehrschichtigen Gegenstands ausreichen, um ein Aufblättern der Schichten zu verhindern. Zur Erhöhung der Verbundfestigkeit zwischen einer ein Fluoropolymer umfassenden Schicht und einer ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer umfassenden Schicht wurde eine Vielzahl von Verfahren verwendet. So kann beispielsweise eine Schicht Klebemittel zwischen die beiden Schichten eingebracht werden. Das verwendete Klebemittel darf jedoch nicht die Leistungsfähigkeit des mehrschichtigen Gegenstandes beeinträchtigen.

[0007] Als Alternative oder als Zusatz zu Klebemitteln wurde eine Oberflächenbehandlung einer oder beider Schichten eingesetzt, um die Verbundhaftfestigkeit zwischen den Schichten zu erhöhen. So wurden beispielsweise ein Fluoropolymer umfassende Schichten mit einer geladenen gasförmigen Atmosphäre behandelt, gefolgt von dem Auftragen einer Schicht thermoplastischen Polyamids. Solche Oberflächenbehandlungen stellen zusätzliche Schritte und Kosten für das Herstellungsverfahren dar und sind auf Verfahren ohne Coextrusion beschränkt.

[0008] In einem anderen Ansatz hat sich herausgestellt, dass sich die Haftung zwischen einem im Wesentli-

chen nicht-fluorierten Polymer und einem Fluorpolymer, wobei das Fluorpolymer von Vinylidenfluorid (VDF) und wahlweise Hexafluorpropylen (HFP) abgeleitet ist, erhöht, wenn das Fluorpolymer mit einer Aminverbindung zusammengebracht wird. Ein Beispiel ist die Bereitstellung eines Fluorpolymers, das copolymerisierte Einheiten, die von Vinylidenfluorid abgeleitet sind, eine Schicht eines in der Schmelze verarbeitbaren, im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymers und ein in der Schmelze verarbeitbares aliphatisches Di- oder Polyamin mit einem Molekulargewicht von weniger als 1.000 umfasst. Unglücklicherweise sind von VDF abgeleitete Fluorpolymere relativ anfällig gegenüber chemischen Angriffen alkalischer Materialien, sodass sie für bestimmte chemische Anwendung nicht geeignet sind.

[0009] Im Gegensatz dazu sind Fluorpolymere, die von fluorierten Monomeren abgeleitet sind, die im Wesentlichen kein VDF enthalten, bekanntermaßen chemisch inerte als Fluorpolymere, die von VDF-Monomeren abgeleitet sind, und chemischen Angriffen gegenüber beständiger. Solche Fluorpolymere sind demgemäß ideal für den Einsatz in Verbundanwendungen (z. B. Gegenstände mit mehreren Schichten), in denen eine beständigere Barrierschicht erwünscht ist, wie bei Schlauchanwendungen für Kraftwagen. Solche Gegenstände vereinen die chemische Beständigkeit des Fluorpolymers mit den Struktureigenschaften eines im Allgemeinen dickeren und billigeren Kohlenwasserstoffmaterials. Zu Beispielen für derartige im Wesentlichen nicht von VDF abgeleitete Fluorpolymere gehören Fluorpolymere, die von Monomeren von Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Chlortrifluorethylen (CTFE) und optionalen nicht-fluorierten Monomeren abgeleitet sind. Aufgrund der von diesen Fluorpolymeren vermittelten chemischen Beständigkeit sind solche Verbundgegenstände als Kraftstoffleitungen für Kraftwagen, Kraftstoffbehälter, andere Bestandteile von Automobilsystemen sowie als Auskleidung, Schlauchmaterial und Behälter bei der Verarbeitung von Chemikalien und bei jeder anderen Anwendung, bei der chemisch beständige Barrieren erwünscht sind, nützlich.

[0010] Aufgrund der verbesserten chemischen Beständigkeit dieser im Wesentlichen nicht von VDF abgeleiteten Fluorpolymere ist jedoch auch die Wahrscheinlichkeit von die Haftung fördernden Reaktionen mit Aminen geringer. Zwar kann ein bestimmtes Ausmaß an Haftung erzielt werden, wenn ein im Wesentlichen VDF-freies Fluorpolymer mit einem Amin zusammengebracht wird, zahlreiche Anwendungen profitieren jedoch von einer höheren Haftung an einem Fluorpolymer, das eine chemisch beständige Barriere bereitstellt, oder verlangen diese sogar. Somit ist die Ausbildung eines nützlichen Verbundgegenstands aufgrund der schlechten Haftung zwischen dem VDF-freien Fluorpolymer und einem Kohlenwasserstoffmaterial erschwert.

[0011] WO-A-96 05965 offenbart ein Verfahren zur Erhöhung der Haftung einer ersten, Fluorpolymer umfassenden Schicht an einer zweiten, ein in der Schmelze verarbeitbares im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer umfassenden Schicht. WO-A-96 12617 offenbart ein Verfahren zur Erhöhung der Haftung einer ersten, einen Fluorkunststoff umfassenden Schicht an einer zweiten, ein durch Peroxid härtbares Kohlenwasserstoff-Elastomer umfassenden Schicht.

[0012] Es besteht weiterhin ein Bedarf nach einem Verbundgegenstand, der eine ein im Wesentlichen vinylidenfluoridfreies Polymer umfassende Barriere aufweist, das gut an einem im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymersubstrat haftet.

[0013] Erfindungsgemäß stellt eine Ausführungsform einen Verbundgegenstand nach Anspruch 1 dar, umfassend (a) eine Gemischkomponente mit einer ersten und einer zweiten Oberfläche und (b) eine im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente, welche auf der ersten Oberfläche der Gemischkomponente haftet. Die nicht-fluorierte Polymerkomponente (b) weist eine oder mehrere anhängige primäre oder sekundäre Amingruppen auf und stellt eine freiliegende Oberfläche bereit. Die Gemischkomponente (a) umfasst (i) 5 bis 75 Gew.-% eines Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymers und (ii) 95 bis 25 Gew.-% eines ersten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymers. Der Begriff "Gemisch", wie vorliegend verwendet, bedeutet, dass die Polymere miteinander vermischt sind. Diese Polymere können mittels jedes herkömmlichen Verfahrens, einschließlich Mischen in der Lösung, in der Schmelze oder in Dispersion, gemischt werden.

[0014] Es hat sich herausgestellt, dass diese erfindungsgemäße Ausführungsform die Haftung zwischen einer VDF-freien Fluorpolymerkomponente und der im Wesentlichen aus nicht-fluoriertem Polymer bestehenden Komponente verbessert.

[0015] In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält ein Verbundgegenstand eine zweite, im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente, welche auf der freiliegenden Oberfläche der ersten, im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymerkomponente haftet.

[0016] In jeder der beiden vorstehenden Ausführungsformen kann der Verbundgegenstand des Weiteren

eine Komponente, umfassend ein zweites, im Wesentlichen VDF-freies Fluorpolymer, welches an die zweite Oberfläche der Gemischkomponente gebunden ist, enthalten.

[0017] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform enthält ein mehrschichtiger Verbundgegenstand nach Anspruch 22 in der Reihenfolge eine erste Schicht aus einem im Wesentlichen VDF-freien Fluorpolymer, eine zweite Schicht aus einem Gemisch aus einem Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymer und einem im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymer, eine dritte Schicht, umfassend ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer mit anhängigen Amingruppen, und eine vierte Schicht, umfassend ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer.

[0018] Eine andere erfindungsgemäße Ausführungsform umfasst ein Verfahren zum Anhaften einer fluorierten Komponente an eine im Wesentlichen nicht-fluorierte Komponente nach Anspruch 20. Das Verfahren umfasst die Schritte Bereitstellen (A) des nicht-fluorierten Polymers, (B) eines Gemischs aus (i) einem VDF enthaltenden Fluorpolymer und (ii) einem ersten, im Wesentlichen VDF-freien Fluorpolymer und (C) eines im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymers, das eine oder mehrere anhängige primäre oder sekundäre Amingruppen aufweist und sequentiell oder gleichzeitig

- Anhaften der Gemischkomponente (B) an der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C) und
- Anhaften der nicht-fluorierten Polymerkomponente (A) an der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C).

[0019] Mit diesem Verfahren werden durch das Einbeziehen einer Fluorpolymer-Gemischkomponente Verbundgegenstände (z. B. mehrschichtige Gegenstände) mit verbesserter Verbundhaftfestigkeit zwischen einer fluorierten Komponente und einer im Wesentlichen nicht-fluorierten Komponente bereitgestellt. Bei dem erfindungsgemäßen Verbundgegenstand kann es sich um einen geformten Gegenstand, wie ein Flächengebilde oder eine Folie, einen Schlauch, ein Rohr, eine Drahtbeschichtung, einen Kabelmantel und einen Behälter, handeln. Die Erfindung stellt Verbundgegenstände bereit, die zur Verwendung in Kraftwagen, beispielsweise als Kraftstoffleitungsschläuche, bei der Handhabung und Verarbeitung von Chemikalien, für Draht- und Kabelanwendungen, Flächengebilde oder Folien, blasgeformte und extrudierte Gegenständen, wie Flaschen, Rohre usw., geeignet sind. Diese erfindungsgemäßen Gegenstände eignen sich insbesondere in solchen Fällen, in denen chemische Beständigkeit und Barriereigenschaften wichtig sind.

[0020] [Fig. 1–Fig. 5](#) sind Querschnittsansichten verschiedener Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verbundgegenstands.

[0021] [Fig. 6](#) zeigt einen Querschnitt durch eine Schichtstruktur, die zum Prüfen der Haftung eines erfindungsgemäßen Verbundgegenstands verwendet wird.

[0022] Mit den Figuren ist keine Beschränkung der vorliegenden Erfindung beabsichtigt. Folglich ist es selbstverständlich, dass die jeweiligen Strukturen ausschließlich beispielhaft sind. In diesen einigen Ansichten beziehen sich ähnliche Bezugsziffern auf identische Elemente.

[0023] In den verschiedenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen werden fluorierte Polymere (auch Fluorpolymere genannt) verwendet. Zu den erfindungsgemäß verwendeten Fluorpolymeren gehören Vinylidenfluorid enthaltende Fluorpolymere und im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymere. Darüber hinaus gehören sowohl Fluorkunststoffe (auch als Fluorthermoplaste bekannt) und Fluorelastomere zu den erfindungsgemäß verwendeten Fluorpolymeren.

[0024] Fluorkunststoffe unterscheiden sich von Fluorelastomeren oder Fluorgummis durch ihre Eigenschaften. Fluorkunststoffmaterialien lassen sich in der Schmelze verarbeiten und haben entweder einen Schmelzpunkt und sind halbkristallin oder haben eine Glasübergangstemperatur oberhalb der Umgebungstemperatur. Im Gegensatz dazu sind Fluorelastomere oder Fluorgummis im Allgemeinen amorph und weisen in der Regel keinen Schmelzpunkt auf. Zwar sind einige Fluorelastomere in der Schmelze verarbeitbar, zur Fertigstellung von Fluorelastomer-Gegenständen wird jedoch üblicherweise ein Aushärteschritt verwendet. Der Aushärteschritt ergibt im Allgemeinen ein Material mit wesentlich herabgesetzter Verarbeitbarkeit in der Schmelze. Die Begriffe Fluorelastomer und Fluorgummi sind im Allgemeinen synonym verwendbar. Definitionen von Elastomer und Gummi, siehe beispielsweise American Society for Testing and Materials (ASTM) D 1566.

Vinylidenfluorid enthaltende Fluorpolymere

[0025] Der Begriff "Vinylidenfluorid enthaltende Fluorpolymere", wie vorliegend verwendet, schließt Fluorpo-

ymere ein, die von Vinylidenfluorid ("VF2" oder "VDF") abgeleitet sind, sowie Fluorpolymere, die von anderen Monomeren abgeleitet sind, die im polymerisierten Zustand Monomersequenzen bilden, die ähnlich denen von polymerisiertem Vinylidenfluorid sind. Im Allgemeinen dehydrofluorieren diese Fluorpolymere schnell in Gegenwart einer Base. Folglich lassen sich solche Fluorpolymere relativ einfach mit Aminkomponenten umsetzen. Diese Reaktionen können zu einer besseren Haftung führen. Zu den anderen derartigen Monomeren gehören ethylenisch ungesättigte Monomere, die, wenn in Fluorpolymere eingebunden, eine ähnliche (bis zu identische) polymere Mikrostruktur wie polymerisiertes VDF erzeugen können. Diese ähnlich ausgebildeten Polymere neigen ebenfalls zur Dehydrofluorierung mit anschließender, die Haftung fördernder Reaktion mit einem Amin. Im Allgemeinen erzeugt die Mikrostruktur eines kohlenstoffgebundenen Wasserstoffs zwischen kohlenstoffgebundenen Fluoratomen eine aminreaktive Stelle. Die Reaktivität eines kohlenstoffgebundenen Wasserstoffs wird weiter erhöht, wenn sich sein Kohlenstoffatom neben einem oder gebunden an ein Kohlenstoffatom befindet, das eine kohlenstoffgebundene CF₃-Gruppe (von beispielsweise HFP oder 2-Hydropentafluorpropylen) oder eine andere Elektronen abziehende Gruppe besitzt. Zu Monomeren, die sich zur Ausbildung solcher reaktiven Stellen mit kohlenstoffgebundenem Wasserstoff eignen, gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, VDF, 1-Hydropentafluorpropen, 2-Hydropentafluorpropen und Trifluorethylen.

[0026] Diese VDF enthaltenden Fluorpolymere neigen vorzugsweise leicht zur Dehydrofluorierung und neigen ebenfalls zu einer die Haftung fördernden Reaktion mit einem Amin. Die Stellen mit kohlenstoffgebundenem Wasserstoff, die durch die Copolymerisation dieser Monomere, einschließlich VDF, entstanden sind, können (vor der Bildung des Gemisches) prädehydrofluoriert werden, um in der Hauptkette des Fluorpolymers Doppelbindungen zu bilden. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass die vorher stattfindende Bildung dieser Doppelbindungen die Haftung fördernde Aminreaktion beschleunigen kann. Die Dehydrofluorierungsreaktion kann auch in situ durchgeführt werden, beispielsweise während der Verarbeitung. Diese In-situ-Dehydrofluorierungsreaktion kann durch die Verwendung eines entsprechenden Katalysators, vorzugsweise der nachstehend besprochenen Art, unterstützt werden. Derartige VDF enthaltende Fluorpolymere umfassen wenigstens 3 Gew.-% copolymerisierte Einheiten, die von VDF oder anderen Monomeren mit ähnlicher Reaktivität nach der Polymerisation abgeleitet sind. Diese VDF enthaltenden Fluorpolymere können Homopolymere oder Copolymere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren sein. Besonders bevorzugt wird das VDF enthaltende Fluorpolymer aus (i) einem fluorhaltigen Monomer, ausgewählt aus Vinylidenfluorid, Trifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen, 2-Hydropentafluorpropylen, Mischungen davon, und wahlweise (iii) wenigstens einem damit copolymerisierbaren Monomer gebildet. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das VDF enthaltende Fluorpolymer ein Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Polymer.

[0027] Derartige VDF enthaltende Fluorpolymere (Homopolymere, Copolymere, Terpolymere usw.) können auf wohlbekannte herkömmliche Weise, beispielsweise durch Polymerisation von VDF mit freien Radikalen mit oder ohne weitere ethylenisch ungesättigte Monomere, hergestellt werden. Die Herstellung wässriger Kolloiddispersionen solcher Polymere und Copolymere ist beispielsweise in US-A-4,335,238 (Moore et al.) beschrieben. Herkömmliche Verfahren zur Herstellung solcher aminreaktiver Fluorpolymere können die Copolymerisation fluorierter Olefine in wässrigen Kolloiddispersionen umfassen, die in Gegenwart von wasserlöslichen Initiatoren durchgeführt wird, welche freie Radikale erzeugen, wie beispielsweise Ammonium- oder Alkalimetallpersulfate oder Alkalimetallpermanganate, und in Gegenwart von Emulgatoren, wie insbesondere den Ammonium- oder Alkalimetallsalzen der Perfluorooctansäure.

[0028] Diese erfindungsgemäß nützlichen, VDF enthaltenden Fluorpolymere können wahlweise weitere nützliche fluorhaltige Monomere umfassen, wie Hexafluorpropen (HFP), Tetrafluorethylen (TFE), Chlortrifluorethylen (CTFE), 2-Chlorpentafluorpropen, einen fluorierten Vinylether, einschließlich Perfluoralkylvinylether, wie CF₃OCF=CF₂ oder CF₃CF₂CF₂OCF=CF₂. Bestimmte fluorhaltige Diolefine sind ebenfalls nützlich, wie Perfluorallylether und Perfluor-1,3-butadien.

[0029] Diese erfindungsgemäß nützlichen, VDF enthaltenden Fluorpolymere können auch copolymerisierte Einheiten umfassen, die von fluorfreien, ungesättigten Olefin-Comonomeren abgeleitet sind, z. B. Ethylen, Propylen oder Butadien. Wenigstens 50 Gew.-% aller Monomere einer polymerisierbaren Mischung enthalten vorzugsweise Fluor. Das VDF enthaltende fluorhaltige Monomer kann auch mit iod- oder bromhaltigen ungesättigten Olefinmonomeren copolymerisiert werden. Diese Monomere, die gelegentlich als Vernetzungsmonomere bezeichnet werden, sind für die Herstellung eines mit Peroxid aushärtbaren Polymers nützlich. Zu geeigneten Vernetzungsmonomeren gehören endständig ungesättigte Monoolefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluor-1-buten.

[0030] Zu nützlichen im Handel erhältlichen VDF enthaltenden Fluorpolymermaterialien gehören beispiels-

weise die Fluorpolymere THV 200, THV 400, THV 500G (erhältlich von Dyneon LLC, St. Paul, Minn.), das Fluorpolymer KYNAR 740 (erhältlich von Atochem North America, Philadelphia, Pa), HYLAR 700 (erhältlich von Ausimont USA, Inc., Morristown, N. J.) und FLUOREL FC-2178 (erhältlich von Dyneon LLC).

Im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymere

[0031] Diese Fluorpolymere enthalten üblicherweise kein VDF-Monomer (oder anderes ähnliches Monomer) in einem solchen Anteil, dass es bei der Polymerisation eine Mikrostruktur erzeugt, die leicht zur Reaktion mit einer Base neigt, wie vorstehend beschrieben. Deswegen werden diese Fluorpolymere vorliegend als "im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie (VDF-freie) Fluorpolymere" bezeichnet. "Im Wesentlichen VDF-frei" bedeutet, dass das Fluorpolymer vorzugsweise im Wesentlichen keine copolymerisierten Einheiten aufweist, die vom VDF-Monomer oder anderen Monomeren abgeleitet sind, welche eine Mikrostruktur erzeugen, die der vorstehend Beschriebenen ähnlich ist. Diese Fluorpolymere umfassen weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-%, der copolymerisierten Einheiten, die von VDF oder anderen Monomeren abgeleitet sind, welche eine Mikrostruktur erzeugen, die der vorstehend Beschriebenen ähnlich ist.

[0032] Zu nützlichen, im Wesentlichen VDF-freien Fluorpolymeren gehören in der Schmelze verarbeitbare Fluorkunststoffe, die durch Polymerisation eines oder mehrerer fluorhaltiger Monomere, ausgewählt aus HFP, TFE, CTFE, und einem fluorierten Vinylether gebildet werden und die wahlweise ein oder mehrere Vernetzungsmonomere enthalten können. Derartige Vernetzungsmonomere sind üblicherweise iodid- oder bromidhaltige ungesättigte Olefine. Die Vernetzungsmonomere sind vorzugsweise endständig ungesättigte Monoolefine mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Zu Beispielen für nützliche Vernetzungsmonomere gehören Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen, 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1 und Mischungen davon. Insbesondere nützliche fluorhaltige Monomere sind HFP, TFE und CTFE.

[0033] Das zur Herstellung des VDF-freien Fluorpolymers verwendete fluorhaltige Monomer kann auch mit fluorfreien ungesättigten Olefin-Comonomeren, z. B. Ethylen, Propylen oder Butadien, copolymerisiert werden. Bestimmte fluorhaltige Diolefine sind ebenfalls nützlich, wie Perfluordiallylether und Perfluor-1,3-butadien. Wenigstens 50 Gew.-% aller Monomere einer polymerisierbaren Mischung enthalten vorzugsweise Fluor.

[0034] Weitere Beispiele für erfindungsgemäß nützliche Fluorkunststoffe sind im Wesentlichen VDF-freie Copolymere von im Wesentlichen fluorierten und im Wesentlichen nicht-fluorierten Olefinen. Eines dieser im Wesentlichen VDF-freien Copolymere ist ein Terpolymer, das TFE, HFP und Ethylen enthält. Ein nützliches Copolymer enthält beispielsweise etwa 45 Mol-% bis etwa 75 Mol-% TFE-Einheiten, etwa 10 Mol-% bis etwa 30 Mol-% HFP-Einheiten und etwa 10 Mol-% bis etwa 40 Mol-% Ethyleneinheiten und hat einen Schmelzpunkt von etwa 140°C bis etwa 250°C.

[0035] Ein anderes Beispiel für einen erfindungsgemäß nützlichen Fluorkunststoff umfasst copolymerisierte Einheiten, die von TFE und Allylwasserstoff enthaltendem Olefinmonomer abgeleitet sind. WO 96/18665 (Greuel) beschreibt Fluorpolymere und bevorzugte Verfahren zur Herstellung von copolymerisierten Einheiten, die von TFE und Polypropylen abgeleitet sind. Die Copolymere können im Allgemeinen beispielsweise von etwa 2 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% (vorzugsweise von etwa 5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von etwa 7 Gew.-% bis etwa 12 Gew.-%) Allylwasserstoff enthaltendes Olefinmonomer enthalten. Diese halbkristallinen Copolymere haben üblicherweise solche Schmelztemperaturen, dass sie bei Temperaturen von unter etwa 300°C, vorzugsweise von etwa 200°C bis etwa 250°C, verarbeitet werden können.

[0036] Zu Beispielen für nützliche, im Wesentlichen VDF-freie Fluorpolymere dieser Art gehören unter anderem Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen), Poly(tetrafluorethylen-co-propylen), Poly(chlortrifluorethylen-co-ethylen) und das Terpolymer Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen) sowie perfluorierte, in der Schmelze verarbeitbare Kunststoffe. Zahlreiche nützliche, im Wesentlichen VDF-freie Fluorpolymermaterialien sind auch im Handel erhältlich, beispielsweise von Dyneon, LLC, St. Paul, Minn., unter den Handelsbezeichnungen X6810 und X6820, von Daikin America, Inc., Decatur, Ala., unter den Handelsbezeichnungen NEOF-LON EP-541, EP-521 und EP-610, von Asahi Glass Co., Tokyo, Japan, unter den Handelsbezeichnungen AF-LON COP C55A, C55AX, C88A und von DuPont, Wilmington, Del., unter den Handelsbezeichnungen TEFZEL 230 und 290.

[0037] Es sind zahlreiche Möglichkeiten zur Herstellung solcher Polymere (einschließlich Copolymere, Terpolymere usw.) bekannt. Zu derartigen Verfahren gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, die Suspensionspolymerisation mit freien Radikalen oder herkömmliche Emulsionspolymerisation, die üblicherweise die Polymerisation von Monomeren in einem wässrigen Medium in Gegenwart eines anorganischen Initiatorsystems

für freie Radikale sowie Tensiden oder Suspensionsmitteln beinhaltet. Im Allgemeinen können die gewünschten Olefinmonomere in einer wässrigen Kolloiddispersion in Gegenwart von wasserlöslichen Initiatoren, die freie Radikale erzeugen, wie beispielsweise Ammonium- oder Alkalimetallpersulfate oder Alkalimetallpermananganate, und in Gegenwart von Emulgatoren, wie insbesondere die Ammonium- oder Alkalimetallsalze der Perfluorooctansäure, copolymerisiert werden. Siehe beispielsweise US-A-4,335,238.

[0038] Die im Wesentlichen VDF-freien Fluorpolymere umfassen im Wesentlichen fluoriierte und im Wesentlichen nicht-fluorierte Olefine. Sie können unter Verwendung eines fluoriierten Sulfinats als Reduktionsmittel und eines wasserlöslichen Oxidationsmittels, das das Sulfinat in ein Sulfonylradikal umwandeln kann, hergestellt werden. Bevorzugte Oxidationsmittel sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, -perphosphat, -perborat und -percarbonat. Insbesondere bevorzugte Oxidationsmittel sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat.

[0039] Eine wässrige Emulsions- und Suspensionspolymerisation kann unter herkömmlichen Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt werden, unter denen beispielsweise Monomere, Wasser, Tenside, Puffer und Katalysatoren kontinuierlich unter optimalen Druck- und Temperaturbedingungen in einen mit Rührern versehenen Reaktor eingespeist werden, während die gebildete Emulsion oder Suspension kontinuierlich entnommen wird. Eine alternative Technik ist die Chargen- oder teilweise Chargenpolymerisation mittels Einspeisen der Bestandteile in einen mit Rührern versehenen Reaktor, wonach man diese bei einer bestimmten Temperatur für eine bestimmte Zeitspanne reagieren lässt, oder mittels Einbringen der Bestandteile in den Reaktor und Einspeisen des Monomers in den Reaktor, um einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten, bis eine gewünschte Menge Polymer gebildet ist.

Gemischkomponente

[0040] Die erfindungsgemäß verwendete Gemischkomponente enthält das VDF enthaltende Fluorpolymer und ein im Wesentlichen VDF-freies Fluorpolymer, die jeweils vorstehend beschrieben sind. Die Gemischkomponente enthält das VDF enthaltende Fluorpolymer in einer Menge von 5 Gew.-% bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 10 Gew.-% bis vorzugsweise 50 Gew.-%. Die Gemischkomponente enthält außerdem das im Wesentlichen VDF-freie Fluorpolymer in einer Menge von 25 Gew.-% bis 95 Gew.-% und vorzugsweise 50 Gew.-% bis 90 Gew.-%.

[0041] Gemische aus dem VDF enthaltenden Fluorpolymer und dem im Wesentlichen VDF-freien Fluorpolymer können mittels einer Vielfalt bekannter Techniken gebildet werden. Dazu gehören das Mischen dieser Fluorpolymere in der Schmelze, entweder mittels einer Chargenmischtechnik oder einem kontinuierlichen Extrusionsverfahren. Das Mischen und Beschichten von Fluorpolymerdispersionen mit anschließendem Wärmetempnern kann ebenfalls zur Bildung der Gemischkomponente verwendet werden. Materialwahl und Verfahrenswahl können selbstverständlich durch die Anforderungen der Endbenutzung sowie die Schmelzviskositätsverhältnisse der Komponenten bestimmt sein.

[0042] Bei Verwendung der Gemischkomponente in dem Verbundgegenstand wird eine erhöhte Haftung in Form eines höheren Schälhaftigkeitswerts zwischen der Gemischkomponente und der Komponente, die ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer mit anhängigen Amingruppen einschließt, verglichen mit einem Schälhaftigkeitswert zwischen einer Komponente, die aus einem im Wesentlichen VDF-freien Fluorpolymer besteht, und einer Komponente, die aus einem im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymer mit anhängigen Amingruppen besteht, beobachtet. Dies ist besonders bei Anwendungen von Bedeutung, in denen eine lange Haltbarkeit eines Verbundgegenstands verlangt ist, wie bei Kraftstoffleitungen für Kraftwagen, bei denen ein Kraftstoffschlauch ununterbrochen Mineralölerzeugnissen (z. B. Kraftstoff) ausgesetzt ist.

Im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymere

[0043] Es ist denkbar, dass die Erfindung auch eine im Wesentlichen nicht-fluorierte thermoplastische oder elastomere Polymerkomponente umfasst, die an die ein Polymer mit anhängigen Amingruppen umfassende Komponente gebunden ist. Dies erfolgt üblicherweise gegenüber der Gemischkomponente. Die im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente kann unter anderem zusätzliche Gefügeintegrität und Kosteneinsparungen bieten.

[0044] Nützliche, im Wesentlichen nicht-fluorierte Materialien können ein beliebiges einer Reihe wohlbekannter, im Wesentlichen nicht-fluorierter Polymere einschließen. Der Begriff "im Wesentlichen nicht-fluoriert", wie vorliegend verwendet, bezieht sich auf Polymere und Polymermaterialien, in denen weniger als 10 Prozent der

kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind. Vorzugsweise sind in dem im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymer weniger als 2 Prozent der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt und besonders bevorzugt sind weniger als 1 Prozent der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt.

[0045] Zu bevorzugten im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymeren gehören thermoplastische Polymere, wie Polyamide, Polyimide, Polyurethane, Polyolefine, Polystyrole, Polyester, Polycarbonate, Polyketone, Polyharnstoffe, Polyacrylate und Polymethacrylate. Das jeweils ausgewählte im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer wird von der Anwendung oder den gewünschten Eigenschaften bestimmt.

[0046] Polyamide, die als das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer nützlich sind, sind im Allgemeinen im Handel erhältlich. So sind beispielsweise Polyamide, wie jedes beliebige der wohl bekannten Nylonarten, von einer Reihe von Quellen erhältlich. Besonders bevorzugte Polyamide sind Nylon-6, Nylon-6,6, Nylon-11 oder Nylon-12. Es sei bemerkt, dass die Wahl eines bestimmten Polyamidmaterials auf Grundlage der physikalischen Anforderungen der jeweiligen Anwendung des gebildeten Gegenstands erfolgen sollte. Nylon-6 und Nylon-6,6 bieten beispielsweise bessere Wärmebeständigkeitseigenschaften als Nylon-11 oder Nylon-12, wohingegen Nylon-11 und Nylon-12 bessere Eigenschaften hinsichtlich der chemischen Beständigkeit bieten. Neben diesen Polyamidmaterialien können auch andere Nylonmaterialien, wie Nylon-6,12, Nylon-6,9, Nylon-4, Nylon-4,2, Nylon-4,6, Nylon-7 und Nylon-8 verwendet werden. Einen Ring enthaltende Polyamide, z. B. Nylon-6,T und Nylon-6,1, können ebenfalls verwendet werden. Polyether enthaltende Polyamide, wie PEBAX-Polyamide (Atochem North America, Philadelphia, Pa.), können ebenfalls verwendet werden.

[0047] Zu nützlichen Polyurethanpolymeren gehören aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und polycyclische Polyurethane. Diese Polyurethane werden üblicherweise durch Umsetzen eines polyfunktionellen Isocyanats mit einem Polyol nach wohl bekannten Reaktionsmechanismen hergestellt. Zu Diisocyanaten, die bei der Herstellung von Polyurethan nützlich sind, gehören Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat. Es können auch Kombinationen aus einem oder mehreren polyfunktionellen Isocyanaten verwendet werden. Zu nützlichen Polyolen gehören Polypentylenglykol, Polytetramethylenetherglykol, Polyethylenglykol, Polycaprolactondiol, Poly-1,2-butylenoxidglykol und Kombinationen davon. Bei der Umsetzung können wahlweise auch Kettenverlängerer, wie Butandiol oder Hexandiol, verwendet werden. Zu im Handel erhältlichen erfindungsgemäß nützlichen Urethanpolymeren gehören: PN-3429, von Morton International, Inc., Seabrook, N. H., und X-4107, von B. F. Goodrich Company, Cleveland, Ohio.

[0048] Die als im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer nützlichen Polyolefinpolymere sind im Allgemeinen Homopolymere oder Copolymere von Ethylen, Propylen, Acrylmonomeren oder anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren, beispielsweise Vinylacetat und höhere alpha-Olefine. Derartige Polymere und Copolymere können durch herkömmliche Polymerisation mit freien Radikalen oder Katalyse solcher ethylenisch ungesättigter Monomere hergestellt werden. Der Kristallisationsgrad des Kohlenwasserstoffpolymers oder -copolymers kann variieren. Das Polymer kann beispielsweise ein halbkristallines hochdichtes Polyethylen oder ein elastomeres Copolymer aus Ethylen und Propylen sein. Erfindungsgemäß können die funktionellen Gruppen Carboxyl, Anhydrid oder Imid durch Polymerisation oder Copolymerisation funktioneller Monomere, beispielsweise Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, oder durch Modifizieren eines Polymers nach der Polymerisation, beispielsweise durch Pfropfen, durch Oxidation oder durch Bilden von Ionomeren, in das Kohlenwasserstoffpolymer eingebunden werden. Dazu gehören beispielsweise säuremodifizierte Ethylenvinylacetate, säuremodifizierte Ethylenacrylate, anhydridmodifizierte Ethylenacrylate, anhydridmodifizierte Ethylenvinylacetate, anhydridmodifizierte Polyethylene und anhydridmodifizierte Polypropylene. Die als Kohlenwasserstoffpolymere nützlichen Polymere mit den funktionellen Gruppen Carboxyl, Anhydrid oder Imid sind im Allgemeinen im Handel erhältlich. Anhydridmodifizierte Polyethylene sind im Handel beispielsweise von DuPont, Wilmington, Del., unter der Handelsbezeichnung BYNEL als coextrudierbare Haftharze erhältlich.

[0049] Zu Polyacrylaten und Polymethacrylaten, die als das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer nützlich sind, gehören beispielsweise Polymere von Acrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, Acrylamid, Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Ethylacrylat, um nur einige zu nennen. Wie vorstehend erwähnt, gehören zu weiteren nützlichen, im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymeren Polyester, Polycarbonate, Polyketone und Polyharnstoffe. Diese Materialien sind im Allgemeinen im Handel erhältlich, beispielsweise der Polyester SELAR (DuPont, Wilmington, Del.), das Polycarbonat LEXAN (General Electric, Pittsfield, Mass.), das Polyketon KADEL (Amoco, Chicago, Ill.) und der Polyharnstoff SPECTRIM (Dow Chemical, Midland, Mich.).

[0050] Zu bevorzugten im Wesentlichen nicht-fluorierten elastomeren Polymeren gehören Acrylnitril-Butadien

(NBR), Butadien-Gummi, gechlortes und chlórsulfoniertes Polyethylen, Chloropren, EPM, EPDM, Epichlorhydrin (ECO), Isobutylenisopren, Isopren, Polysulfid, Polyurethan, Silikon, PVC-NBR, Styrol-Butadien und Vinylacetatethylen. Zu Beispielen dieser Verbindungen gehören Nipol 1052 NBR (Zeon, Louisville, Ky.), Hydrin 2000 ECO (Zeon, Louisville, Ky.), Hypalon 48 (Dupont, Wilmington, Del.), und Nordel 2760P EPDM (Dupont, Wilmington, Del.).

Im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymere mit anhängigen Amingruppen

[0051] Zu nützlichen, im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymeren mit anhängigen primären oder sekundären Amingruppen gehört vorzugsweise jedes beliebige vorstehend beschriebene, im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer mit der Maßgabe, dass eine anhängige Amingruppe vorhanden ist. Besonders bevorzugt enthalten diese nicht-fluorierten Polymere mit anhängigen Amingruppen eine oder mehrere primäre Amingruppen. Beispielsweise können aliphatische Di- oder Polyamine, die mit einem vorstehend beschriebenen im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymermaterial gemischt und umgesetzt werden, in einem erfindungsgemäßen Verbundgegenstand verwendet werden. Der Begriff "Di- oder Polyamine", wie in dieser Beschreibung verwendet, bezieht sich auf organische Verbindungen, die wenigstens zwei Amingruppen enthalten. Der Begriff "aliphatisch" bedeutet, dass die Stickstoffatome von wenigstens zwei der zwei oder mehr Amine der Verbindung direkt nur an Wasserstoffatome oder aliphatische Kohlenstoffatome gebunden sind, anstatt direkt an aromatische Gruppierungen oder funktionelle Gruppen (z. B. Carboxyl) gebunden zu sein. Beispielsweise sind Anilin und Harnstoff in der erfindungsgemäßen Bedeutung von "aliphatisches Di- oder Polyamin" keine aliphatischen Di- oder Polyamine. Sekundäre Amine sind mehr bevorzugt als tertiäre Amine und primäre Amine sind am meisten bevorzugt. Diese Amine modifizieren ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer, welches den Bestandteil des Verbundgegenstandes darstellt, an den das Gemisch angehaftet wird.

[0052] Primäres Amin enthaltende Polymere werden beispielsweise durch Umsetzen von Carboxyl enthaltenden Kohlenwasserstoffelastomeren mit Diaminen, beispielsweise 2-Methylpentandiamin und N-Aminoethylpiperazin, erhalten. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylenpolyamine oder -diamine, die wenigstens zwei primäre Amine umfassen, wie Hexamethyldiamin, Dodecyldiamin und 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5,5]undecan-3,9-dipropanamin. Derartige Polymere und Copolymere können durch herkömmliche Polymerisation mit freien Radikalen ethylenisch ungesättigter Monomere hergestellt werden.

[0053] Ein besonders nützliches nicht-fluoriertes Polymer (Polyamid) mit anhängigen Amingruppen ist unter der Handelsbezeichnung GRILAMID FE4943, heute als GRILAMID XE3595 und GRILAMID FE5405 bekannt, von EMS Chemie AG (Schweiz) im Handel erhältlich. Zu weiteren Materialien, die durch Addition von anhängigen Amingruppen modifiziert werden können, gehören Polyimide, Polyester, Polycarbonate, Polyketone und Polyharnstoffe. Diese Materialien sind im Allgemeinen im Handel erhältlich, beispielsweise der Polyester SELAR von DuPont (Wilmington, Del.), das Polycarbonat LEXAN (General Electric, Pittsfield, Mass.), das Polyketon KADEL (Amoco, Chicago, Ill.) und der Polyharnstoff SPECTRIM (Dow Chemical, Midland, Mich.).

Katalysatoren

[0054] Neben der funktionellen anhängigen Amingruppe können weitere Katalysatorsysteme zu der mit Amin funktionalisierten, im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymerkomponente gegeben werden, um die Bindung an die Fluorpolymer-Gemischkomponente zu beschleunigen. Bestimmte Katalysatoren können auch zur Gemischkomponente gegeben werden, jedoch mit der Maßgabe, dass diese nicht zu heftig mit der Gemischkomponente reagieren. Diese Katalysatoren können Organo-Oniumverbindungen einschließen, die zusammen mit einem Säureakzeptor verwendet werden.

[0055] Viele der erfindungsgemäß nützlichen Organo-Oniumverbindungen sind im Fachgebiet beschrieben und enthalten wenigstens ein Heteroatom (d. h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, wie N, P, S, O), das an organische oder anorganische Gruppierungen gebunden ist. Siehe beispielsweise US-A-4,882,390 (Groot-aert et al.); US-A-3,655,727 (Patel et al.); US-A-3,712,877 (Patel et al.); US-A-3,857,807 (Kometani); US-A-3,686,143 (Bowman); US-A-3,933,732 (Schmiegel); US-A-3,876,654 (Pattison); US-A-4,233,421 (Worm); US-A-4,259,463 (Moggi et al.); US-A-4,673,715 (Caywood); US-A-4,833,212 (Yamada et al.); US-A-4,748,208 (Kasahara et al.); US-A-4,501,858 (Moggi); US-A-4,882,390; und siehe auch West, A. C. und Holcomb, A. G. "Fluorinated Elastomers", Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, Band 8, 3. Ausgabe, John Wiley & Sons, Inc., S. 500–515 (1979).

[0056] Mischungen der Organo-Oniumverbindungen sind erfindungsgemäß ebenfalls nützlich.

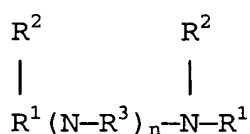
[0057] Die Organo-Oniumverbindungen schließen vorzugsweise quaternäre Organo-Oniumverbindungen (wie diejenigen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ammonium-, Arsonium-, Phosphonium-, Stibonium-, Aminophosphonium-, Phosphoran- und Immiumverbindungen) und Sulfoniumverbindungen ein. Viele dieser Verbindungen sind in US-A-4,882,390 (Grootaert et al.) beschrieben.

[0058] Zu erfindungsgemäß nützlichen repräsentativen Organo-Oniumverbindungen gehören: Tetrabutylammoniumchlorid-, Tetrabutylammoniumbromid-, Tetrahexylammoniumchlorid-, Tetraheptylammoniumchlorid-, Triphenylbenzylphosphoniumchlorid-, Tetrapentylammoniumchlorid-, Tributylallylphosphoniumchlorid-, Tributylbenzylphosphoniumchlorid-, Dibutyldiphenylphosphoniumchlorid-, Tetrabutylphosphoniumchlorid- und Tributyl(2-methoxy)propylphosphoniumchlorid-, Phenyltrimethylammoniumchlorid-, Tetrapropylammoniumbromid-, Tetraheptylammoniumbromid-, Tetramethylphosphoniumchlorid-, Tetramethylammoniumchlorid-, Tetraphenylphosphoniumchlorid-, Tetraphenylarsoniumchlorid-, Tetraphenylstiboniumchlorid-, Benzyltris(dimethylamino)phosphoniumchlorid-, Bis(benzylidiphenylphosphin)iminiumchloridverbindungen und Mischungen davon.

[0059] Säureakzeptoren können anorganische oder organische Verbindungen darstellen. Zu organischen Säureakzeptoren gehören Natriumstearat, Magnesiumoxalat und Benzotriazolat. Säureakzeptoren sind jedoch im Allgemeinen anorganische Basen und umfassen Magnesiumoxid, Bleioxid, Calciumoxid, Calciumhydroxid, zweiwertiges Bleiphosphit, Zinkoxid, Bariumcarbonat, Strontiumhydroxid, Calciumcarbonat usw.

[0060] Die Katalysatoren können auch andere Aminverbindungen als die anhängigen Amine, die in dem im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymer mit anhängigen Amingruppen verwendet werden, umfassen. Zu repräsentativen Klassen nützlicher Aminverbindungen gehören aliphatische, Aryl- und Amidinaminverbindungen. Bevorzugt handelt es sich bei der Aminverbindung um eine sekundäre oder tertiäre Aminverbindung. Zu derartigen Beispielen gehören 4-Dimethylaminopyridin, Triisooctylamin, 1,8-Diazobicyclo(2,2,2)octan, 1,5-Diazobicyclo[4.3.0]non-5-en und 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en, Imidazol, Benzotriazol, um nur einige zu nennen.

[0061] Eine nützliche Klasse Aminverbindungen kann durch die folgende Formel dargestellt werden:



worin: R¹ unabhängig ausgewählt ist aus substituierten und nicht substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkyl- und Alkarylgruppen;

R² unabhängig ausgewählt ist aus H und substituierten und nicht substituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkyl- und Alkarylgruppen;

R³ ausgewählt ist aus substituierten und nicht substituierten Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen-, Alkyl- und Alkarylgruppen; n steht für eine Zahl von 0 bis etwa 100.

[0062] Der Katalysator kann entweder in die Gemischkomponente oder die anhängiges Amin enthaltende nicht-fluorierte Polymerkomponente eingebunden werden. Er wird vorzugsweise in Letztere eingebunden.

Optionale Zusätze

[0063] Die erfindungsgemäßen Verbundgegenstände können wahlweise auch Zusätze, wie diejenigen enthalten, die üblicherweise in anderen thermoplastischen Anwendungen zum Einsatz kommen. Die optionalen Zusätze sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Polymer, einem Pigment, einem klebrig machenden Mittel, einem Füllstoff, elektrisch leitfähigen Materialien (wie diejenigen, die in US-A-5,552,199 beschrieben sind), elektrisch isolierenden Materialien, einem Stabilisator, einem Antioxidans, einem Schmiermittel, einem Verfahrenshilfsstoff, einem Schlagzäh-Modifizierungsmittel, einem Viskositätsmodifizierungsmittel und Mischungen davon.

Besprechung der Figuren

[0064] Die vorliegende Erfindung und die Orientierung der vorstehend beschriebenen Komponenten innerhalb dieser Komponenten wird unter Bezugnahme auf die Figuren besser verstanden.

[0065] [Fig. 1](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines Abschnitts einer erfindungsgemäßen Zwei-Komponen-

ten-Struktur **10**. Diese Ausführungsform kann eine Folie, ein Flächengebilde, einen Schlauch, eine Drahtbeschichtung, einen Kabelmantel, eine Behälterwand usw. umfassen. Die Struktur **10** umfasst eine erste Schicht **12** mit einer ersten und zweiten Oberfläche **14** bzw. **16** und eine zweite Schicht **18**, die an die erste Oberfläche **14** gebunden ist.

[0066] Die erste Schicht **12** umfasst die Gemischkomponente aus VDF enthaltendem Fluorpolymer und im Wesentlichen VDF-freiem Fluorpolymer. Die Gemischschicht **12** ist vorteilhaft, da sie eine chemische Barriere gegenüber der Struktur **10** darstellt. Die zweite Schicht **18** umfasst das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer mit anhängigen Amingruppen.

[0067] Eine erfindungsgemäße dreischichtige Struktur ist in [Fig. 2](#) allgemein als eine Querschnittsansicht eines Rohr- oder Schlauchabschnitts **20** dargestellt. Die erste Schicht oder Wand, oder Außenschicht oder -wand, **22** sorgt für die Gefügeintegrität des Verbundgegenstands und ist aus einem im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymer hergestellt. Eine Zwischenschicht **24** sorgt für die Haftung zwischen der Außenschicht **22** und einer Innenschicht **26**. Die Zwischenschicht **24** umfasst ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer mit anhängigen Amingruppen. Die Innenschicht **26** umfasst das Gemisch aus VDF enthaltendem Fluorpolymer und dem ersten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymer. Diese Innenschicht (oder Gemischschicht) **26** ist vorteilhaft, da sie eine ausreichende Barriere für den Verbundgegenstand **20** darstellt. In dieser Ausführungsform befindet sich die Gemischschicht **26** gegenüber dem Hohlraum **28**, der den Durchgang der Chemikalie ermöglicht, die für die geplante Anwendung des Verbundgegenstands, wie als Kraftstoff- oder Dampfleitungen im Kraftstoffsystem eines Kraftwagens, erwünscht ist.

[0068] Die in [Fig. 3](#) dargestellte erfindungsgemäße dreischichtige Struktur umfasst eine Außenschicht **32**, eine Zwischenschicht **34** und eine Innenschicht **36**. Die Außenschicht **32** umfasst das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer mit anhängigen Amingruppen. Die Zwischenschicht **34** umfasst das Gemisch aus VDF enthaltendem Fluorpolymer und im Wesentlichen VDF-freiem Fluorpolymer. Die Innenschicht **36** sorgt für eine chemische und/oder Flammenbarriere des Verbundgegenstands **30** und umfasst das im Wesentlichen VDF-freie Fluorpolymer. Der Verbundgegenstand **30** kann auch als flaches Flächengebilde bereitgestellt werden, der für Dichtungen, Abdichtungen, Membranen und geformte Gegenstände, wie Behälter, Auskleidungen und dergleichen verwendet werden kann.

[0069] [Fig. 4](#) zeigt eine erfindungsgemäße vierschichtige Ausführungsform. Die Struktur **40** ist allgemein als ein Querschnitt durch ein Rohr- oder Schlauchsegment dargestellt, sie kann aber auch in jeder anderen von dieser Beschreibung erfassten Anwendung zum Einsatz kommen. Die Struktur **40** umfasst allgemein eine Außenschicht **42**, eine erste Zwischenschicht **44**, eine zweite Zwischenschicht **46** und eine Innenschicht **48**. Die Außenschicht **42** umfasst das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer, die erste Innenschicht **44** das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer mit anhängigen Amingruppen, die zweite Innenschicht **46** die Gemischkomponente und die Innenschicht **48** das im Wesentlichen VDF-freie Fluorpolymer.

[0070] Eine weitere bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsform ist ein in [Fig. 5](#) dargestellter Verbundgegenstand, der allgemein als Querschnittsansicht eines beschichteten Drahts/Kabels **50** dargestellt ist. Der beschichtete Draht oder das beschichtete Kabel umfasst eine optionale Außenschicht **52** aus im Wesentlichen VDF-freiem Fluorpolymer, das eine Barriere schafft, z. B. chemische Beständigkeit und/oder elektrische Isoliereigenschaften des Verbundgegenstands, eine erste Zwischenschicht **54** aus Gemischkomponente, eine zweite Zwischenschicht **56** aus dem im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymer mit anhängigen Amingruppen und eine optionale Innenschicht **58** aus dem im Wesentlichen nicht-fluorierten Fluorpolymer.

[0071] In den Strukturen der [Fig. 3-Fig. 5](#) ist die Schälhaftigkeit zwischen der Gemischschicht (Schicht **34**, **46** bzw. **54**) und der Schicht aus mit Amin modifiziertem Polymer (Schicht **32**, **44** bzw. **56**) größer als die Schälhaftigkeit, die zwischen der Schicht aus VDF-freiem Fluorpolymer (Schicht **36**, **48** bzw. **52**) und der Schicht aus mit Amin modifiziertem Polymer (Schicht **32**, **44** bzw. **56**) existieren würde, wenn diese direkt miteinander verbunden wären und unter denselben Bedingungen geprüft würden.

[0072] In jeder dieser Ausführungsformen können das im Wesentlichen VDF-freie Fluorpolymer, das in der Gemischschicht verwendet wird, und das Fluorpolymer, das in der Barrierschicht verwendet wird, dieselben oder unterschiedliche, im Wesentlichen VDF-freie Polymere sein, wie diejenigen, die vorstehend beschrieben wurden. Die VDF-freien Fluorpolymere sind vorzugsweise miteinander kompatibel. Ganz besonders bevorzugt sind sie gleich oder einander ähnlich.

[0073] In jeder beliebigen der erfindungsgemäßen Ausführungsformen sind die verschiedenen Schichten an

die benachbarte Schicht oder benachbarten Schichten gebunden. Vorzugsweise sind sie innig an die benachbarte Schicht oder benachbarten Schichten gebunden. Der Begriff "innig verbunden", wie vorliegend verwendet, bedeutet, dass die Komponenten oder Schichten nicht einfach und nicht ohne wesentliche Beschädigung des Verbund- oder mehrschichtigen Gegenstands physisch voneinander getrennt werden können. Außerdem kann jede der erfindungsgemäß denkbaren Ausführungsformen, ungeachtet der in den Figuren dargestellten spezifischen Ausführungsformen, in Form eines Flächegebildes oder einer Folie bereitgestellt werden. Weiterhin kann die Reihenfolge der Schichten in jeder dieser Ausführungsformen umgekehrt werden. Die Entscheidung, welche die Innenschicht und welche die Außenschicht darstellt, wird dadurch beeinflusst, wo die Barriereigenschaften erwünscht sind.

Ausbildung des Verbundgegenstands

[0074] Zur Herstellung eines Verbundgegenstands, wie einem mehrschichtigen Verbundgegenstand, in dem die Fluorpolymer-Gemischkomponente in wesentlichem, vorzugsweise innigem Kontakt mit dem im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymermaterial mit anhängigen Amingruppen ist, können in der Polymertechnik bekannte Verfahren verwendet werden. Beispielsweise können die Fluorpolymer-Gemischkomponente und das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymermaterial mit anhängigen Amingruppen durch bekannte Verfahren zu dünnen Folien und dickeren Flächegebilden geformt werden. Diese Folien oder Flächegebilde können miteinander unter Wärme- und/oder Druckeinwirkung zur Ausbildung eines mehrschichtigen Verbundgegenstands laminiert werden. Als alternative Möglichkeit können die Fluorpolymer-Gemischkomponente und das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer mit anhängigen Amingruppen gleichzeitig zu einem mehrschichtigen Gegenstand coextrudiert werden.

[0075] Die Formulierung der Fluorpolymer-Gemischkomponente kann auch durch die Formulierung des Verbundgegenstands erreicht werden. Das vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer und das VDF enthaltende Fluorpolymer können beispielsweise in denselben Extruder, der während der Coextrusion zur Anwendung kommt, eingespeist und dort in der Schmelze gemischt werden.

[0076] Darüber hinaus können alle diese Verfahren zum Auftragen weiterer Polymerkomponenten oder -schichten entweder vor, während oder nach der Bildung der Fluorpolymer-Gemischkomponente in Kontakt mit der Komponente, die das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer mit anhängigen Amingruppen enthält, verwendet werden. Eine Komponente, die ein im Wesentlichen vinylidenfluoridfreies Fluorpolymer enthält, kann beispielsweise auf die Fluorpolymer-Gemischkomponente aufgetragen werden und dann kann eine Komponente, die das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer mit anhängigen Amingruppen enthält, auf die Fluorpolymer-Gemischschicht gegenüber der Komponente aufgetragen werden, die ein im Wesentlichen vinylidenfluoridfreies Fluorpolymer enthält. Eine optionale Komponente, die ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer enthält, kann neben der Komponente, die das im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymer mit anhängigen Amingruppen enthält, gegenüber der Gemischkomponente aufgetragen werden.

[0077] Bedingungen, unter denen zwei oder mehrere Komponenten zusammengebracht werden (z. B. sequenzielle Extrusion, Coextrusion oder Laminieren, um nur einige zu nennen), können ausreichen, um für eine ausreichende Haftung zwischen den Komponenten zu sorgen. Es kann jedoch wünschenswert sein, den entstandenen Verbundgegenstand zusätzlich mit beispielsweise Wärme und/oder Druck zu behandeln, um die Haftung zu verbessern. Eine Möglichkeit, zusätzliche Wärme zuzuführen, ist beispielsweise die Verlangsamung der Abkühlgeschwindigkeit nach der Extrusion der Komponenten. Zusätzliche Wärme oder Energie kann auch während oder nach den Extrusions- oder Laminierungsverfahren zugeführt werden, wobei die Temperaturen höher sein können als die nur für die Verarbeitung der Komponenten erforderliche. Außerdem kann der gesamte Verbundartikel über einen längeren Zeitraum auf einer erhöhten Temperatur und/oder bei erhöhtem Druck gehalten werden, wie in einem Ofen, einem Autoklav, einem erwärmten Flüssigkeitsbad und dergleichen. Auch kann eine Kombination dieser Verfahren verwendet werden.

[0078] Einige Ausführungsformen und bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den folgenden Punkten zusammengefasst:

1. Verbundgegenstand wie in Anspruch 1 beschrieben, umfassend:
 - (a) eine Gemischkomponente mit einer ersten und einer zweiten Oberfläche, wobei die Gemischkomponente:
 - (i) 5 bis 75 Gew.-% eines Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymers und
 - (ii) 95 bis 25 Gew.-% eines ersten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymers, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleiteten, copolymerisierten Einheiten enthält, umfasst, und
 - (b) eine im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente, in der weniger als 10% der kohlenstoffge-

- bundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, welche auf der ersten Oberfläche der Gemischkomponente haftet, wobei die nicht-fluorierte Polymerkomponente
- (i) eine oder mehrere anhängige primäre oder sekundäre Amingruppen aufweist und
 - (ii) eine freiliegende Oberfläche bereitstellt.
2. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei das Vinylidenfluorid enthaltende Fluorpolymer (i) der Komponente (a) copolymerisierte Vinylidenfluorid-Einheiten oder copolymerisierte Einheiten anderer Monomere, ausgewählt aus Trifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen und 2-Hydropentafluorpropylen, und gegebenenfalls (iii) mindestens ein damit copolymerisierbares Monomer umfasst.
 3. Verbundgegenstand nach Punkt 2, wobei das Monomer (iii) aus einem fluorhaltigen Monomer, einem fluorfreien, ungesättigten Olefinmonomer, einem iod- oder bromhaltigen, ungesättigten Olefinmonomer oder einer Kombination davon ausgewählt ist.
 4. Verbundgegenstand nach Punkt 3, wobei
 - (a) das fluorhaltige Monomer aus Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, einem fluorierten Vinylether und einem fluorhaltigen Diolefin ausgewählt ist;
 - (b) das fluorfreie, ungesättigte Olefinmonomer aus Ethylen, Propylen und Butadien ausgewählt ist und
 - (c) das iod- oder bromhaltige, ungesättigte Olefinmonomer aus Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluor-1-buten ausgewählt ist.
 5. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei das erste im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (a) im Wesentlichen frei von (i) copolymerisierten Einheiten von Vinylidenfluorid-Monomer oder (ii) copolymerisierten Einheiten anderer Monomere, ausgewählt aus Trifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen und 2-Hydropentafluorpropylen und gegebenenfalls mindestens einem damit copolymerisierbaren Monomer, ist.
 6. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei das erste, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (a) aus copolymerisierten Einheiten von (i) fluorhaltigen Monomeren, ausgewählt aus Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, einem fluorierten Vinylether und Kombinationen davon, und gegebenenfalls (ii) einem fluorfreien ungesättigten Olefin-Monomer und gegebenenfalls (iii) einem iod- oder bromhaltigen, ungesättigten Olefinmonomer besteht.
 7. Verbundgegenstand nach Punkt 6, wobei das fluorfreie, ungesättigte Olefinmonomer aus Ethylen, Propylen und Butadien ausgewählt ist und das iod- oder bromhaltige, ungesättigte Olefinmonomer aus Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluor-1-buten ausgewählt ist.
 8. Verbundgegenstand nach Punkt 6, wobei das erste, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (a) aus copolymerisierten Einheiten von Tetrafluorethylen und mindestens einem anderen, aus Hexafluorpropylen, einem fluorierten Vinylether, Ethylen und Propylen ausgewählten Monomer besteht.
 9. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei die Komponente (b) aus einem Polyamid, einem Polyamid, einem Polyurethan, einem Polyolefin, einem Polystyrol, einem Polyester, einem Polycarbonat, einem Polyketon, einem Polyharnstoff, einem Polyacrylat und einem Polymethacrylat ausgewählt ist.
 10. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei die Komponente (b) ein Elastomer ist.
 11. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei die anhängige Amingruppe eine primäre Amingruppe ist.
 12. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei die Komponente (b) des Weiteren einen Katalysator umfasst.
 13. Verbundgegenstand nach Punkt 12, wobei der Katalysator eine Kombination aus einer Organo-Oniumverbindung und einem Säureakzeptor umfasst.
 14. Verbundgegenstand nach Punkt 12, wobei der Katalysator eine aus einer aliphatischen Aminverbindung, einer Arylaminverbindung oder einer Amidinaminverbindung ausgewählte Aminverbindung umfasst.
 15. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei die Gemischkomponente etwa 10 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-% des Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymers und etwa 25 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% des ersten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymers umfasst.
 16. Verbundgegenstand nach Punkt 1, wobei die Gemischkomponente etwa 10 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% des Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymers und etwa 50 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% des ersten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymers umfasst.
 17. Verbundgegenstand nach Punkt 1, der geformt ist.
 18. Verbundgegenstand nach Punkt 17, ausgewählt aus einer Drahtbeschichtung, einem Rohr, einem Behälter, einem Flächengebilde, einem Kabelmantel und einer Folie.
 19. Verbundartikel nach Punkt 1, ferner umfassend
 - (c) eine zweite, im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente, in der weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, welche auf der freiliegenden Oberfläche der Komponente (b) haftet.
 20. Verbundgegenstand nach Punkt 19, wobei die Komponente (c) aus einem Polyamid, einem Polyimid, einem Polyurethan, einem Polyolefin, einem Polystyrol, einem Polyester, einem Polycarbonat, einem Polyketon, einem Polyharnstoff, einem Polyacrylat und einem Polymethacrylat ausgewählt ist.

21. Verbundgegenstand nach Punkt 19, wobei die Komponente (c) ein Elastomer ist.
22. Verbundgegenstand nach Punkt 19, wobei die Komponente (c) ein Polyamid ist.
23. Verbundgegenstand nach Punkt 1, ferner umfassend
(d) eine vierte Komponente, umfassend ein zweites, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreies Fluorpolymer, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleiteten, copolymerisierten Einheiten enthält, welche auf der zweiten Oberfläche der Gemischkomponente (a) haftet, wobei ein Schälfestigkeitswert zwischen der Gemischkomponente (a) und der Komponente (b) größer als ein Schälfestigkeitswert zwischen der Komponente (d) und der Komponente (b) ist.
24. Verbundgegenstand nach Punkt 23, wobei das zweite, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (d) im Wesentlichen frei von (i) copolymerisierten Vinylidenfluorid-Einheiten oder (ii) copolymerisierten Einheiten anderer Monomere, ausgewählt aus Trifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen und 2-Hydropentafluorpropylen und gegebenenfalls mindestens einem damit copolymerisierbaren Monomer, ist.
25. Verbundgegenstand nach Punkt 23, wobei das zweite, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (d) aus copolymerisierten Einheiten von (i) fluorhaltigen Monomeren, ausgewählt aus Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, einem fluorierten Vinylether und Kombinationen davon, und gegebenenfalls (ii) einem fluorfreien, ungesättigten Olefin-Comonomer und gegebenenfalls (iii) einem iod- oder bromhaltigen, ungesättigten Olefinmonomer besteht.
26. Verbundgegenstand nach Punkt 25, wobei das fluorfreie, ungesättigte Olefinmonomer aus Ethylen, Propylen und Butadien ausgewählt ist und das iod- oder bromhaltige Olefinmonomer aus Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluor-1-buten ausgewählt ist.
27. Verbundgegenstand nach Punkt 25, wobei das zweite, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (d) aus copolymerisierten Einheiten von Tetrafluorethylen und mindestens einem anderen, aus Hexafluorpropylen, einem fluorierten Vinylether, Ethylen und Propylen ausgewählten Monomer besteht.
28. Verbundgegenstand nach Punkt 23, wobei das erste und das zweite, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer gleich oder einander ähnlich sind.
29. Verbundartikel nach Punkt 23, ferner umfassende:
(c) eine zweite, im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente, in der weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, welche auf der freiliegenden Oberfläche der Komponente (b) haftet.
30. Verfahren zum Anhaften eines im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymers, in dem weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, auf einem Fluorpolymer, wie in Anspruch 20 beschrieben, wobei das Verfahren das Bereitstellen (A) des nicht-fluorierten Polymers, (B) eines Gemischs aus (i) einem Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymer und (ii) einem ersten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymer, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleitete copolymerisierte Einheiten enthält, und (C) eines im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymers, in dem weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das eine oder mehrere anhängige primäre oder sekundäre Amingruppen aufweist, umfasst, und sequenziell oder gleichzeitig – Anhaften der Gemischkomponente (B) an der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C) und – Anhaften der nicht-fluorierten Polymerkomponente (A) an der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C).
31. Verfahren nach Punkt 30, ferner umfassend:
– Anhaften einer zweiten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymerkomponente (D), die weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleitete, copolymerisierte Einheiten umfasst, an der Komponente (B), wobei eine Schälfestigkeit zwischen der Gemischkomponente (B) und der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C) größer als eine Schälfestigkeit zwischen der Komponente (D) und der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C) ist.
32. Verbundgegenstand nach Punkt 29, ferner umfassend Zusätze in wenigstens einer der Komponenten.
33. Mehrschichtiger Polymergegenstand, wie in Anspruch 22 beschrieben, umfassend in der Reihenfolge:
eine erste Schicht aus einem im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymer, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleitete copolymerisierte Einheiten umfasst;
eine zweite Schicht, umfassend ein Gemisch aus
(i) einem Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymer und
(ii) einem im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymer, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleitete copolymerisierte Einheiten umfasst;
eine dritte Schicht, umfassend ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer, in dem weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das eine oder mehrere anhängige primäre oder sekundäre Amingruppen aufweist, und
eine vierte Schicht, umfassend ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer, in dem weniger als 10% der

kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, wobei eine Schälffestigkeit zwischen der zweiten Schicht und der dritten Schicht größer als eine Schälffestigkeit zwischen der ersten Schicht und der dritten Schicht ist.

34. Geformter Verbundartikel nach Punkt 33.

35. Geformter Verbundgegenstand nach Punkt 34, ausgewählt aus einem Flächengebilde, einem Schlauch, einem Rohr, einer Drahtbeschichtung, einem Kabelmantel und einem Behälter.

36. Verbundgegenstand nach Punkt 23, ferner umfassend Zusätze in wenigstens einer der Komponenten.

37. Verbundgegenstand nach Punkt 19, ferner umfassend Zusätze in wenigstens einer der Komponenten.

38. Verbundgegenstand nach Punkt 4, wobei das fluorhaltige Monomer Hexafluorpropylen ist.

[0079] Die zahlreichen Vorteile eines erfindungsgemäßen Verbundgegenstands sind weiter in den nachfolgenden, nichteinschränkenden Beispielen dargestellt, in denen sich alle Teile und Prozentangaben, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht beziehen.

[0080] In den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden verschiedene Verbundgegenstände hergestellt und die Haftung zwischen den Komponenten, oder Schichten, beurteilt.

[0081] Die Abkürzungen für die verwendeten Materialien sind gemäß dem folgenden Schema in Tabelle 1 festgelegt.

Tabelle 1

Abkürzung	Beschreibung
VDFP (VDF enthaltendes Fluorpolymer)	Ein Terpolymer aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid, im Handel unter der Handelsbezeichnung THV 500G erhältlich von Dyneon LLC, St. Paul, Minn.
PA (im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer mit anhängigen Amingruppen)	Ein Polyamid 12 mit anhängigem Amin, im Handel unter der Handelsbezeichnung GRILAMD FE 4943 erhältlich von EMS Chemie AG, Schweiz
NF (im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer)	Polyamid 12, im Handel unter der Handelsbezeichnung Vestamid™ erhältlich von Huls America, Piscataway, N.J.
FEP	Eine Folie aus perfluoriertem Ethylen-Propylen, im Handel erhältlich von DuPont

POLYMER 1	Ein Terpolymer aus Ethylen, Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen, im Handel unter der Handelsbezeichnung X6820 erhältlich von Dyneon LLC, St. Paul, Minn.
POLYMER 2	91% Tetrafluorethylen (TFE) - 9% Propylen (P) (Gew.-%); T_m 205°C

[0082] POLYMER 2 wurde mittels des in WO 96/18665 (Greuel) beschriebenen Verfahrens hergestellt. Genauer gesagt wurde ein vertikal gerührtes 150-l-Polymerisationsreaktionsgefäß mit 120.000 g entionisiertem Wasser, 70 g KOH, 430 g K_2HPO_4 , 694 g Ammoniumperfluorooctanoat, 1.023 g einer 20%igen Lösung aus $C_4F_9SO_2Na$ in entionisiertem Wasser gefüllt. Dann wurde das Reaktionsgefäß abwechselnd evakuiert und mit N_2 gespült, bis der O_2 -Gehalt geringer als etwa 50 ppm war. Dann wurde das Reaktionsgefäß evakuiert, die Temperatur auf etwa 71°C erhöht und die Rührgeschwindigkeit auf etwa 210 UpM eingestellt. Danach wurde das Reaktionsgefäß mit etwa 3929 g TFE und etwa 79 g Propylen gefüllt, wobei sich ein Druck von etwa 15,2 bar (220 psig) ergab. Die Polymerisation wurde initiiert, indem eine 5%ige Lösung aus $(NH_4)_2S_2O_8$ in entionisiertem Wasser mithilfe einer Dosierungspumpe mit etwa 25 g/min in das Reaktionsgefäß gegeben wurde, bis 1 Äquivalent $(NH_4)_2S_2O_8$ eingegeben war (etwa 3.200 g Lösung). Nachdem ein Druckabfall beobachtet wurde, wurde die laufende Zugabe, die aus 91% TFE und 9% Propylen bestand, gestartet und kontinuierlich durch das Kontrollsystem des Reaktionsgefäßes angepasst, um den gewünschten Druck aufrechtzuerhalten. Die Polymerisation wurde 5 Stunden nach Beginn der laufenden Zugabe beendet, indem das Rühren verlangsamt wurde, nachdem 31.300 g TFE und 3.080 g Propylen zugegeben waren, was eine berechnete mittlere Reaktionsgeschwindigkeit von 57 g/l-h ergab. Dann wurde das Reaktionsgefäß belüftet, abgekühlt und entleert, um den Latex zu isolieren. Das so erhaltene Polymer wurde durch Zugabe von HCl zu dem Latex koaguliert, granuliert, sechs Mal mit entionisiertem Wasser gewaschen und über Nacht in einem Ofen bei 120°C getrocknet.

Beispiel 1

[0083] In Beispiel 1 wurden 30 g POLYMER 1 und 10 g VDFP mithilfe eines Messkneters RHEOMIX 600 mit Scheibenmessern, erhältlich von Haake Buchler Instruments Inc., der auf eine Temperatur von 230°C und eine Knetrotorgeschwindigkeit von 50 UpM eingestellt war, gemischt. Die Pellets der beiden Komponenten wurden in die Knetkammer gefüllt und zehn Minuten lang gemischt. Die in der Knetkammer gemischte Verbindung, d. h. das Gemisch, wurde aus dem Knetter entfernt und bei 230°C mithilfe eines 0,0254-cm-Abstandsblechs und einer erwärmten Etagenpresse von Wabash Hydraulic Press Co. zu einem Flächengebilde mit einer ungefähren Dicke von 0,0254 cm geformt.

[0084] Aus 1,25 cm × 5,0 cm großen Proben des Gemischflächengebildes und einem 2,54 cm × 7,62 cm × 0,038 cm dicken extrudierten Flächengebilde aus POLYMER 1 wurde ein Verbundgegenstand hergestellt. Ein 1,25 cm × 5,0 cm × 0,0254 cm dickes Flächengebilde aus PA wurde auf der anderen Seite des Gemischflächengebildes angebracht. Schließlich wurde ein 2,54 cm × 7,62 cm × 0,038 cm dickes Flächengebilde aus NF neben der PA-Schicht angebracht, was eine endgültige Struktur mit einer NF-Schicht, einer PA-Schicht, einer Gemischschicht und schließlich einer Schicht aus POLYMER 1 ergab. Unter Bezugnahme auf [Fig. 6](#) ist eine Schichtstruktur **60**, wie in der Prüfung der Schichthaftung verwendet, dargestellt. Für Prüfungszwecke erstrecken sich die Schicht **66** aus POLYMER 1 und die NF-Schicht **68** über die Gemischschicht **62** und die PA-Schicht **64** hinaus.

[0085] Die Haftung zwischen den Schichten wurde mittels ASTM D-1876, üblicherweise als "T-Schältest" bekannt, geprüft. Um die Prüfung mithilfe des T-Schältests zu vereinfachen, wurde während des Pressens und Erwärmens des Verbunds zwischen der Schicht **66** aus POLYMER 1 und der NF-Schicht **68** ein Flächengebilde mit einer 0,00762 cm dicken FEP-Folie entlang der Ränder der schmaleren Kanten der Gemischschicht **62** und der Schicht **64** aus aminmodifiziertem Polyamid angebracht. Die FEP-Folie haftete weder an der Schicht **66** aus POLYMER 1 noch an der NF-Schicht **68** und wurde nur zur Bildung eines "Aufhängers" für POLYMER 1 und eines "Aufhängers" für NF zum Einsetzen in die Backen des Prüfgeräts verwendet.

[0086] Drei identische Verbunde wurden gleichzeitig unter Druck in einer erwärmten Etagenpresse von Wa-

Wabash Hydraulic Press Co. bei 230°C und 686 kPa 3 Minuten lang erwärmt. Die Proben wurden aus der Presse entnommen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die Schälfestigkeit oder Haftung wurde an den Proben gemäß ASTM D 1876 (T-Schältest) gemessen. Als Prüfgerät wurde eine Prüfmaschine INSTRON Modell 1125, erhältlich von Instron Corp., eingestellt auf eine Kreuzkopfgeschwindigkeit von 100 mm/min verwendet. Die Schälfestigkeit wurde als die während des Schältests gemessene, durchschnittliche Belastung berechnet.

Vergleichsbeispiel C1

[0087] Im Vergleichsbeispiel C1 wurde eine Probe eines Verbunds wie in Beispiel 1 hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass keine PA-Schicht zwischen der Gemischschicht und der NF-Schicht angebracht wurde.

Vergleichsbeispiel C2

[0088] Im Vergleichsbeispiel C2 wurde eine Probe eines Verbunds wie in Beispiel 1 hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass keine Gemischschicht zwischen der Schicht aus POLYMER 1 und der PA-Schicht verwendet wurde.

[0089] Anhand der Beispiele 2 und 3 wurde ein erfindungsgemäßer Verbundgegenstand beurteilt, bei dem die Dehydrofluorierung des VDF-Polymers einen Katalysator umfasste.

Beispiel 2

[0090] In Beispiel 2 wurden 40 g PA weiter durch Zugabe von 0,4 g des Katalysators Dynamar™ FX 5166, erhältlich von Dyneon LLC (St. Paul, Minn.) und 0,4 g Calciumhydroxidpulver in einem Messknetter RHEOMIX 600 mit Scheibenmessern, erhältlich von Haake Buchler Instruments Inc., der auf eine Temperatur von 200°C und eine Knetrotorgeschwindigkeit von 50 UpM eingestellt war, modifiziert. Die PA-Pellets wurden in der Knetkammer zunächst ungefähr eine Minute geschmolzen, danach der Phasentransferkatalysator und das Calciumhydroxid zugegeben und die gesamte Zusammensetzung weitere fünf Minuten lang gemischt. Die in der Knetkammer gemischte katalysierte Verbindung wurde aus dem Knetter entfernt und bei 230°C mithilfe eines 0,0254-cm-Abstandsblechs und einer erwärmten Etagenpresse von Wabash Hydraulic Press Co. zu einem Flächengebilde mit einer ungefähren Dicke von 0,0254 cm geformt. Nach dem Abkühlen wurde ein Verbund wie in Beispiel 1 hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass die PA-Schicht durch ein 1,25 cm × 5,04 cm Flächengebilde aus der vorstehend beschriebenen, in der Knetkammer gemischten, katalysierten Verbindung, die den Phosphonium-Calciumhydroxid-Katalysator enthielt, ersetzt wurde.

Beispiel 3

[0091] In Beispiel 3 wurden 40 g PA weiter durch Zugabe von 0,2 g 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), erhältlich von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wis., in einem Messknetter RHEOMIX 600 mit Scheibenmessern, erhältlich von Haake Buchler Instruments Inc., der auf eine Temperatur von 200°C und eine Knetrotorgeschwindigkeit von 50 UpM eingestellt war, modifiziert. Die PA-Pellets wurden in der Knetkammer zunächst ungefähr eine Minute geschmolzen, danach DMAP zugegeben und die gesamte Zusammensetzung weitere fünf Minuten lang gemischt. Das Gemisch wurde anschließend aus dem Knetter entfernt und bei 230°C mithilfe eines 0,0254-cm-Abstandsblechs und einer erwärmten Etagenpresse von Wabash Hydraulic Press Co. zu einem Flächengebilde mit einer ungefähren Dicke von 0,0254 cm geformt. Nach dem Abkühlen wurde ein Verbund wie in Beispiel 1 hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass die PA-Schicht durch ein 1,25 cm × 5,04 cm Flächengebilde aus der vorstehend beschriebenen, in der Knetkammer gemischten, katalysierten Verbindung, die den DMAP-Katalysator enthielt, ersetzt wurde.

Beispiel 4

[0092] In Beispiel 4 wurden Proben wie in Beispiel 1 hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass das Gemisch aus 36 g POLYMER 1 und 4 g VDFP bestand.

Beispiel 5

[0093] In Beispiel 5 wurden Proben wie in Beispiel 1 hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass das Gemisch aus 20 g POLYMER 1 und 20 g VDFP bestand.

Beispiel 6

[0094] In Beispiel 6 wurden Proben wie in Beispiel 1 hergestellt und geprüft, mit der Ausnahme, dass das Gemisch aus 10 g POLYMER 1 und 30 g VDFP bestand.

[0095] Die Prüfergebnisse der Beispiele 1–6 und V1–V2 gehen aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2

Bsp.	Schälfestigkeitswert (kg/2,54 cm)	Versagen der Grenzfläche
1	28,3	Kohäsionsversagen der NF-Schicht
2	13,6	Gemisch-/PA-Schicht
3	18,1	Gemisch-/PA-Schicht
4	13,0	Gemisch-/PA-Schicht
5	15,8	Gemisch-/PA-Schicht
6	11,4	Gemisch-/PA-Schicht
V1	1,3	Gemisch-/NF-Schicht
V2	5,9	POLYMER 1-/PA-Schicht

Beispiel 7

[0096] In Beispiel 7 wurden 30 g POLYMER 2 und 10 g VDFP mithilfe eines Messkneters RHEOMIX 600 mit Scheibenmessern, erhältlich von Haake Buchler Instruments Inc., der auf eine Temperatur von 230°C und eine Knetrotorgeschwindigkeit von 50 UpM eingestellt war, gemischt. Die Pellets der beiden Komponenten wurden in die Knetkammer gefüllt und zehn Minuten lang gemischt. Das Gemisch wurde anschließend aus dem Knetter entfernt und bei 230°C mithilfe eines 0,0254-cm-Abstandsblechs und einer erwärmten Etagenpresse von Wabash Hydraulic Press Co. zu einem Flächengebilde mit einer ungefähren Dicke von 0,0254 cm geformt.

[0097] Aus 1,25 cm × 5,08 cm großen Proben der Gemischfolie und einem 2,54 cm × 7,62 cm × 0,038 cm dicken Flächengebilde aus POLYMER 2 wurde ein Verbund hergestellt. Ein 1,25 cm × 5,0 cm × 0,0254 cm dickes Flächengebilde aus PA wurde auf der anderen Seite des Gemischflächengebildes angebracht. Schließlich wurde ein 2,54 cm × 7,62 cm × 0,0381 cm dickes Flächengebilde aus NF neben dem PA-Flächengebilde angebracht, was eine endgültige Struktur mit einer NF-Schicht, einer PA-Schicht, einer Gemischschicht und schließlich einer Schicht aus POLYMER 2 ergab. Diese Schichtstruktur ähnelte der in [Fig. 5](#) Dargestellten, mit der Ausnahme, dass Schicht 80 aus POLYMER 2 hergestellt war.

Vergleichsbeispiel 3

[0098] In Vergleichsbeispiel 3 wurde eine Probe wie in Beispiel 7 hergestellt, mit der Ausnahme, dass keine Gemischschicht aus POLYMER 2-VDFP-Fluorpolymer verwendet wurde.

[0099] Alle Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden wie vorstehend in Beispiel 1 beschrieben geprüft. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle 1 hervor. Hier sind die Schälfestigkeitswerte und die Schichtgrenzfläche angegeben, die während der Prüfung aufblätterte.

[0100] Die Testergebnisse von Beispiel 7 und V3 gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3

Bsp.	Schälfestigkeitswert (kg/2,54 cm)	Versagen der Grenzfläche
7	1,5	Gemisch- / PA-Schicht
V3	0,2	POLYMER 2- / PA-Schicht

[0101] Aus den vorstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen geht hervor, dass eine Zusammensetzung bestehend aus einem Gemisch aus im Wesentlichen VDF-freiem Fluorpolymer und VDF enthaltendem Fluorpolymer zur Verbesserung der Haftung des im Wesentlichen VDF-freien Fluorpolymers an einem anhängiges Amin enthaltenden nicht-fluorierten Polymermaterial verwendet werden kann.

Patentansprüche

1. Verbundgegenstand, umfassend:

- (a) eine Gemischkomponente mit einer ersten und einer zweiten Oberfläche, wobei die Gemischkomponente:
- (i) 5 bis 75 Gew.-% eines Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymers, umfassend Fluorpolymere, die sich von Vinylidenfluorid ableiten, und Fluorpolymere, die sich von anderen Monomeren ableiten, welche in polymerisierter Form Monomersequenzen ähnlich denen von polymerisiertem Vinylidenfluorid mit der Mikrostruktur eines kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatoms zwischen kohlenstoffgebundenen Fluoratomen bilden; und
 - (ii) 95 bis 25 Gew.-% eines ersten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymers, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleiteten, copolymerisierten Einheiten enthält, umfasst; und
- (b) eine im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente, in der weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, welche auf der ersten Oberfläche der Gemischkomponente haftet, wobei die nicht-fluorierte Polymerkomponente
- (i) eine oder mehrere anhängige primäre oder sekundäre Amingruppen aufweist und
 - (ii) eine freiliegende Oberfläche bereitstellt.

2. Verbundgegenstand nach Anspruch 1, wobei das Vinylidenfluorid enthaltende Fluorpolymer (i) der Komponente (a) copolymerisierte Vinylidenfluorid-Einheiten oder copolymerisierte Einheiten anderer Monomere, ausgewählt aus Trifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen und 2-Hydropentafluorpropylen, und gegebenenfalls (iii) mindestens ein damit copolymerisierbares Monomer umfasst.

3. Verbundgegenstand nach Anspruch 2, wobei das Monomer (iii) aus einem fluorhaltigen Monomer, einem fluorfreien, ungesättigten Olefinmonomer, einem iod- oder bromhaltigen, ungesättigten Olefinmonomer oder einer Kombination davon ausgewählt ist.

4. Verbundgegenstand nach Anspruch 3, wobei

- (a) das fluorhaltige Monomer aus Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, einem fluorierten Vinylether und einem fluorhaltigen Diolefin ausgewählt ist;
- (b) das fluorfreie, ungesättigte Olefinmonomer aus Ethylen, Propylen und Butadien ausgewählt ist und
- (c) das iod- oder bromhaltige, ungesättigte Olefinmonomer aus Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluor-1-buten ausgewählt ist.

5. Verbundgegenstand nach Anspruch 1, wobei die anhängige Amingruppe eine primäre Amingruppe ist.

6. Verbundgegenstand nach Anspruch 1, wobei die Komponente (b) des Weiteren einen Katalysator umfasst.

7. Verbundgegenstand nach Anspruch 6, wobei der Katalysator eine Kombination aus einer Organo-Oniumverbindung und einem Säureakzeptor umfasst, oder wobei der Katalysator eine aus einer aliphatischen Aminverbindung, einer Arylaminverbindung oder einer Amidaminverbindung ausgewählte Aminverbindung umfasst.

8. Verbundgegenstand nach Anspruch 1, wobei die Gemischkomponente etwa 10 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-% des Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymers und etwa 25 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% des ersten,

im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymers umfasst.

9. Verbundgegenstand nach Anspruch 1, ferner umfassend
(c) eine zweite, im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente, in der weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, welche auf der freiliegenden Oberfläche der Komponente (b) haftet.

10. Verbundgegenstand nach Anspruch 1 oder 9, wobei die Komponente (b) oder die Komponente (c) aus einem Polyamid, einem Polyamid, einem Polyurethan, einem Polyolefin, einem Polystyrol, einem Polyester, einem Polycarbonat, einem Polyketon, einem Polyharnstoff, einem Polyacrylat und einem Polymethacrylat ausgewählt ist.

11. Verbundgegenstand nach Anspruch 1 oder 9, wobei die Komponente (b) oder die Komponente (c) jeweils ein Elastomer ist.

12. Verbundgegenstand nach Anspruch 9, wobei die Komponente (c) ein Polyamid ist.

13. Verbundgegenstand nach Anspruch 1, ferner umfassend
(d) eine vierte Komponente, umfassend ein zweites, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreies Fluorpolymer, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleiteten, copolymerisierten Einheiten enthält, welche auf der zweiten Oberfläche der Gemischkomponente (a) haftet, wobei der Schälhaftigkeitswert zwischen der Gemischkomponente (a) und der Komponente (b) größer als der Schälhaftigkeitswert zwischen der Komponente (d) und der Komponente (b) ist.

14. Verbundgegenstand nach Anspruch 1 oder 13, wobei jeweils das erste, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (a) oder das zweite, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (d) im Wesentlichen frei von (i) copolymerisierten Vinylidenfluorideinheiten oder (ii) copolymerisierten Einheiten anderer Monomere, ausgewählt aus Trifluorethylen, 1-Hydropentafluorpropylen, 2-Hydropentafluorpropylen und gegebenenfalls mindestens einem damit copolymerisierbaren Monomer, ist.

15. Verbundgegenstand nach Anspruch 1 oder 13, wobei das erste, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (a) oder das zweite, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (d) aus copolymerisierten Einheiten von (i) aus Hexafluorpropylen, Tetrafluorpropylen, Chlortrifluorethylen, einem fluorierten Vinylether und Kombinationen davon ausgewählten fluorhaltigen Monomeren und gegebenenfalls (ii) einem fluorfreien, ungesättigten Olefincomonomer und gegebenenfalls (iii) einem iod- oder bromhaltigen, ungesättigten Olefinmonomer besteht.

16. Verbundgegenstand nach Anspruch 15, wobei das fluorfreie, ungesättigte Olefinmonomer aus Ethylen, Propylen und Butadien ausgewählt ist und das iod- oder bromhaltige Olefinmonomer aus Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluor-1-buten ausgewählt ist.

17. Verbundgegenstand nach Anspruch 15, wobei das erste, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (a) oder das zweite, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer der Komponente (d) aus copolymerisierten Einheiten von Tetrafluorethylen und mindestens einem anderen, aus Hexafluorpropylen, einem fluorierten Vinylether, Ethylen und Propylen ausgewählten Monomer besteht.

18. Verbundgegenstand nach Anspruch 13, wobei das erste und das zweite, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreie Fluorpolymer gleich oder einander ähnlich sind.

19. Verbundgegenstand nach Anspruch 13, ferner umfassend:
(c) eine zweite, im Wesentlichen nicht-fluorierte Polymerkomponente, in der weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, welche auf der freiliegenden Oberfläche der Komponente (b) haftet.

20. Verfahren zum Anhaften eines im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymers, in dem weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, auf einem Fluorpolymer, umfassend Bereitstellen (A) des nichtfluorierten Polymers, (B) eines Gemischs aus (i) einem Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymer, umfassend Fluorpolymere, die sich von Vinylidenfluorid ableiten, und Fluorpolymere, die sich von anderen Monomeren ableiten, welche in polymerisierter Form Monomersequenzen ähnlich denen von polymerisiertem Vinylidenfluorid mit der Mikrostruktur eines kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatoms zwischen

kohlenstoffgebundenen Fluoratomen bilden; und (ii) einem ersten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymer, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleitete copolymerisierte Einheiten enthält, und (C) eines im Wesentlichen nicht-fluorierten Polymers, in dem weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das eine oder mehrere anhängige primäre oder sekundäre Amingruppen aufweist, und sequentiell oder gleichzeitig

- Anhaften der Gemischkomponente (B) an der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C) und
- Anhaften der nicht-fluorierten Polymerkomponente (A) an der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C).

21. Verfahren nach Anspruch 20, ferner umfassend:

Anhaften einer zweiten, im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymerkomponente (D), die weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleitete, copolymerisierte Einheiten umfasst, an der Komponente (B), wobei eine Schälhaftigkeit zwischen der Gemischkomponente (B) und der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C) größer als eine Schälhaftigkeit zwischen der Komponente (D) und der anhängiges Amin aufweisenden Komponente (C) ist.

22. Mehrschichtiger Polymergegenstand, umfassend in der Reihenfolge:

eine erste Schicht aus einem im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymer, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleitete copolymerisierte Einheiten umfasst;

eine zweite Schicht, umfassend ein Gemisch aus

(i) einem Vinylidenfluorid enthaltenden Fluorpolymer, umfassend Fluorpolymere, die sich von Vinylidenfluorid ableiten, und Fluorpolymere, die sich von anderen Monomeren ableiten, welche in polymerisierter Form Monomersequenzen ähnlich denen von polymerisiertem Vinylidenfluorid mit der Mikrostruktur eines kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatoms zwischen kohlenstoffgebundenen Fluoratomen bilden; und

(ii) einem im Wesentlichen vinylidenfluoridfreien Fluorpolymer, das weniger als 3 Gew.-% von Vinylidenfluorid abgeleitete copolymerisierte Einheiten enthält;

eine dritte Schicht, umfassend ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer, in dem weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das eine oder mehrere anhängige primäre oder sekundäre Amingruppen aufweist, und

eine vierte Schicht, umfassend ein im Wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer, in dem weniger als 10% der kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind;

wobei eine Schälhaftigkeit zwischen der zweiten Schicht und der dritten Schicht größer als eine Schälhaftigkeit zwischen der ersten Schicht und der dritten Schicht ist.

23. Geformter Verbundgegenstand nach Anspruch 1 oder 22.

24. Geformter Verbundgegenstand nach Anspruch 23, ausgewählt aus einem Flächengebilde, einem Schlauch, einem Rohr, einer Drahtbeschichtung, einem Kabelmantel und einem Behälter.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

