

(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2004-528205

(P2004-528205A)

(43) 公表日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl.⁷

B 3 2 B 27/16

B 3 2 B 27/30

C 0 9 D 127/12

F I

B 3 2 B 27/16

B 3 2 B 27/30

C 0 9 D 127/12

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2002-592384 (P2002-592384)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月13日 (2002.3.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年11月19日 (2003.11.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/007949
 (87) 国際公開番号 W02002/094914
 (87) 国際公開日 平成14年11月28日 (2002.11.28)
 (31) 優先権主張番号 09/862, 125
 (32) 優先日 平成13年5月21日 (2001.5.21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500467390
 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 55133-
 3427, セント ポール, ピー. オー.
 ボックス 33427, スリーエム セン
 ター
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100095360
 弁理士 片山 英二
 (74) 代理人 100093676
 弁理士 小林 純子
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマーを基材に結合させる方法、およびそれから得られる複合物品

(57) 【要約】

多層構造は、基材に結合されたフルオロポリマー層を含む。紫外放射線のような化学放射線に結合形成組成物を暴露して結合を形成することにより、この構造を製造する。結合形成組成物は、光吸収電子供与体を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光吸収電子供与体を含む結合形成組成物を、フルオロポリマーと基材との間に提供する工程と、

前記結合形成組成物を化学放射線に暴露する工程と、

を含む、フルオロポリマーを基材に結合させる方法。

【請求項 2】

前記光吸収電子供与体が、芳香族アミン、脂肪族アミン、芳香族ホスフィン、芳香族チオエーテル、チオフェノール、チオレート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 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記結合形成組成物がアミノ置換オルガノシランを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記結合形成組成物がオニウム塩を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記フルオロポリマーが、ペルフルオ素化ポリマーまたは部分的にフッ素化されたポリマーから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

提供する工程が、(a) 前記フルオロポリマーの表面を前記結合形成組成物で処理して、前記フルオロポリマーの処理表面を前記基材の表面と接触させる工程か、(b) 前記基材の表面を前記結合形成組成物で処理して、前記基材の処理表面を前記フルオロポリマーの表面と接触させる工程か、または(c) 前記基材と前記結合形成組成物との混合物を形成して、前記混合物の表面を前記フルオロポリマーの表面と接触させる工程を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記基材が(a) 無機基材または(b) 有機基材を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

化学放射線への暴露後に、前記結合形成組成物を加熱する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記フルオロポリマーを通して前記結合形成組成物を化学放射線に暴露する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記光吸収電子供与体が重合性である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記化学放射線が、210 nm と 290 nm との間で最大波長を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

フルオロポリマーと基材との間の前記結合形成組成物に熱または圧力を適用する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記光吸収電子供与体がフッ素化部分を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記光吸収電子供与体がポリエチレンイミンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

フッ素化アニリンをフルオロポリマー表面に適用する工程と、

結合形成組成物を化学放射線に暴露する工程と、

を含む、フルオロポリマー表面を処理する方法。

【請求項 16】

50

表面を有するフルオロポリマーと、
表面を有する基材と、
前記フルオロポリマーの表面と前記基材の表面との間に挿入された、光吸収電子供与体を含む結合形成組成物と、
を含む、複合物。

【請求項 17】

前記光吸収電子供与体が、芳香族アミン、アルキルアミン、芳香族ホスフィン、芳香族チオエーテル、チオフェノール、チオレート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 16 に記載の複合物。

【請求項 18】

前記結合形成組成物が第一級アミンを含む、請求項 16 に記載の複合物。

【請求項 19】

前記結合形成組成物がアミノ置換オルガノシランを含む、請求項 16 に記載の複合物。

【請求項 20】

前記結合形成組成物がオニウム塩を含む、請求項 16 に記載の複合物。

【請求項 21】

前記基材が (a) 無機基材または (b) 有機基材を含む、請求項 16 に記載の複合物。

【請求項 22】

基材層に積層化されたフルオロポリマー層を含む物品であって、前記基材層が光吸収電子供与体を含む物品。

【請求項 23】

N - メチル - N - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルアニリン、N - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルアニリン、4 - (n - ペルフルオロブチル) - N , N - ジメチルアニリン、4 - (ペンタフルオロイソプロピル) - N , N - ジメチルアニリンまたは 4 - (ペルフルオロテトラヒドロフルフリル) - N , N - ジメチルアニリンを含む組成物。

【請求項 24】

光吸収電子供与体と化学放射線との組み合わせへの暴露表面を含む、ポリマー基材への結合に適切した、処理済みのフルオロポリマー基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロポリマーを基材に結合させる方法および組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素含有ポリマー（「フルオロポリマー」としても既知）は、工業的に有用な種類の材料である。フルオロポリマーは、例えば、架橋フルオロエラストマーおよび半結晶性またはガラス質フルオロポリマーを含む。フルオロポリマーは一般的に高温安定性であり、高温において特に有用である。それらは極低温でも、極度の強靱性および可撓性を示し得る。これらのフルオロポリマーの多くは、広範囲の様々な溶媒において殆ど不溶性であり、かつ一般的に耐化学薬品性である。幾つかは、極めて低い誘電損失および高い絶縁耐力を有し、かつ特有の非接着性および低い摩擦性を有し得る。フルオロエラストマー、特に、ヘキサフルオロプロピレンのような他のエチレン系不飽和ハロゲン化モノマーとのフッ化ビニリデンのコポリマーは、シール、ガスケットおよびライニングのような高温用途において特に有用性を有する。

【0003】

フルオロポリマーを含有する多層構造は、広範囲の産業用途を有する。かかる構造は、例えば、燃料線ホースおよび関連容器において、ならびに化学加工分野におけるホースまたはガスケットにおいて有用性が見出される。多層化物品の層間の接着力は、完成物品の用途次第で様々な性能基準に適合する必要がある。しかしながら、層の 1 つがフルオロポリマーである場合、部分的にフルオロポリマーの非接着性のため、高い結合強度を確立する

10

20

30

40

50

ことはしばしば困難である。この課題を解決するために、様々な方法が提案されている。1つのアプローチは、フルオロポリマー層と第2のポリマー層との間で接着剤層または結合層を使用することである。強力な還元剤（例えば、ナトリウムナフタリド）の使用およびコロナ放電を含む、フルオロポリマー層に対する表面処理も、接着力を強化するために利用されている。フッ化ビニリデンから誘導された共重合単位を含有するフルオロポリマーの場合、フルオロポリマー表面へのポリアミン試薬の適用またはフルオロポリマー自体内へのポリアミン試薬の組み入れと同様に、塩基のような脱フッ化水素化剤へのフルオロポリマーの暴露が使用されている。

【0004】

【特許文献1】

米国特許第5,658,671号明細書

【特許文献2】

米国特許第4,338,237号明細書

【特許文献3】

米国特許第5,285,002号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

多層構造は、炭化水素ポリマーのような基材に結合されたフルオロポリマーを含む。熱、圧力またはそれらの組み合わせを任意に伴って、紫外放射線のような化学放射線に結合形成組成物を暴露して結合を形成することにより、この構造を製造する。結合形成組成物は、光吸収電子供与体を含む。結合形成組成物には、接着剤材料が含まれなくてもよい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

一態様において、フルオロポリマーを基材に結合させる方法は、フルオロポリマーと基材との間に結合形成組成物を提供する工程と、結合形成組成物を化学放射線に暴露する工程とを含む。

【0007】

もう1つの態様において、フルオロポリマーを基材に結合させる方法は、フルオロポリマーの表面を結合形成組成物で処理する工程と、フルオロポリマーの表面を基材の表面と接触させる工程と、結合形成組成物を化学放射線に暴露する工程とを含む。特定の実施形態においては、フルオロポリマーの表面を基材と接触させる工程の前に、結合形成組成物を化学放射線に暴露する工程を実行してもよい。

【0008】

もう1つの態様において、基材に結合されたフルオロポリマーを結合させる方法は、基材と前記結合形成組成物との混合物を形成する工程と、混合物の表面をフルオロポリマーの表面と接触させる工程と、結合形成組成物を化学放射線に暴露する工程とを含む。

【0009】

もう1つの態様において、ポリマー基材への結合に適した、処理済みのフルオロポリマー基材は、光吸収電子供与体と化学放射線との組み合わせへの暴露表面を含む。

【0010】

様々な方法で、フルオロポリマーと基材との間に結合形成組成物を提供することができる。例えば、フルオロポリマーの表面を結合形成組成物で処理してもよく、そしてフルオロポリマーの処理表面を基材の表面と接触させてもよい。または基材の表面を結合形成組成物で処理してもよく、そして基材の処理表面をフルオロポリマーの表面と接触させてもよい。特定の実施形態においては、フルオロポリマーと結合形成組成物との混合物を押出してもよく、そして押出された混合物の表面を基材の表面と接触させてもよい。他の実施形態においては、基材またはフルオロポリマーを溶液からキャストすることができ、またはモノマーから重合することができる。

【0011】

10

20

30

40

50

特定の実施形態において、この方法は、化学放射線への暴露後に、結合形成組成物を加熱する工程を含んでもよい。フルオロポリマーを通して結合形成組成物を化学放射線に暴露してもよい。

【0012】

もう1つの態様において、複合物品は、表面を有するフルオロポリマーと、表面を有する基材と、フルオロポリマーの表面と基材の表面との間に挿入された、光吸収電子供与体を含む結合形成組成物とを含む。さらにもう1つの態様において、物品は、基材層に積層化されたフルオロポリマー層を含み、ここでは基材層は光吸収電子供与体を含む。

【0013】

もう1つの態様において、フルオロポリマー表面を処理する方法は、フッ素化アミンまたはフッ素化アニリンをフルオロポリマー表面に適用する工程と、結合形成組成物を化学放射線に暴露する工程とを含む。

10

【0014】

もう1つの態様において、組成物は、N - メチル - N - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルアニリン、N - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルアニリン、4 - (n - ペルフルオロブチル) - N, N - ジメチルアニリン、4 - (ペンタフルオロイソプロピル) - N, N - ジメチルアニリン、4 - (ペルフルオロテトラヒドロフルフリル) - N, N - ジメチルアニリンおよびジエチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルアミンの少なくとも1つを含む。

【0015】

結合形成組成物は、光吸収電子供与体を含む。光吸収電子供与体は、芳香族アミン、脂肪族アミン、芳香族ホスフィン、芳香族チオエーテル、チオフェノール、チオレートまたはそれらの組み合わせであってよい。芳香族アミンは、N, N - ジアルキルアニリン、N - アルキルアニリンまたはアニリンのようなアニリンであってよい。光吸収電子供与体は、フルオロアルキル基のようなフッ素化部分を有してもよい。光吸収電子供与体は、重合性であってもよい。チオレートは、メルカプト含有化合物の塩であり得る。

20

【0016】

結合形成組成物は、アルキルアミン、アリールアミン、アルケニルアミンのような一置換、二置換もしくは三置換アミンのような脂肪族または芳香族アミン、あるいは加水分解可能な置換基を有するアミノ置換オルガノシランのようなアミノ置換オルガノシランをさらに含んでもよい。特定の実施形態において、結合形成組成物はオニウム塩を含んでもよい。フルオロポリマーは、フッ素化エチレンおよびプロピレンポリマーのようなフッ素化ポリマーであってもよい。基材は、金属またはガラスのような無機基材、あるいは非フッ素化ポリマーのような有機基材を含んでもよい。

30

【0017】

光吸収電子供与体は、結合を促進するために、例えば、C - F 結合においてフルオロポリマーを還元し得る。結合プロセスは、光誘導電子移動プロセスであってもよい。

【発明の効果】

【0018】

結合された多層材料は、フルオロポリマーと非フッ素化ポリマーの両方が有する物理的および化学的性質の組み合わせを有し得、より低価格な、良好に機能する物品が得られる。例えば、自動車用ホースおよび容器構造、抗汚染性フィルム、低エネルギー表面PSAテープ、ならびに航空機用コーティングにおいて、フルオロポリマー成分を使用することができる。結合プロセスは、フルオロポリマーと基材との間の接着力を促進することができる、穏和な光化学積層化である。導電性および光沢のある金属を腐食から保護するためにその上にクラディングされているフルオロポリマー、遠距離通信用に、物理的強度および耐化学薬品性を強化するためにガラス繊維上にクラディングされているフルオロポリマー、または多層材料において炭化水素基材に結合されたフルオロポリマー層を有する複合物品を形成するために、結合形成組成物を使用することができる。化学放射線による結合に影響を及ぼす能力は、ペルフルオロポリマーにおける光像化/フォトリソグラフィーを可能にすることもできる。

40

50

【 0 0 1 9 】

本発明の 1 つ以上の実施形態の詳細は、添付の図面および以下の説明において明らかである。本発明の他の特徴、目的および利点は、明細書および図面から、ならびに特許請求の範囲から明白であろう。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 0 】

フルオロポリマー層は、基材の 1 つの表面において結合されて、例えば、積層品が形成され得る。積層品は 2 以上の層を含んでもよい。図 1 を参照すると、積層品 1 0 は、フルオロポリマー層 2 0 と基材 3 0 とを含む。結合形成組成物 4 0 は、フルオロポリマー層 2 0 と基材 3 0 との間の境界面に接触する。結合形成組成物に適用される化学放射線は、フル
10

【 0 0 2 1 】

結合形成組成物は、光吸収電子供与体を含む。結合形成組成物は、フルオロポリマーまたは基材、あるいは両方の表面への組成物コーティングの適用を容易にするための溶媒を含んでもよい。基材とフルオロポリマー表面とを接触させる前に、例えば、乾燥させることによって、溶媒を除去することができる。使用される場合、いずれの溶媒も、フッ素化溶媒、例えば、少なくとも 1 つのフッ素化部分を有するフッ素化溶媒であってよい。フッ素化溶媒は、いずれの基材上に対しても結合形成組成物の湿潤を促進することに有効であり得る。好ましい高度にフッ素化された溶媒としては、例えば、ヘキサフルオロキシレン、ヘキサフルオロベンゼン等が挙げられる。
20

【 0 0 2 2 】

化学放射線は、結合形成組成物の存在下におけるフルオロポリマーと基材との間の結合に影響を及ぼすことが可能な波長を有する電磁放射線である。化学放射線は、適切な時間量の範囲内における結合に影響を及ぼすことが可能な波長において強度を有する。化学放射線は、190 nm と 700 nm との間、好ましくは 200 nm と 400 nm との間、より好ましくは 205 nm と 320 nm との間、さらにより好ましくは 210 nm と 290 nm の間、そしてさらにより好ましくは 240 nm と 260 nm との間の波長を有し得る。

【 0 0 2 3 】

化学放射線は、光吸収電子供与体により吸収される波長を有する。光吸収電子供与体は、例えば、ベンジル部分または他の芳香族部分のような化学放射線により励起されることが可能な吸収部分を有し得る。化学放射線により励起された場合、光吸収電子供与体はフルオロポリマーを還元することができる。光吸収電子供与体は、芳香族アミン、芳香族ホスフィン、芳香族チオエーテルまたはそれらの組み合わせであってよい。例えば、光吸収電子供与体は、N, N - ジアルキルアニリン、N - アルキルアニリン、フッ素化アニリンまたはアニリンのようなアニリンであってよい。特定の実施形態においては、光吸収電子供与体は、4 - ビニルアニリン、第三級アミノアクリレート（例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート）等のように重合性であってよい。光吸収電子供与体は、化学放射線に暴露される時の波長において、少なくとも 100、好ましくは少なくとも 500、より好ましくは少なくとも 1,500、さらにより好ましくは少なくとも 5,000 のモル吸光度を有し得る。幾つかの実施形態においては、光吸収電子供与体は、精製された状態では化学放射線を著しく吸収しないが、成分が組み合わされた場合に光を吸収する、個々の成分を含んでもよい。例えば、複合成分は、フルオロポリマー、基材または他の追加成分と電荷移動錯体を形成することができ、その結果、化学放射線を吸収する供与体が得られる。
30
40

【 0 0 2 4 】

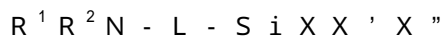
結合形成組成物は、オニウム塩を含んでもよい。オニウム塩はアンモニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、スルホキシオニウム塩、ヨードオニウム塩またはそれらの組合せであってよい。具体例としては、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリドのようなテトラアルキルアンモニウム塩、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリドのようなテトラアルキルホスホニウム塩およびトリアリールスルホニウムクロリドが挙げられる。オ
50

ニウム塩の他の例は、例えば、参照として本明細書に組み入れられる、フクシ、(特許文献1)、「フルオロエラストマーコーティング組成物(Fluoroelastomer Coating Composition)」に記載されている。

【0025】

結合形成組成物は、アミン、ホスフィン、チオール、チオエーテルまたはそれらの組合せを任意に含んでもよい。アミンは、アルキルアミン、例えば、モノアルキルアミンのような第一級アミンであってよい。アミンは、アルケニルアミンであってよい。アミンは、アミノ置換オルガノシランであってよい。アミノ置換オルガノシランは、加水分解可能な置換基を有してもよく、例えば、それはトリアルコキシシランであってよい。例えば、アミノ置換オルガノシランは、次式

10



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、H、C1-12アルキル、C1-12アルケニル、C1-12アルキニル、またはアリールであり、かつLは、二価直鎖C1-12アルキレン、C3-8シクロアルキレン、3-8員環ヘテロシクロアルキレン、C1-12アルケニレン、C3-8シクロアルケニレン、3-8員環ヘテロシクロアルケニレン、アリーレンまたはヘテロアリーレンである)を有し得る。Lは、C1-4アルキル、C2-4アルケニル、C2-4アルキニル、C1-4アルコキシ、ヒドロキシル、ハロ、カルボキシル、アミノ、ニトロ、シアノ、C3-6シクロアルキル、3-6員ヘテロシクロアルキル、単環式アリール、5-6員環ヘテロアリール、C1-4アルキルカルボニルオキシ、C1-4アルキルオキシカルボニル、C1-4アルキルカルボニル、ホルミル、C1-4アルキルカルボニルアミノまたはC1-4アミノカルボニルにより任意に置換される。Lはさらに、-O-、-S-、-N(Rc)-、-N(Rc)-C(O)-、-N(Rc)-C(O)-O-、-O-C(O)-N(Rc)-、-N(Rc)-C(O)-N(Rd)、-O-C(O)-、-C(O)-O-または-O-C(O)-O-により任意に中断される。RcおよびRdは、それぞれ独立して、水素、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、ヒドロキシアルキル、ヒドロキシルまたはハロアルキルであり、かつX、X'およびX''は、C1-18アルキル、ハロゲン、C1-8アルコキシ、C1-8アルキルカルボニルオキシまたはアミノ基である。アミノ置換オルガノシランが加水分解可能な置換基を有する場合、X、X'およびX''の少なくとも1つは、アルキル以外である。さらに、X、X'およびX''のいずれか2つは、共有結合を介して結合されていてよい。アミノ基は、アルキルアミノ基であってよい。

20

30

【0026】

結合形成組成物は、他の添加物、例えば、アルコキシビニルシランのようなビニルシラン、ポリヒドロキシ芳香族化合物、またはエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂もしくはアクリル樹脂のような熱硬化性樹脂を含んでもよい。

【0027】

フルオロポリマーは、ペルフッ素化ポリマーであってよい。例えば、フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデンとのターポリマー(THV(商標))、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロペンコポリマー(FEP)および他の融解加工可能なフッ素樹脂の場合におけるような融解加工可能なものであっても、またはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、TFEと低レベルのフッ素化ビニルエーテルとのコポリマーのような変性PTFEコポリマーおよびフルオロエラストマーの場合におけるような非融解加工可能なものであってもよい。フルオロエラストマーは、射出または圧縮成形による硬化または熱可塑性材料と通常関連する他の方法の前に加工されてよい。硬化または架橋後にフルオロエラストマーをさらに加工することは不可能である。またフルオロエラストマーは、それらの未架橋形態における溶媒から被覆されてもよい。またフルオロポリマーは、水性分散系の形態から被覆されてもよい。好ましい実施形態において、フルオロポリマーは、FEP、テトラフルオロエチレン-ペルフッ素化プロピルビニルエーテルコポリマー(PFA)、ペルフッ素化フルオロエラストマーまたはそれらの混合物であってよい。

40

50

【 0 0 2 8 】

好ましくは、フルオロポリマーは、押出可能または被覆可能な材料である。かかるフルオロポリマーは典型的に、約 100 から約 330 、より好ましくは約 150 から約 270 の範囲に及ぶ融解温度を有するフッ素樹脂である。好ましいフッ素樹脂は、VDF およびフルオロエチレンから誘導された共重合単位を含み、さらに、他のフッ素含有モノマー、非フッ素含有モノマーまたはそれらの組み合わせから誘導された共重合単位を含んでもよい。

【 0 0 2 9 】

適切なフッ素含有モノマーの例としては、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、3-クロロペンタフルオロプロペン、ペルフル素化ビニルエーテル (例えば、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ のようなペルフルオロアルコキシビニルエーテル、ならびに $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ および $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ のようなペルフルオロアルキルビニルエーテル)、ならびにペルフルオロジアリルエーテルおよびペルフルオロ-1,3-ブタジエンのようなフッ素含有ジオレフィンが挙げられる。

10

【 0 0 3 0 】

例えば、本明細書に参照として組み入れられる、ズュルツバッハ (Sulzbach) ら、(特許文献2)またはグrootaert (Groottaert)、(特許文献3)に記載の乳化重合技術を使用して、VDF含有フルオロポリマーを調製することもできる。有用な市販品として入手可能なVDF含有フルオロポリマーとしては、例えば、THV (商標) 200、THV (商標) 400、THV (商標) 500G、THV (商標) 610Xフルオロポリマー (ミネソタ州セントポールのダイニオン LLC (Dyneon LLC, St. Paul, MN) から入手可能)、キナー (KYNAR) (商標) 740フルオロポリマー (ペンシルバニア州フィラデルフィアのアトケム・ノース・アメリカ (Atocchem North America, Philadelphia, PA) から入手可能)、ハイラー (HYLAR) (商標) 700 (ニュージャージー州モリスタウンのオーシモン USA, インコーポレイテッド (Ausimont USA, Inc., Morristown, NJ) から入手可能) およびフルオレル (FLUOREL) (商標) FC-2178 (ダイニオン LLC (Dyneon, LLC) から入手可能) が挙げられる。

20

30

【 0 0 3 1 】

特に有用なフルオロポリマーは、少なくとも TFE および VDF から誘導された共重合単位を含み、ここでは VDF の量は少なくとも 0.1 重量%であるが、20 重量%未満である。好ましくは VDF の量は 3 重量%から 15 重量%、より好ましくは 10 重量%から 15 重量%の範囲に及ぶ。

【 0 0 3 2 】

適切なフルオロエラストマーの例としては、VDF-HFP コポリマー、VDF-HFP-TFE ターポリマー、TFE-プロピレンコポリマー等が挙げられる。

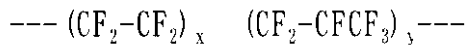
【 0 0 3 3 】

ペルフル素化コポリマー、テフロン (TEFLON) (商標) FEP (商標) は、慣例的な融解加工を行うために十分低い融解粘度を有する PTFE の望ましい特性の殆どを兼備している。FEP 樹脂は、TFE と HFP とのランダムコポリマーである。FEP におけるコモノマー含有量は 10 重量%から 15 重量%、または 25 重量%および 50 重量%であってよく、これは SF-25 および SF-50 のように示される。様々なペルフル素化ポリマーの組成および特性についてを表 1 にまとめる。

40

【 0 0 3 4 】

【表 1】



ポリマー	HFP/TFE (重量%/重量%)	融解温度 (℃)
PTFE	0/100	327
FEP	15/85	260
SF-25	25/75	180
SF-50	50/50	50

【 0 0 3 5 】

表 1 に列挙されるもののようなペルフルオロポリマーは、顕著な電気的性質、耐化学薬品性および低い表面エネルギーを有する。具体的に、それらは、広範囲の温度または周波数範囲において著しく変化することがない、高い絶縁耐力および誘電率を有する優れた絶縁体である。ペルフルオロポリマーの低い吸湿性は、湿気による影響を殆ど受けない電気的性質をもたらし得る。高温度および高圧においてさえ、ペルフルオロポリマーは、殆ど全ての化学薬品および溶媒に対して不活性であり、融解されたアルカリ金属のような強還元剤によってのみ反応する。ペルフッ素化された液体を除き、少数の化学薬品のみがペルフルオロポリマー中に吸収されるか、またはペルフルオロポリマーを膨潤させ、それらの高い結晶化度は、相対的に低い気体透過性を導く。結果として、それらは優れたバリア樹脂として機能する。それらの低い表面エネルギーおよび他の材料に対する摩擦係数は、周知の抗粘着性用途へと導く。

【 0 0 3 6 】

基材としては、金属もしくは無機ガラスのような無機基材、またはフルオロポリマーもしくは非フッ素化ポリマーのような有機基材を挙げることができる。金属は、銅またはステンレス鋼であってよい。無機ガラスは、ケイ酸塩であってよい。非フッ素化ポリマーは、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タクリル酸メチルまたはそれらの混合物であってよい。例えば、非フッ素化ポリマーは、アクリロニトリル - ブタジエンゴム (NBR)、ブタジエンゴム、塩素化およびクロロスルホン化ポリエチレン、クロロプレンゴム、エチレン - プロピレンモノマー (EPM) ゴム、エチレン - プロピレン - ジエンモノマー (EPDM) ゴム、エピクロルヒドリン (ECO) ゴム、ポリイソブチレンゴム、ポリイソプレンゴム、ポリスルフィドゴム、ポリウレタン、シリコーンゴム、ポリ塩化ビニルとNBRとのブレンド、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 - 酢酸ビニルゴム) のような非フッ素化エラストマーであってよい。適切なエチレン - 酢酸ビニルコポリマーとしては、デラウェア州ウィルミントンの E. I. デュポン・ド・ヌムール・カンパニー (E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE) から入手可能なエレバックス (ELVAX) (商標) が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

非フッ素化ポリマーとして有用なポリアミドは、一般的に市販品として入手可能である。例えば、いずれかの周知のナイロンのようなポリアミドは、多くの供給源から入手可能である。特に好ましいポリアミドは、ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6、ナイロン - 11 およびナイロン - 12 である。特定のポリアミド材料の選択は、多層物品に関する特定の用途の物理的な必要条件に基づかなければならないということに留意するべきである。例えば、ナイロン - 6 およびナイロン - 6, 6 は、ナイロン - 11 およびナイロン - 12 より良好な耐熱性を提供するのに対し、ナイロン - 11 およびナイロン - 12 は、より良好な耐化学薬品性を提供する。加えて、ナイロン - 6, T およびナイロン - 6, I のような環含有ポリアミドのみならず、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 のような他のナイロン材料を使用してもよい。適切なナイロンとしては、ニュージャージー州サマーセット

(Somerset, NJ)のクリーノバ・インコーポレイテッド(Creanova, Inc.)から入手可能なベスタミド(VESTAMID)(商標)L2140、ナイロン-12が挙げられる。ペバックス(PEBAX)(商標)ポリアミド(ペンシルバニア州フィラデルフィアのアトケム・ノース・アメリカ(Atotech North America, Philadelphia, PA))のようなポリエーテル含有ポリアミドを使用してもよい。

【0038】

有用なポリウレタンポリマーとしては、脂肪族、脂環族、芳香族および多環式ポリウレタンが挙げられる。これらのポリウレタンは、典型的に、周知の反応機構に従って、多官能性イソシアネートとポリオールとの反応によって製造される。ポリウレタンの製造で利用するために有用なジイソシアネートとしては、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。1以上の多官能性イソシアネートの組み合わせを使用してもよい。有用なポリオールとしては、ポリペンチレンアジペートグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ-1,2-ブチレンオキシドグリコールおよびそれらの組み合わせが挙げられる。ブタンジオールまたはヘキサジオールのような鎖延長剤を反応に使用してもよい。有用な市販品として入手可能なウレタンポリマーとしては、ニューハンプシャー州シーブルック(Seabrook, NH)のモートン・インターナショナル(Morton International)からのモーサン(MORTHANE)(商標)L424.167(MI=9.7)、PN-04または3429、オハイオ州クリーブランド(Cleveland, OH)のB.F.グッドリッチ・カンパニー(B.F. Goodrich Co.)からのNHおよびX-4107が挙げられる。

【0039】

有用なポリオレフィンポリマーとしては、エチレン、プロピレン等のホモポリマー、ならびに、これらのモノマーと、例えば、アクリルモノマーおよび他のエチレン系不飽和モノマー、例えば、酢酸ビニルおよびより高度の - オレフィンとのコポリマーが挙げられる。かかるエチレン系不飽和モノマーの従来のフリーラジカル重合または触媒作用によって、かかるポリマーおよびコポリマーを調製することができる。ポリマーの結晶化度を変化させることもできる。例えば、ポリマーは、半結晶性の高密度ポリエチレンであることができ、またはエチレンおよびプロピレンのエラストマー性コポリマーであることができる。アクリル酸または無水マレイン酸のような官能性モノマーを重合または共重合させることによって、または、例えば、グラフト化により、酸化により、もしくはイオノマーを形成することにより、重合後、ポリマーを変性することによって、カルボキシル、無水物またはイミド官能性をポリマー中に組み入れることができる。例としては、酸変性エチレンアクリレートコポリマー、無水物変性エチレン酢酸ビニルコポリマー、無水物変性ポリエチレンポリマーおよび無水物変性ポリプロピレンポリマーが挙げられる。かかるポリマーおよびコポリマーは、例えば、エンゲージ(ENGAGE)(商標)(デラウェア州ウィルミントンのダウ・デュポン・エラストマーズ(Dow-DuPont Elastomers, Wilmington, DE))またはエクザクト(EXACT)(商標)(ニュージャージー州リンデンのエクソンモービル(ExxonMobil, Linden, NJ))として一般的に市販品として入手可能である。例えば、無水物変性ポリエチレンポリマーは、商品名バイネル(BYNEL)(商標)、共押出可能な接着剤樹脂として、デラウェア州ウィルミントンのE.I.デュポン・ド・ヌムール&カンパニー(E.I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE)から市販品として入手可能である。

【0040】

有用なポリアクリレートおよびポリメタクリレートとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリルアミド、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタク

10

20

30

40

50

リル酸エチル等のポリマーが挙げられる。ポリメタクリレートの例は、エマック (EMAC) (商標) (テキサス州ヒューストンのシェブロン・ケミカル・カンパニー (Chevron Chemical Co., Houston, TX)) である。

【0041】

有用なポリカーボネートポリマーとしては、ポリエステルカーボネート、ポリエーテルカーボネートおよびビスフェノールA誘導ポリカーボネート等のような脂肪族ポリカーボネートが挙げられる。

【0042】

有用なポリイミドポリマーとしては、商品名カプトン (KAPTON) (商標) として E. I. デュポン・ド・ヌムール・アンド・カンパニー (E. I. DuPont de Nemours and Company) から入手可能である、ピロメリト酸無水物および 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルから製造されたポリイミドポリマーが挙げられる。中でも、バリエーションとしては、カプトン (KAPTON) (商標) H、カプトン (KAPTON) (商標) E およびカプトン (KAPTON) (商標) V が挙げられる。

【0043】

上記のような有用な非フッ素化ポリマーの追加例としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリケトンおよびポリ尿素が挙げられる。かかるポリマーの市販品として入手可能な例としては、セラー (SELAR) (商標) ポリエステル (デラウェア州ウィルミントンの E. I. デュポン・ド・ヌムール & カンパニー (E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE))、レキサン (LEXAN) (商標) ポリカーボネート (マサチューセッツ州ピッツフィールドのジェネラル・エレクトリック (General Electric, Pittsfield, MA))、カデル (KADEL) (商標) ポリケトン (イリノイ州シカゴのアモコ (Amoco, Chicago, IL)) およびスペクトリム (SPECTRIM) (商標) ポリ尿素 (ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカル・カンパニー (Dow Chemical Co., Midland, MI)) が挙げられる。

【0044】

市販品として入手可能なエラストマーとしては、ニポール (NIPOL) (商標) 1052 NBR (ケンタッキー州ルイスビルのゼオン・ケミカル (Zeon Chemical, Louisville, KY))、ヒドリン (HYDRIN) (商標) C2000 エピクロロヒドリン - エチレンオキシドゴム (ケンタッキー州ルイスビルのゼオン・ケミカル (Zeon Chemical, Louisville, KY))、ハイパロン (HYPALON) (商標) 48 クロロスルホン化ポリエチレンゴム (デラウェア州ウィルミントンの E. I. デュポン・ド・ヌムール & カンパニー (E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE))、ノーデル (NORDEL) (商標) EPDM (コネチカット州ノーウォークの R. T. バンダービルト・カンパニー・インコーポレイテッド (R. T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT))、バマック (VAMAC) (商標) エチレン - アクリレートエラストマー (デラウェア州ウィルミントンの E. I. デュポン・ド・ヌムール & カンパニー (E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE))、クリナック (KRYNAC) (商標) NBR (ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・コーポレイション (Bayer Corp., Pittsburgh, PA))、ペーブナン (PERBUNAN) (商標) NBR/PVC ブレンド (ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・コーポレイション (Bayer Corp., Pittsburgh, PA))、ザーバン (THERBAN) (商標) 水素化 NBR (ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・コーポレイション (Bayer Corp., Pittsburgh, PA))、ゼットポール (ZETPOL) (商標) 水素化 NBR (ケンタッキー州ルイスビルのゼオン・ケミカル (Zeon Chemical, Louisville, KY))、サントプレネ (SANTOPRENE) (商標) 熱可塑性エラストマー (オハイオ州アクロンのアドバンスド・エラストマー・システムズ (Advanced E

10

20

30

40

50

lastomer Systems, Akron, OH)) およびケルタン (KELTAN) (商標) EPDM (ルイジアナ州アディスのDSM エラストマーズ・アメリカズ (DSM Elastomers Americas, Addis, LA)) が挙げられる。

【0045】

基材は第2のフルオロポリマーを含んでもよい。

【0046】

基材は、例えば、アミノ、カルボキシルおよびヒドロキシル官能性のような、結合を強化するために基材上に存在する1以上の表面極性官能性を有してもよい。

【0047】

結合形成組成物を、フルオロポリマー、基材または両方の表面上に付着させてよい。特定の実施形態において、表面が互いに接触する時に結合形成組成物がフルオロポリマーと基材とに同時に接触するように、結合形成組成物をフルオロポリマー、基材または両方中に組み入れてよい。結合形成組成物を含む混合物を融解混合または押出することによって、結合形成組成物をフルオロポリマーまたは基材中に組み入れることができる。あるいは、例えば、スプレーコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ディップコーティング、フロードコーティング等のような方法によって、結合形成組成物をフルオロポリマーまたは基材の表面に適用することができる。

【0048】

その後、化学放射線に暴露される前駆体を形成するために、任意に加熱しながら、フルオロポリマーおよび基材を圧力下で互いに接触させてよい。特定の条件下で、1以上のフルオロポリマー層は、基材の1以上の表面と接触し得る。さらに他の条件下で、2つの基材は、フルオロポリマーの2つの表面と接触し得る。

【0049】

フルオロポリマーおよび基材は、それぞれ独立して、フィルムとして、または成型もしくは成形物品として提供されてよい。好ましくは、フルオロポリマーまたは基材のいずれかが化学放射線に対して実質的に透明である。

【0050】

結合形成組成物を化学放射線に暴露することによって、フルオロポリマーが基材に結合される。フルオロポリマーを通して、基材を通して、または両方を通して、化学放射線に結合形成組成物を暴露してよい。特定の条件下で、基材がフルオロポリマーに接触する前に、化学放射線に暴露されてよい。他の条件下では、基材およびフルオロポリマーが互いに接触した後、化学放射線への暴露が生じてよい。さらに他の条件下において、基材とフルオロポリマーとの接触と同時に、化学放射線への暴露が生じる。化学放射線の後、結合をさらに改善させるために、熱および任意に圧力、または熱および圧力を適用してもよい。

【0051】

化学放射線の適切な供給源としては、キセノンアークランプ、水銀アークランプ（低圧および中圧水銀アークランプを含む）のようなアークランプ、蛍光ブラックライト、メリーランド州ロックビル (Rockville, MD) のフュージョン UV・システムズにより販売されるもののようなマイクロ波駆動ランプ（H型およびD型バルブを含む）、レーザー等が挙げられる。例えば、低圧水銀ランプ（例えば、殺菌ランプ）のような、富化量の紫外線または青色光を放射するランプが好ましい。

【0052】

N, N - ジメチルアニリンのような光吸収電子供与体を3重量%から10重量%含有する溶液、例えば、メタノール溶液として、結合形成組成物を適用することができる。この結合形成組成物を含有する積層品を5分～10分間、254nmにおいて光分解させるにより、FEPフィルムへの基材の結合が生じ、これを150と200との間の温度でプレスすることによる、さらなる熱処理によって強化することができる。あるいは、触媒量の芳香族アミンと組み合わせられた脂肪族アミン、例えば、0.1重量%から1重量%は、特にポリアミド基材および無機基材のための結合形成組成物として機能する。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

多くの場合、結合の間に、熱、圧力またはそれらの組み合わせが望まれてよい。適切な熱源としては、限定されないが、オープン、加熱ローラー、加熱プレス、赤外放射線源、炎光等が挙げられる。適切な圧力源は周知であり、プレス、ニップローラー等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

以下の実施例により、本発明をさらに説明する。

【 実施例 】

【 0 0 5 5 】

以下の実施例において、用語「重量%」は、総重量を基準とする重量パーセントを意味する。 10

【 0 0 5 6 】

「ダイニオン (Dyneon) (商標) THV (商標) 500」は、165 の融解温度を有する TFE / HFP / VDF のターポリマーを指し、「ダイニオン (Dyneon) (商標) THV (商標) 400」は、150 の融解温度を有する TFE / HFP / VDF のターポリマーを指し、「ダイニオン (Dyneon) (商標) THV (商標) 200」は、120 の融解温度を有する TFE / HFP / VDF のターポリマーを指し、「HTE」は、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとエチレンとのターポリマーを指し、これらは全て、ミネソタ州オークデール (Oakdale, MN) のダイニオン, L.L.C. (Dyneon, L.L.C.) から入手可能である。 20

【 0 0 5 7 】

「PVDF - HV」は、160 の融解温度を有するヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデンとのコポリマーの商品名である「PVDF 11010」を指し、「PVDF - CV」は、クロロトリフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとのコポリマーである SOLTEF (商標) PVDF - CV を指し、これらは両方ともテキサス州ヒューストン (Houston, TX) のソルテックス・ポリマー・コーポレイション (Soltex Polymer Corp.) から市販品として入手可能である。

【 0 0 5 8 】

「バイネル (BYNEL) (商標) 3101」は、酸変性エチレン - 酢酸ビニルコポリマーであり、「ポリイミド」は、「カプトン (KAPTON) (商標) 100HN」フィルムを指し、これらは全て、デラウェア州ウィルミントン (Wilmington, DE) の E.I. デュポン・ド・ヌムール (E.I. DuPont de Nemours) から市販品として入手可能である。 30

【 0 0 5 9 】

「エマック (EMAC) (商標) 2202T」は、テキサス州ヒューストン (Houston, TX) のシェブロン・ケミカル・カンパニー (Chevron Chemical Co.) から入手可能な、重量比 80 / 20 のエチレンとアクリル酸メチルとのコポリマーである。

【 0 0 6 0 】

「モーサン (MORTHANE) (商標) L424.167 (MI = 9.7)」は、イリノイ州シカゴ (Chicago, IL) のモートン・インターナショナル (Morton International) から入手可能な脂肪族ポリウレタンである。 40

【 0 0 6 1 】

「ベスタミド (VESTAMID) (商標) L2140」は、ニュージャージー州サマーセット (Somerset, NJ) のクリーノバ・インコーポレイテッド (Creanova, Inc.) から市販品として入手可能な、140 のピーカー軟化点を有するナイロン 12 を指す。

【 0 0 6 2 】

他に明示されない限り、実施例において使用される追加の材料は、ウィスコンシン州ミルウォーキー (Milwaukee, WI) のシグマ - アルドリッチ・ケミカル・カンパニ 50

ー (Sigma-Aldrich Chemical Co.) のような一般的な販売業者から容易に入手可能であった。

【0063】

実施例 1

表 1 に示されるポリマー粒剤を 0.38 mm の厚さを有するポリテトラフルオロエチレンの 2 枚のシートの間に配置し、200 で 2 分～3 分間、それらを軟化することにより、ポリマーフィルムを調製した。その後、軟化された材料を、約 5 秒～10 秒の間、ウォバッシュ (Wabash) 水圧プレス (インディアナ州ウォバッシュのウォバッシュ・メタル・プロダクツ・カンパニー・インコーポレイテッド, ハイドロリック・デビジョン (Wabash Metal Products Company, Inc., Hydraulic Division, Wabash, IN)) の 2 つの加熱プラテンの間で、0.51 mm のフィルム厚を達成するのに十分な圧力でプレスし、そして直ちに 13 ~ 15 、および 2 psi ~ 4 psi (14 kPa ~ 28 kPa) の冷却ウォバッシュ (Wabash) 水圧プレスへと移動させた。冷却プレスにおいて室温まで冷却後、1.5 mm の厚さを有するポリマーの円形フィルムが得られた。次いで、プレスされたフィルムの小片を、テレフタレート・シリコーン被覆リリースライナーに沿って並べられた 2 枚のステンレス鋼プレートの上に配置し、そして 2 分～3 分間、200 で、圧力によりプレスし、そしてウォバッシュ (Wabash) 水圧プレスの 2 つの加熱プラテンの間で適用した。この時、この方法により製造されたフィルムは、厚さ 0.08 mm ~ 0.15 mm の平滑なフィルムであった。積層化における使用のために、そのようにして製造したフィルムを約 2.5 cm x 5 cm の寸法に切断した。

【0064】

アルドリッチ・ケミカル・カンパニー (Aldrich Chemical Co.) から入手可能な化学薬品を使用して、結合形成組成物を調製した。

【0065】

約 1 インチ (2.5 cm) x 2 インチ (5.1 cm) の寸法を有する試料を薄フィルムから切断した。結合形成組成物で基材を被覆した。結合の前に結合形成組成物を乾燥させる必要はなかった。フルオロポリマーフィルム表面を結合形成組成物被覆基材表面と接触させて、積層品前駆体を形成することにより試料を製造した。結合形成組成物としてメタノールのみを使用して、比較実験を行った。次いで、積層品前駆体を 254 nm 光反応器 (コネチカット州ニューヘブン (New Haven, CT) のサウザン・ニュー・イングランド・ウルトラバイオレット・インコーポレイテッド (The Southern New England Ultraviolet, Inc.)) から入手可能な、16 の低圧水銀バルブを装備したライオネット (Rayonet) チャンバーリアクター、モデル RPR-100) の中央に垂直に置いた。表 2 ~ 表 26 に示される時間、これらの試料を照射した。照射後、照射試料は非常に薄く、測定間のフィルム伸長 / 断裂が予想されるため、的確な接着力測定を得るために、照射試料に、それらのそれぞれの材料のより薄いフィルム (1 mm ~ 1.5 mm) 上への熱積層化を 2 分間、200 で受けさせた。

【0066】

剥離強度を使用して結合度を決定した。ASTM D-1876 (T-剥離試験) に従って、シンテック (Sintech) 引張試験機 (ミネソタ州エデンプレーリーの MTS・コーポレーション (MTS Corp., Eden Prairie, MN) から入手可能) を使用して剥離強度を決定した。試験デバイスとして、4 インチ (10.2 cm) / 分のクロスヘッド速度を使用した。剥離試験の間に測定された平均荷重として、剥離強度を算出した。

【0067】

測定された剥離強度を表 2 ~ 表 27 に示す。照射前、下塗りされた基材とフルオロポリマーフィルムとの間の接着力は観察されなかったことが、比較実験により示された。

【0068】

実施例 2

10

20

30

40

50

ガラス顕微鏡スライドとステンレス鋼パネル（１インチ（２．５ｃｍ）×２インチ（５．１ｃｍ））をアセトンで清浄化した。ガラスまたはステンレス鋼基材の表面を下塗り剤でフロードコーティングし、その後、良好な表面接触で、被覆基材上にフルオロポリマーフィルム片を積層化した。シリコンライナーのストリップを、短い側の端部に沿って基材表面とフルオロポリマーフィルムとの間に挿入し、剥離試験用のタブを提供した。前記の通り、積層化試料を２５４ｎｍ光反応器の中央に垂直に置き、表４に示される時間、照射した。測定された剥離強度を表４に示す。

【００６９】

実施例３

前記の光反応器において６０分間、石英フラスコにおいてＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）中１０重量％Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルフェニレンジアミンにおいて、０．２５ｍｍの厚さを有するＦＥＰフィルムを２５４ｎｍ照射に暴露した。その後、フィルムを取り出し、次いで、０．５１ｍｍの厚さを有するベスタミド（ＶＥＳＴＡＭＩＤ）（商標）Ｌ２１４０ナイロンシート片上に積層化した。積層化層に、２００で２分間、２ｐｓｉ～３ｐｓｉ（１４ｋＰａ～２１ｋＰａ）で熱プレスを受けさせた。層間では接着力は観察されなかった。

10

【００７０】

比較実験において、前記の光反応器において６０分間、石英フラスコにおいてＤＭＦ中１０重量％Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルフェニレンジアミンにおいて、ＦＥＰフィルムを２５４ｎｍ照射に暴露した。その後、フィルムを取り出し、次いで、ナイロン－１２シート片上に積層化した。積層化層に、２００で２分間、２ｐｓｉ～３ｐｓｉ（１４ｋＰａ～２１ｋＰａ）で熱プレスを受けさせた。層間では接着力は観察されなかった。溶媒としてメタノール中１０重量％Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルフェニレンジアミンを利用する第２の比較実験も、層間で接着力を示さなかった。

20

【００７１】

実施例４

２つの積層品を形成することにより、アリルアミンの存在下におけるフルオロポリマーの結合に及ぼす触媒の影響を論証した。第１に、アセトニトリル中０．９重量％Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリンの結合形成組成物をＦＥＰとベスタミド（ＶＥＳＴＡＭＩＤ）（商標）Ｌ２１４０ナイロンとの間にフロードコーティングし、前記の光反応器において５分間、２５４ｎｍで照射し、そして２００で２分間、２ｐｓｉ～３ｐｓｉでプレスして積層品を形成した場合、積層品は１．８Ｎ／ｃｍの剥離強度を有した。第２に、アセトニトリル中０．９重量％Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリンおよび１０重量％アリルアミンの結合形成組成物をＦＥＰとベスタミド（ＶＥＳＴＡＭＩＤ）（商標）Ｌ２１４０ナイロンとの間に適用し、５分間、２５４ｎｍで照射し、そして２００で２分間、２ｐｓｉ～３ｐｓｉ（１４ｋＰａ～２１ｋＰａ）でプレスして積層品を形成した場合、積層品は２２．８Ｎ／ｃｍより高い剥離強度を有した。

30

【００７２】

【表２】

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% N,N-ジメチルアニリン

試料	照射時間 (分)	180-200℃での プレス時間(分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	25	2	21.3
FEP/エルバックス (ELVAX)™ 450	25	2	15.1
FEP/エマック (EMAC)™ 220T	25	2	14.2
FEP/モーサン (MORTHANE)™ L424.167 (MI=9.7)	25	2	11.2
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	25	2	16.9
FEP/エクザクト (EXACT)™ 4015	10	2	3.9

10

【 0 0 7 3 】

【 表 3 】

結合形成組成物：メタノール中、触媒量の N,N-ジメチルアニリン (0.9 重量%) と
組み合わせられた 10 重量% アリルアミン

試料	照射時間 (分)	180-200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	25	2	32.2
FEP/エルバックス (ELVAX)™ 450	25	2	20.3 (スリップ)
FEP/エマック (EMAC)™ 2202T	25	2	18.5
FEP/モーサン (MORTHANE)™ L424.167 (MI=9.7)	25	2	19.9
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	25	2	15.5

20

【 0 0 7 4 】

30

【 表 4 】

結合形成組成物：メタノール中、触媒量の N,N-ジメチルアニリン (0.9 重量%) と
組み合わせられた 10 重量% 3-アミノプロピルトリエトキシシラン

試料	照射時 間 (分)	180-200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/石英ガラス	15	2	剥離前にポリマーフ ィルムが損傷した
FEP/ステンレス鋼	15	2	剥離前にポリマーフ ィルムが損傷した
FEP/ポリイミン	20	2	剥離前にポリマーフ ィルムが損傷した

40

【 0 0 7 5 】

【 表 5 】

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% 4-ビニルアニリン

試料	照射時間 (分)	180-200℃で の プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	20	2	17.6

【 0 0 7 6 】

【 表 6 】

10

比較 (結合形成組成物なし)

試料	照射時間 (分)	180-200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	30	2	0
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	30	2	0

【 0 0 7 7 】

【 表 7 】

20

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% N, N, N', N'-テトラメチルフェニレンジアミン

試料	365nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時 間 (分)	剥離強 度 (N/cm)	254nm での 照射時間 (分)	200℃で のプレス 時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミ ド (VESTAMID)™ L2140	2	2	0	2	2	11.8
FEP/ バイネル (BYNEL)™ 3101	2	2	0	2	2	<1.7
FEP/ベスタミ ド (VESTAMID)™ L2140	5	2	0	5	5	>23.3
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	0	5	5	15.8
FEP/ベスタミ ド (VESTAMID)™ L2140	10	2	0	10	2	剥離前に ポリマー フィルム が損傷し た
FEP/ バイネル (BYNEL)™ 3101	10	2	0	10	2	剥離前に ポリマー フィルム が損傷し た
FEP/ベスタミ ド (VESTAMID)™ L2140	20	2	<1.7	20	2	剥離前に ポリマー フィルム が損傷し た
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	20	2	0	20	2	剥離前に ポリマー フィルム が損傷し た

30

40

【 0 0 7 8 】

【 表 8 】

結合形成組成物：メタノール中 5 重量% N, N-ジメチルアニリン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)	
FEP/HTE	30	2	19.3	
FEP/THV 500	10	2	17.3	
PFA/THV500	10	2	21.2	
PFA/THV200	10	2	16.8	
THV400/PVDF	10	2	7.0	10
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	2	2	17.5	
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>12.3	
FEP/モーサン (MORTHANE)™ L424.167 (MI=9.7)	5	2	8.8	
PFA/バイネル (BYNEL)™ 3101	25	2	19.5	
PFA/エマック (EMAC)™ 2220	25	2	19.7	
PFA/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	25	2	10.9	
PFA/モーサン (MORTHANE)™ L424.167 (MI=9.7)	25	2	10.0	20

【0079】

【表9】

比較例

結合形成組成物なし

試料	200℃でのプレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)	
FEP/HTE	2	0	30
FEP/THV 500	2	0	
PFA/THV500	2	0	
PFA/THV200	2	0	
PFA/EFEP	2	0	
THV400/PVDF	2	0	

【0080】

【表10】

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% m-メトキシ-N, N-ジメチルアニリン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)	
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>23.3	
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>14.0	

【0081】

【表11】

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% N, N, 2, 4, 6-ペンタメチルアニリン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>19.3
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	3.5

【0082】

【表12】

10

結合形成組成物：アセトニトリル中 10 重量% N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>15.8
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>15.8

【0083】

20

【表13】

結合形成組成物：アセトニトリル中 10 重量% N, N' -ジメチルピペラジン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>19.3
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	8.2

【0084】

30

【表14】

結合形成組成物：アセトニトリル中 10 重量% N, N' -ジメチル-1, 3-プロパンジアミン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	30.3
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	8.9

40

【0085】

【表15】

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% トリエチレンテトラアミン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>19.3
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>17.4

50

【 0 0 8 6 】

【 表 1 6 】

結合形成組成物：アセトニトリル中 10 重量%
N-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>31.6
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>12.1

10

【 0 0 8 7 】

【 表 1 7 】

結合形成組成物：アセトニトリル中 10 重量% ジエチルアミン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>14.6
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>12.3

20

【 0 0 8 8 】

【 表 1 8 】

結合形成組成物：アセトニトリル中 10 重量% ポリエチレンジイミン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	11.0
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	12.3

30

【 0 0 8 9 】

【 表 1 9 】

結合形成組成物：水中 10 重量% ポリエチレンジイミン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	6.1
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>8.8

40

【 0 0 9 0 】

【 表 2 0 】

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% $\text{NaSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	7.9
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	5.3

【0091】

【表 2 1】

10

結合形成組成物：アセトニトリル中 10 重量%

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランナトリウム塩

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	8.8
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	2.6

20

【0092】

【表 2 2】

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% 1, 2-ビス(トリメチルシリルオキシ)シクロブテン

および 10 重量% 3-アミノプロピルトリエトキシシラン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>15.8
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>19.0

30

【0093】

【表 2 3】

結合形成組成物：メタノール中 10 重量% p-アミノスチレン

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	10	2	14.0
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	10	2	7.9

40

【0094】

【表 2 4】

結合形成組成物：N,N-ジメチルアミノスチレン (100%)

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強 度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>17.6
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>10.5

【0095】

【表25】

結合形成組成物：ジメチルアミノエチルメチルアクリレート (100%)

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強 度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	14.0
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	7.0

10

【0096】

【表26】

結合形成組成物：ジブチルアミノエチルアクリレート (100%)

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強 度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	4.4
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>14.0

20

【0097】

【表27】

結合形成組成物：アセトニトリル中 5 重量%

ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム塩二水和物

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	粘着性基 材は損傷 した

30

40

【0098】

実施例 5

フッ素化光吸収電子供与体を調製した。N-メチル-N-2,2,2-トリフルオロエチルアニリンを以下の通り調製した。フラスコ中にN-メチルアニリン (6.0 g) および炭酸カリウム (10.0 g) を添加し、フラスコに還流冷却器を組み立てた。フラスコにトリフルオロメタンスルホン酸 2,2,2-トリフルオロエチル (13 g) をゆっくり添加した。添加後、反応混合物を攪拌し、一晚 100 から 110 まで加熱した。次いで、水 100 mL を添加することにより反応混合物を急冷させた。ジエチルエーテル (2 × 50 mL) で水溶液を抽出した。有機層を分離し、MgSO₄上で乾燥させた。エーテル

50

を真空下で除去した。有機液体を蒸留し、(0.05 mmHgにおいて) 44 ~ 45 でフラクション(透明黄色液体、9.2 g)を受けた。透明液体を採取し、 ^1H および ^{19}F NMRにより分析した。 ^1H NMR: 7.28 (t, 2H, $J = 8\text{ Hz}$), 6.81 (m, 3H), 3.83 (q, 2H, $J = 9\text{ Hz}$), 3.04 (s, 3H); ^{19}F NMR: -73.37 (t, 3F, $J = 9\text{ Hz}$)。

【0099】

N-2,2,2-トリフルオロエチルアニリンを以下の通り調製した。フラスコ中にアニリン(2.0 g)および炭酸カリウム(1.0 g)を添加した。フラスコに還流冷却器を組み立てた。フラスコにヨウ化2,2,2-トリフルオロエチル(9.3 g)をゆっくり添加した。添加後、反応混合物を攪拌し、一晚45 まで加熱した。次いで、水20 mLを添加することにより反応混合物を急冷させた。ジエチルエーテル(2 x 20 mL)で混合物を抽出した。有機層を分離し、 MgSO_4 上で乾燥させた。エーテルを減圧下で除去した。残りの淡黄色油状物を採取し、 ^1H および ^{19}F NMRにより分析した。 ^1H NMR: 7.15 (t, 2H, $J = 8\text{ Hz}$), 6.76 (t, 1H, $J = 8\text{ Hz}$), 6.63 (d, 2H, $J = 8\text{ Hz}$), 3.62 (b, 1H), 3.52 (q, 2H, $J = 9\text{ Hz}$); ^{19}F NMR: -68.13 (t, 3F, $J = 9\text{ Hz}$)。

【0100】

4-(n-ペルフルオロブチル)-N,N-ジメチルアニリンを以下の通り調製した。フラスコに、N,N-ジメチルアニリン(7.0 g)、ヨウ化n-ペルフルオロブチル(20 g)、N,N-ジメチルホルムアミド(20 mL)および水(10 mL)を装填した。フラスコに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (15.5 g)および NaHCO_3 (7.5 g)の混合物をゆっくり添加した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ の混合物を導入した直後に反応が開始し、従って、フラスコを氷水浴で冷却した。添加後、室温で一晩、混合物を攪拌した。混合物を水150 mL中に注入した。次いで、ジエチルエーテル(4 x 50 mL)で混合物を抽出した。 MgSO_4 上でエーテル溶液を乾燥させた。エーテルを減圧下で除去すると、蒸留時に(0.05 mmHgにおいて) 61 ~ 64 でフラクション(黄金色液体、5.5 g)を生じる高沸点液体が生じた。固体を採取し、 ^1H および ^{19}F NMRにより分析した。 ^1H NMR: 7.33 (d, 2H, $J = 8\text{ Hz}$), 6.64 (d, 2H, $J = 8\text{ Hz}$), 2.94 (s, 6H); ^{19}F NMR: -84.5 (3F), -113.0 (2F), -126.5 (2F), -129.2 (2F)。

【0101】

4-(ペンタフルオロイソプロピル)-N,N-ジメチルアニリンを以下の通り調製した。フラスコに、N,N-ジメチルアニリン(10.2 g)、ヨウ化ペルフルオロイソプロピル(25 g)、N,N-ジメチルホルムアミド(35 mL)および水(15 mL)を装填した。フラスコに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (17.5 g)および NaHCO_3 (8.5 g)の混合物をゆっくり添加した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ の混合物を導入した直後に反応が開始し、従って、フラスコを氷水浴で冷却した。添加後、室温で一晩、混合物を攪拌した。混合物を水200 mL中に注入した。次いで、ジエチルエーテル(4 x 50 mL)で混合物を抽出した。 MgSO_4 上でエーテル溶液を乾燥させた。エーテルを減圧下で除去し、オルト-およびパラ-置換ペルフルオロイソプロピルアニリンと少量の出発原料アニリンとの粗製混合物(10.0 g)を得た。より高沸点の液体を蒸留し、(0.05 mmHgにおいて) 38 ~ 45 でのフラクション(黄色液体としてのパラ-およびオルト-置換生成物の混合物、5.5 g)、ならびに(0.05 mmHgにおいて) 45 ~ 48 でのフラクション(パラ-置換ペルフルオロイソプロピル-N,N-ジメチルアニリン、3.8 g)を生じた。液体を採取し、 ^1H および ^{19}F NMRにより分析した。 ^1H NMR: 7.35 (d, 2H, $J = 8\text{ Hz}$), 6.64 (d, 2H, $J = 8\text{ Hz}$), 2.94 (s, 6H); ^{19}F NMR: -75.3 (6F), -174.2 (F)。

【0102】

4-(ペルフルオロテトラフルフリル)-N,N-ジメチルアニリンを以下の通り調製した。フラスコに、N,N-ジメチルアニリン(10.0 g)、ヨウ化ペルフルオロテトラ

フルフリル (3 1 g)、N, N - ジメチルホルムアミド (3 5 m L) および水 (2 0 m L) を装填した。フラスコに $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (1 7 . 5 g) および NaHCO_3 (8 . 5 g) の混合物をゆっくり添加した。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 / \text{NaHCO}_3$ の混合物を導入した直後に反応が開始し、従って、フラスコを氷水浴で冷却した。添加後、室温で一晩、混合物を撹拌した。混合物を水 2 0 0 m L 中に注入した。次いで、ジエチルエーテル (4 × 5 0 m L) で混合物を抽出した。 MgSO_4 上でエーテル溶液を乾燥させた。エーテルを減圧下で除去し、オルト - およびパラ - 置換ペルフルオロテトラフルフリルアニリンと少量の出発原料アニリンとの粗製混合物 (1 4 . 0 g) を得た。より高沸点の液体を蒸留し、(0 . 0 5 m m H g において) 4 5 ~ 5 0 でのフラクション (パラ - およびオルト - 置換生成物の混合物の黄色液体、5 . 5 g)、ならびに (0 . 0 5 m m H g において) 5 2 ~ 6 0 でのフラクション (パラ - 置換生成物、6 . 4 g) を受けた。パラ - 置換生成物を採取し、 ^1H および ^{19}F NMR により分析した。 ^1H NMR : 7 . 4 0 (d , 2 H , J = 8 H z) , 6 . 6 5 (d , 2 H , J = 8 H z) , 3 . 0 (s , 6 H) ; ^{19}F NMR : - 8 6 . 2 (d d , 2 F) , - 1 1 2 . 0 (d d , 2 F) , - 1 2 4 . 6 (s , F) , - 1 3 1 . 7 (d d , 2 F) , - 1 3 4 . 0 (d d , 2 F) 。

10

20

【 0 1 0 3 】

N - メチル - N - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルアニリン、N - 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルアニリン、4 - (n - ペルフルオロブチル) - N , N - ジメチルアニリン、4 - (ペンタフルオロイソプロピル) - N , N - ジメチルアニリン、4 - (ペルフルオロテトラヒドロフルフリル) - N , N - ジメチルアニリンのそれぞれを結合形成組成物中で使用した。剥離強度を表 2 8 ~ 表 3 0 にまとめる。

【 0 1 0 4 】

【 表 2 8 】

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
N-メチル-N-2, 2, 2-トリフルオロエチルアニリンによる FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>15. 3
N-2, 2, 2-トリフルオロエチルアニリンによる FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	14. 9
4-(n-ペルフルオロブチル)-N, N-ジメチルアニリンによる FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	>19. 1
4-(ペンタフルオロイソプロピル)-N, N-ジメチルアニリンによる FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	17. 5
4-(ペルフルオロテトラフルフリル)-N, N-ジメチルアニリンによる FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	21. 0

30

40

【 0 1 0 5 】

【 表 2 9 】

結合形成組成物：4-(*n*-ペルフルオロブチル)-*N,N*-ジメチルアニリンおよび
N,N-ジメチルアニリン(重量比 1:1)

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強 度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	22.8
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	5.1

【0106】

10

【表30】

結合形成組成物：4-(*n*-ペルフルオロブチル)-*N,N*-ジメチルアニリンおよび
 3-アミノプロピルトリエトキシシラン(重量比 1:1)

試料	254nm での 照射時間 (分)	200℃での プレス時間 (分)	剥離強度 (N/cm)
FEP/ベスタミド (VESTAMID)™ L2140	5	2	33.2
FEP/バイネル (BYNEL)™ 3101	5	2	>18.8

20

【0107】

実施例 6

ジエチル 2, 2, 2 - トリフルオロエチルアミンを以下の通り調製した。フラスコに、ジエチルアミン (5.5 g) および炭酸カリウム (10.0 g) を添加した。フラスコにトリフルオロメタンスルホン酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチル (12 g) をゆっくり添加した。熱が放出した。添加後、反応混合物を室温で一晩攪拌した。約 100 mL の水を添加し、そして有機層を分離し、MgSO₄ 上で乾燥させた。有機液体を蒸留し、常圧下で 88 ~ 89 でフラクション (透明液体、7.25 g) を受けた。透明液体を採取し、¹H および ¹⁹F NMR により分析した。¹H NMR : 3.56 (q, 2H, J = 9 Hz), 2.65 (q, 2H, J = 7 Hz), 1.10 (t, 3H, J = 7 Hz); ¹⁹F NMR : -68.13 (t, 3F, J = 9 Hz)。

30

【0108】

ジエチル 2, 2, 2 - トリフルオロエチルアミンは、結合形成組成物として好結果で利用された。

【0109】

他の実施形態は、本発明の請求の範囲内である。

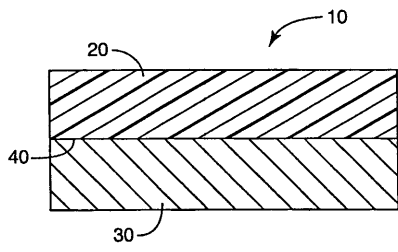
【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】多層物品の断面図である。

40

【 図 1 】



【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
28 November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/094914 A2

(51) International Patent Classification: C08J 7/00, 7/12

(21) International Application Number: PCT/US02/07949

(22) International Filing Date: 13 March 2002 (13.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/862,125 21 May 2001 (21.05.2001) US

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

(72) Inventor: JING, Naiyong; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

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

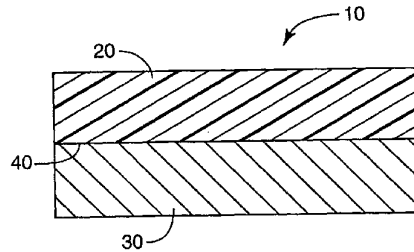
(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EL, ES, FI (utility model), FR, GB, GD, GL, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, 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), SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, 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.

(54) Title: FLUOROPOLYMER BONDING COMPOSITION AND METHOD



(57) Abstract: A multi-layer structure includes a layer of a fluoropolymer bonded to a substrate. The structure is prepared by exposing a bonding composition to actinic radiation, such as ultraviolet radiation, to form the bond. The bonding composition includes a light-absorbing electron donor.

WO 02/094914 A2

WO 02/094914

PCT/US02/07949

**FLUOROPOLYMER BONDING COMPOSITION
AND METHOD**

5

TECHNICAL FIELD

This invention relates to methods and compositions for bonding a fluoropolymer to a substrate.

BACKGROUND

10 Fluorine-containing polymers (also known as "fluoropolymers") are a commercially useful class of materials. Fluoropolymers include, for example, crosslinked fluoroelastomers and semi-crystalline or glassy fluoropolymers. Fluoropolymers are generally of high thermal stability and are particularly useful at high temperatures. They may also exhibit extreme toughness and flexibility at very low temperatures. Many of these fluoropolymers are almost
15 totally insoluble in a wide variety of solvents and are generally chemically resistant. Some have extremely low dielectric loss and high dielectric strength, and may have unique non-adhesive and low friction properties. Fluoroelastomers, particularly the copolymers of vinylidene fluoride with other ethylenically unsaturated halogenated monomers such as hexafluoropropylene, have particular utility in high temperature applications such as seals, gaskets, and linings.

20 Multi-layer constructions containing a fluoropolymer enjoy wide industrial application. Such constructions find utility, for example, in fuel line hoses and related containers and hoses or gaskets in the chemical processing field. Adhesion between the layers of a multi-layered article may need to meet various performance standards depending on the use of the finished article. However, it is often difficult to establish high bond strengths when one of the layers is a
25 fluoropolymer, in part, because of the non-adhesive qualities of fluoropolymers. Various methods have been proposed to address this problem. One approach is to use an adhesive layer or tie layer between the fluoropolymer layer and the second polymer layer. Surface treatments for the fluoropolymer layer, including the use of powerful reducing agents (e.g., sodium naphthalide) and corona discharge, have also been employed to enhance adhesion. In the case of
30 fluoropolymers containing interpolymerized units derived from vinylidene fluoride, exposure of the fluoropolymer to a dehydrofluorinating agent such as a base has been used, as well as

WO 02/094914

PCT/US02/07949

polyamine reagents applied to the fluoropolymer surface or incorporated within the fluoropolymer itself.

SUMMARY

5 A multi-layer structure includes a fluoropolymer bonded to a substrate, such as a hydrocarbon polymer. The structure is prepared by exposing a bonding composition to actinic radiation, such as ultraviolet radiation, with optional heating, pressure, or combination thereof, to form the bond. The bonding composition includes a light-absorbing electron donor. The bonding composition may be free of adhesive materials.

10 In one aspect, a method of bonding a fluoropolymer to a substrate includes providing a bonding composition between a fluoropolymer and a substrate, and exposing the bonding composition to actinic radiation.

In another aspect, a method of bonding a fluoropolymer to a substrate includes treating a surface of a fluoropolymer with a bonding composition, contacting the surface of the fluoropolymer with a surface of a substrate, and exposing the bonding composition to actinic radiation. In certain embodiments, exposing the bonding composition to actinic radiation may occur prior to contacting the surface of the fluoropolymer with the substrate.

15 In another aspect, a method of bonding a fluoropolymer bonded to a substrate includes forming a mixture of a substrate and a bonding composition, contacting the surface of the mixture with a surface of a fluoropolymer, and exposing the bonding composition to actinic radiation.

20 In yet another aspect, a treated fluoropolymer substrate suitable for bonding to a polymeric substrate includes a surface exposed to a combination of a light-absorbing electron donor and actinic radiation.

25 The bonding composition may be provided between the fluoropolymer and the substrate in different ways. For example, a surface of the fluoropolymer may be treated with the bonding composition and the treated surface of the fluoropolymer may be contacted with a surface of the substrate, or a surface of the substrate may be treated with the bonding composition and the treated surface of the substrate may be contacted with a surface of the fluoropolymer. In certain embodiments, a mixture of the fluoropolymer and the bonding composition may be extruded and a surface of the extruded mixture may be contacted with a surface of the substrate. In other
30 embodiments, the substrate or the fluoropolymer may be cast from solution or polymerized from a monomer.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

In certain embodiments, the method may include heating the bonding composition after exposure to actinic radiation. The bonding composition may be exposed to actinic radiation through the fluoropolymer.

5 In another aspect, a composite article includes a fluoropolymer having a surface, a substrate having a surface, and a bonding composition interposed between the surface of the fluoropolymer and the surface of the substrate. In still another aspect, an article includes a fluoropolymer layer laminated to a substrate layer wherein the substrate layer includes a light-absorbing electron donor.

10 In another aspect, a method of treating a fluoropolymer surface includes applying a fluorinated amine or fluorinated aniline to a fluoropolymer surface, and exposing the bonding composition to actinic radiation.

In another aspect, a composition includes at least one of N-methyl-N-2,2,2-trifluoroethylaniline, N-2,2,2-trifluoroethylaniline, 4-(n-perfluorobutyl)-N,N-dimethylaniline, 4-(pentafluoroisopropyl)-N,N-dimethylaniline, 4-(perfluorotetrahydrofuryl)-N,N-dimethylaniline, and diethyl-2,2,2-trifluoroethylamine.

15 The bonding composition includes a light-absorbing electron donor. The light-absorbing electron donor may be an aromatic amine, an aliphatic amine, an aromatic phosphine, an aromatic thioether, a thiophenol, a thiolate, or combinations thereof. The aromatic amine may be an aniline, such as an N,N-dialkylaniline, an N-alkylaniline, or aniline. The light-absorbing electron donor may have a fluorinated moiety, such as a fluoroalkyl group. The light-absorbing electron donor may be polymerizable. The thiolate can be a salt of a mercapto-containing compound.

20 The bonding composition may further include an aliphatic or aromatic amine, such as a mono-, di-, or tri-substituted amine, such as an alkylamine, an arylamine, an alkenylamine, or an amino-substituted organosilane, such as an amino-substituted organosilane having a hydrolyzable substituent. In certain embodiments, the bonding composition may include an onium salt. The fluoropolymer may be a perfluorinated polymer, such as a fluorinated ethylene and propylene polymer. The substrate may include an inorganic substrate, such as a metal or a glass, or an organic substrate, such as a non-fluorinated polymer.

25 The light-absorbing electron donor may reduce the fluoropolymer, for example at a C-F bond, to facilitate bonding. The bonding process may be a photoinduced electron transfer process.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Bonded multi-layer materials may have combined physical and chemical properties possessed by both fluoropolymers and non-fluorinated polymers, resulting in less expensive, well performing articles. For example, the fluoropolymer component may be used in automotive hose and container constructions, anti-soiling films, low energy surface PSA tapes and coatings for aircraft. The bonding process is a mild photochemical lamination that may promote adhesion between a fluoropolymer and a substrate. The bonding composition may be used to form a composite article having a fluoropolymer cladding on a conductive and lustrous metal to protect it from corrosion, a fluoropolymer cladding on glass fibers to enhance their physical strength and chemical resistance for telecommunication, or a fluoropolymer layer bonded to a hydrocarbon substrate in a multi-layer materials. The ability to affect bonding with actinic radiation may permit photo-imaging/photolithography on perfluoropolymers.

The details of one or more embodiments of the invention are set forth in the accompanying drawings and the description below. Other features, objects, and advantages of the invention will be apparent from the description and drawings, and from the claims.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

FIG. 1 is a cross-sectional view of a multi-layer article.

DETAILED DESCRIPTION

A fluoropolymer layer may be bonded on one surface of a substrate to form, for example, a laminate. The laminate may contain two or more layers. Referring to Fig. 1, the laminate 10 includes fluoropolymer layer 20 and the substrate 30. Bonding composition 40 contacts the interface between fluoropolymer layer 20 and substrate 30. Actinic radiation applied to the bonding composition promotes bonding between fluoropolymer layer 20 and substrate 30.

The bonding composition includes a light-absorbing electron donor. The bonding composition may include a solvent to facilitate applying a coating of the composition to a surface of the fluoropolymers or the substrate, or both. The solvent may be removed, for example, by drying, prior to contacting the substrate and fluoropolymers surfaces. Any solvent, if used may be a fluorinated solvent, for example, a fluorinated solvent having at least one fluorinated moiety. Fluorinated solvents may be effective at promoting wetting of the bonding composition onto either substrate. Preferred highly fluorinated solvents include, for example, hexafluoroxylene, hexafluorobenzene, and the like.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Actinic radiation is electromagnetic radiation having a wavelength capable of affecting bonding between the fluoropolymer and the substrate in the presence of the bonding composition. The actinic radiation has an intensity at the wavelength capable of affecting bonding within a reasonable amount of time. The actinic radiation may have a wavelength
5 between 190 nm and 700 nm, preferably between 200 nm and 400 nm, more preferably between 205 nm and 320 nm, even more preferably between 210 nm and 290 nm, and even more preferably between 240 nm and 260 nm.

The actinic radiation has a wavelength that is absorbed by the light-absorbing electron donor. The light-absorbing electron donor may have an absorbing moiety capable of being
10 excited by the actinic radiation, such as, for example, a benzyl moiety or other aromatic moiety. The light-absorbing electron donor, when excited by the actinic radiation, is capable of reducing the fluoropolymer. The light-absorbing electron donor may be an aromatic amine, an aromatic phosphine, an aromatic thioether, or combinations thereof. For example, the light-absorbing electron donor may be an aniline, such as an N,N-dialkylaniline, an N-alkylaniline, a fluorinated
15 aniline or aniline. In certain embodiments, the light-absorbing electron donor may be polymerizable, such as a 4-vinylaniline, tertiary amino acrylates (e.g., dimethylaminoethyl acrylate), and the like. The light-absorbing electron donor may have a molar absorptivity of at least 100, preferably at least 500, more preferably at least 1,500, even more preferably at least 5,000 at a wavelength when exposed to actinic radiation. In some embodiments, the light-
20 absorbing electron donor may include individual components that do not significantly absorb actinic radiation in a purified state, but absorbs light when the components are combined. For example, a component of the composite may form a charge-transfer complex with the fluoropolymer, substrate or other added ingredient, resulting in a donor that absorbs actinic radiation.

The bonding composition may include an onium salt. The onium salt may be an ammonium salt, a phosphonium salt, a sulfonium salt, a sulfoxonium salt, an iodonium salt, or combinations thereof. Specific examples include tetraalkylammonium salts, such as
25 benzyltributylammonium chloride, tetraalkylphosphonium salts, such as benzyltriphenylphosphonium chloride, and triarylsulfonium chloride. Other examples of onium salts are described, e.g., in Fukushi, U.S. Patent No. 5,658,671, "Fluoroelastomer Coating Composition," hereby incorporated by reference.

The bonding composition may optionally include an amine, a phosphine, a thiol, a thioether, or combinations thereof. The amine may be a primary amine, such as an alkylamine,

WO 02/094914

PCT/US02/07949

e.g., a monoalkylamine. The amine may be an alkenylamine. The amine may be an amino-substituted organosilane. The amino-substituted organosilane may have a hydrolyzable substituent, for example, it may be a trialkoxysilane. For example, the amino-substituted organosilane may have the formula



where each of R^1 and R^2 , independently, is H, C1-12 alkyl, C1-12 alkenyl, C1-12 alkynyl, or aryl, and L is a divalent straight chain C1-12 alkylene, C3-8 cycloalkylene, 3-8 membered ring heterocycloalkylene, C1-12 alkenylene, C3-8 cycloalkenylene, 3-8 membered ring heterocycloalkenylene, arylene, or heteroarylene. L is optionally substituted with C1-4 alkyl, C2-4 alkenyl, C2-4 alkynyl, C1-4 alkoxy, hydroxyl, halo, carboxyl, amino, nitro, cyano, C3-6 cycloalkyl, 3-6 membered heterocycloalkyl, monocyclic aryl, 5-6 membered ring heteroaryl, C1-4 alkylcarbonyloxy, C1-4 alkylloxycarbonyl, C1-4 alkylcarbonyl, formyl, C1-4 alkylcarbonylamino, or C1-4 aminocarbonyl. L is further optionally interrupted by -O-, -S-, -N(Rc)-, -N(Rc)-C(O)-, -N(Rc)-C(O)-O-, -O-C(O)-N(Rc)-, -N(Rc)-C(O)-N(Rd)-, -O-C(O)-, -C(O)-O-, or -O-C(O)-O-. Each of Rc and Rd, independently, is hydrogen, alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxy, hydroxylalkyl, hydroxyl, or haloalkyl; and each of X, X' and X'' is a C1-18 alkyl, halogen, C1-8 alkoxy, C1-8 alkylcarbonyloxy, or amino group. When the amino-substituted organosilane has a hydrolyzable substituent, at least one of X, X', and X'' is not alkyl. Further, any two of X, X' and X'' may be joined through a covalent bond. The amino group may be an alkylamino group.

The bonding composition may include other additives, for example, a vinylsilane, such as an alkoxyvinylsilane, polyhydroxy aromatic compounds, or a thermosetting resin such as an epoxy resin, a urethane resin, a urea resin, or an acrylate resin.

The fluoropolymer may be a perfluorinated polymer. For example, the fluoropolymer may be either melt-processible such as in the case of a terpolymer of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and vinylidene fluoride (THV™), a tetrafluoroethylene-hexafluoropropene copolymer (FEP), and other melt-processible fluoroplastics, or may be non-melt processable such as in the case of polytetrafluoroethylene (PTFE), modified PTFE copolymers, such as a copolymer of TFE and low levels of fluorinated vinyl ethers and fluoroelastomers.

Fluoroelastomers may be processed before they are cured by injection or compression molding or other methods normally associated with thermoplastics. Fluoroelastomers after curing or crosslinking may not be able to be further processed. Fluoroelastomers may also be coated out of solvent in their uncross linked form. Fluoropolymers may also be coated from an aqueous

WO 02/094914

PCT/US02/07949

dispersion form. In preferred embodiments, the fluoropolymer may be FEP, a tetrafluoroethylene-perfluoropropyl vinyl ether copolymer (PFA), perfluoroelastomer, or mixtures thereof.

Preferably, the fluoropolymer is a material that is capable of being extruded or coated.

5 Such fluoropolymers typically are fluoroplastics that have melting temperatures ranging from about 100 to about 330°C, more preferably from about 150 to about 270°C. Preferred fluoroplastics include interpolymerized units derived from VDF and fluoroethylene and may further include interpolymerized units derived from other fluorine-containing monomers, non-fluorine-containing monomers, or a combination thereof.

10 Examples of suitable fluorine-containing monomers include tetrafluoroethylene (TFE), hexafluoropropylene (HFP), chlorotrifluoroethylene (CTFE), 3-chloropentafluoropropene, perfluorinated vinyl ethers (e.g., perfluoroalkoxy vinyl ethers such as $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ and perfluoroalkyl vinyl ethers such as $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ and $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$), and fluorine-containing di-olefins such as perfluorodiallylether and perfluoro-1,3-butadiene.

15 The VDF-containing fluoropolymers may be prepared using emulsion polymerization techniques as described, e.g., in Sulzbach *et al.*, U.S. Patent No. 4,338,237 or Grootaert, U.S. Patent No. 5,285,002, hereby incorporated by reference. Useful commercially available VDF-containing fluoropolymers include, for example, THV™ 200, THV™ 400, THV™ 500G, 20 THV™ 610X fluoropolymers (available from Dyneon LLC, St. Paul, MN), KYNAR™ 740 fluoropolymer (available from Atochem North America, Philadelphia, PA), HYLAR™ 700 (available from Ausimont USA, Inc., Morristown, NJ), and FLUOREL™ FC-2178 (available from Dyneon, LLC).

25 A particularly useful fluoropolymer includes interpolymerized units derived from at least TFE and VDF in which the amount of VDF is at least 0.1% by weight, but less than 20% by weight. Preferably, the amount of VDF ranges from 3-15% by weight, more preferably from 10-15% by weight.

Examples of suitable fluoroelastomers include VDF-HFP copolymers, VDF-HFP-TFE terpolymers, TFE-propylene copolymers, and the like.

30 Perfluorinated copolymer TEFLON™ FEP™ combines most of the desirable properties of PTFE with a melt viscosity low enough for conventional melt processing. FEP resins are random copolymers of TFE with HFP. The comonomer content in FEP may be from 10 to 15

WO 02/094914

PCT/US02/07949

wt%, or 25 and 50wt%, which designated as SF-25 and SF-50. Compositions and properties of various perfluorinated polymers are summarized in Table 1.

Table 1
---(CF₂-CF₂)_x---(CF₂-CFCF₃)_y---

Polymer	HFP/TFE (wt%/wt%)	Melting Temperature (°C)
PTFE	0/100	327
FEP	15/85	260
SF-25	25/75	180
SF-50	50/50	50

Perfluoropolymers, such as those listed in Table 1, have outstanding electrical properties, chemical resistance, and low surface energy. Specifically, they are excellent insulators with high dielectric strengths and a dielectric constant that does not change significantly over wide temperature or frequency ranges. The low moisture absorption of the perfluoropolymers may result in electrical properties which are little affected by humidity. The perfluoropolymers are inert to nearly all chemicals and solvents, even at elevated temperature and pressures, reacting only with strong reducing agents such as molten alkali metals. With the exception of perfluorinated liquids, few chemicals are absorbed into or swell perfluoropolymers, and their high crystallinity leads to relative low gas permeability. As a result, they act as excellent barrier resins. Their low surface energy and coefficients of friction against other materials lead to the well-known anti-stick applications.

The substrate may include an inorganic substrate, such as a metal or an inorganic glass, or an organic substrate, such as a fluoropolymer or a non-fluorinated polymer. The metal may be copper or stainless steel. The inorganic glass may be a silicate. The non-fluorinated polymer may be a polyamide, a polyolefin, a polyurethane, a polyester, a polyimide, a polyimide, a polystyrene, a polycarbonate, a polyketone, a polyurea, a polyacrylate, and a polymethyl methacrylate, or a mixture thereof. For example, the non-fluorinated polymer may be a non-fluorinated elastomer, such as acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), butadiene rubber, chlorinated and chlorosulfonated polyethylene, chloroprene rubber, ethylene-propylene monomer (EPM) rubber, ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber, epichlorohydrin (ECO) rubber, polyisobutylene rubber, polyisoprene rubber, polysulfide rubber, polyurethane, silicone rubber, blends of polyvinyl chloride and NBR, styrene butadiene (SBR) rubber, ethylene-acrylate copolymer rubber, and ethylene-vinyl acetate rubber. Suitable ethylene-vinyl acetate copolymers include ELVAXTM available from E.I DuPont de Nemours Co., Wilmington, DE.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Polyamides useful as the non-fluorinated polymer 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, nylon-4, nylon-4,2, nylon-4,6, nylon-7, and nylon-8 may be used, as well as ring-containing polyamides such as nylon-6,T and nylon-6,1. Suitable nylons include VESTAMID™ L2140, a nylon-12 available from Creanova, Inc. of Somerset, NJ. Polyether-containing polyamides, such as PEBAX™ polyamides (Atochem North America, Philadelphia, PA), may also be used.

Useful polyurethane polymers include aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and polycyclic polyurethanes. These polyurethanes are typically produced by reaction of a polyfunctional isocyanate with a polyol according to well-known reaction mechanisms. Useful diisocyanates for employment in the production of a polyurethane include dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate, isophorone diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, cyclohexyl diisocyanate, and diphenylmethane diisocyanate. Combinations of one or more polyfunctional isocyanates may also be used. Useful polyols include polypentyleneadipate glycol, polytetramethylene ether glycol, polyethylene glycol, polycaprolactone diol, poly-1,2-butylene oxide glycol, and combinations thereof. Chain extenders such as butanediol or hexanediol may also be used in the reaction. Useful commercially available urethane polymers include MORTHANE™ L424.167 (MI=9.7), PN-04 or 3429 from Morton International of Seabrook, NH and X-4107 from B.F. Goodrich Co., of Cleveland, OH.

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 may be prepared by conventional free radical polymerization or catalysis of such ethylenically unsaturated monomers. The degree of crystallinity of the polymer may vary. The polymer may, for example, be a semi-crystalline high density polyethylene or may be an elastomeric copolymer of ethylene and propylene. Carboxyl, anhydride, or imide functionalities may be incorporated into the polymer by polymerizing or copolymerizing functional monomers such as acrylic acid or maleic anhydride, or by modifying the polymer

WO 02/094914

PCT/US02/07949

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. Such polymers and copolymers generally are commercially available, for example, as ENGAGE™ (Dow-DuPont Elastomers, Wilmington, DE) or EXACT™ (ExxonMobil, Linden, NJ). For example, anhydride modified polyethylene polymers are commercially available from E.I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE, under the trade designation BYNEL™ co-extrudable adhesive resins.

Useful polyacrylates and polymethacrylates include polymers of acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, acrylamide, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and the like. An example of a polymethacrylate is EMAC™ (Chevron Chemical Co., Houston, TX).

Useful polycarbonate polymers include aliphatic polycarbonates such as polystercarbonates, polyethercarbonates, and bisphenol A derived polycarbonates, and the like.

Useful polyimide polymers include polyimide polymers made from the anhydride of pyromellitic acid and 4,4'-diaminodiphenyl ether available from E.I. DuPont de Nemours and Company under the tradename KAPTON™. Variations include KAPTON™ H, KAPTON™ E and KAPTON™ V, among others.

Additional examples of useful non-fluorinated polymers, as noted above, include polyesters, polycarbonates, polyketones, and polyureas. Commercially available examples of such polymers include SELAR™ polyester (E.I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE), LEXAN™ polycarbonate (General Electric, Pittsfield, MA), KADEL™ polyketone (Amoco, Chicago, IL), and SPECTRIM™ polyurea (Dow Chemical Co., Midland, MI).

Commercially available elastomers include NIPOL™ 1052 NBR (Zeon Chemical, Louisville, KY), HYDRIN™ C2000 epichlorohydrin-ethylene oxide rubber (Zeon Chemical, Louisville, KY), HYPALON™ 48 chlorosulfonated polyethylene rubber (E.I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE), NORDEL™ EPDM (R.T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT), VAMAC™ ethylene-acrylate elastomer (E.I. DuPont de Nemours & Co. Wilmington, DE), KRYNAC™ NBR (Bayer Corp., Pittsburgh, PA), PERBUNAN™ NBR/PVC blend (Bayer Corp., Pittsburgh, PA), THERBAN™ hydrogenated NBR (Bayer Corp., Pittsburgh, PA), ZETPOL™ hydrogenated NBR (Zeon Chemical, Louisville, KY), SANTOPRENE™ thermoplastic elastomer (Advanced Elastomer Systems, Akron, OH), and KELTAN™ EPDM (DSM Elastomers Americas, Addis, LA).

WO 02/094914

PCT/US02/07949

The substrate may include a second fluoropolymer.

The substrate may have one or more surface polar functionality present thereon to enhance bonding, such as, for example, an amino, carboxyl and hydroxyl functionality.

5 The bonding composition may be deposited on a surface of the fluoropolymer, the substrate or both. In certain embodiments, the bonding composition may be incorporated into the fluoropolymer, the substrate, or both, such that when the surfaces contact each other, the bonding composition contacts the fluoropolymer and the substrate simultaneously. The bonding composition may be incorporated into the fluoropolymer or the substrate by melt-mixing or extruding a mixture including the bonding composition. Alternatively, the bonding composition
10 may be applied to a surface of the fluoropolymer or substrate by a process such as, for example, spray coating, curtain coating, immersion coating, dip coating, flood coating, and the like.

The fluoropolymer and substrate may contact each other under pressure, with optional heating, to form a precursor that is subsequently exposed to actinic radiation. In certain
15 situations, more than one fluoropolymer layer may contact more than one surface of the substrate. In still other situations, two substrates may contact two surfaces of a fluoropolymer.

Each of the fluoropolymer and the substrate, independently, may be provided as a film or as a molded or shaped article. Preferably either the fluoropolymer or the substrate is substantially transmissive to the actinic radiation.

20 The fluoropolymer is bonded to the substrate by exposing the bonding composition to actinic radiation. The bonding composition may be exposed to actinic radiation through the fluoropolymer, through the substrate, or both. In certain situations, the exposure to actinic radiation may be before the substrate contacts the fluoropolymer. In other situations, the exposure to actinic radiation may occur after the substrate and fluoropolymer contact each other.
25 In still other situations, exposure to actinic radiation occurs simultaneously upon contacting the substrate and the fluoropolymer. Heat, and optionally pressure or heat and pressure, may be applied after the actinic radiation to further improve the bonding.

Suitable sources of actinic radiation include arc lamps, such as xenon-arc lamps, mercury arc lamps (including low and medium pressure mercury arc lamps), fluorescent blacklights,
30 microwave-driven lamps, such as those sold by Fusion UV Systems of Rockville, MD (including H-type and D-type bulbs), lasers and the like. Lamps that emit enriched amounts of ultraviolet or blue light, such as, for example, low pressure mercury (e.g., germicidal) lamps, are preferred.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

The bonding composition may be applied as a solution, for example, a methanol solution, containing 3-10 wt% of a light-absorbing electron donor, such as N,N-dimethylaniline. Photolysis of a laminate containing this bonding composition at 254 nm for 5-10 minutes produces bonding of a substrate to FEP film, which may be enhanced by further heat-treatment by pressing at a temperature between 150 and 200°C. Alternatively, an aliphatic amine combined with a catalytic amount of an aromatic amine, for example, 0.1 to 1 wt%, may serve as the bonding composition, particularly for polyamide substrates and inorganic substrates.

In many cases, heat, pressure, or combinations thereof, may be desired during bonding. Suitable heat sources include, but are not limited to, ovens, heated rollers, heated presses, infrared radiation sources, flame, and the like. Suitable pressure sources are well known and include presses, nip rollers, and the like.

The invention will now be described further by way of the following examples.

EXAMPLES

In the following examples, the term "wt%" means weight percent based on total weight.

"Dyneon™ THV™ 500" refers to a terpolymer of TFE/HFP/VDF, having a melt temperature of 165°C; "Dyneon™ THV™ 400" refers to a terpolymer of TFE/HFP/VDF, having a melt temperature of 150°C; "Dyneon™ THV™ 200" refers to a terpolymer of TFE/HFP/VDF, having a melt temperature of 120°C; "HTE" refers to a terpolymer of hexafluoropropylene, tetrafluoroethylene and ethylene all available from Dyneon, L.L.C. of Oakdale, MN.

"PVDF-HV" refers to "PVDF 11010" which is a tradename for a copolymer of hexafluoropropylene and vinylidene fluoride having a melting point of 160°C; "PVDF-CV" refers to SOLEF™ PVDF-CV which is a copolymer of chlorotrifluoroethylene and vinylidene fluoride, both commercially available from Soltex Polymer Corp. of Houston, TX.

"BYNEL™ 3101" is an acid modified ethylene-vinyl acetate copolymer; "polyimide" refers to "KAPTON™ 100HN" film, all commercially available from E.I. Du Pont de Nemours of Wilmington DE.

"EMAC™ 2202T" is a copolymer of ethylene and methyl acrylate, 80/20 by weight available from Chevron Chemical Co. of Houston, TX.

"MORTHANE™ L424.167 (MI=9.7)" is an aliphatic polyurethane available from Morton, International of Chicago, IL.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

"VESTAMID™ L2140" refers to nylon 12 having a Vicat softening point of 140°C commercially available from Creanova, Inc. of Somerset, NJ.

Unless otherwise specified, additional materials used in the examples were readily available from general commercial vendors such as Sigma-Aldrich Chemical Co. of Milwaukee, WI.

Example 1

Polymer films were prepared by placing polymer granules indicated in Table 1 were placed between two sheets of polytetrafluoroethylene having thicknesses of 0.38 mm and softening them for 2-3 minutes at 200°C. Subsequently, the softened materials were pressed for about 5 to 10 seconds between two heated platens of a Wabash hydraulic press (Wabash Metal Products Company, Inc., Hydraulic Division, Wabash, IN) with sufficient pressure to achieve a film thickness of 0.51 mm and immediately transferred to a cold Wabash hydraulic press at 13-15°C and 2-4 psi (14 – 28 kPa). After cooling to room temperature in the cold press, round-shaped films of polymer having a thickness of 1.5 mm were obtained. Small pieces of the pressed films were then placed between two stainless steel plates lined with polyethylene terephthalate-silicone coated release liners and pressed for 2-3 minutes at 200°C with pressure and applied between two heated platens of a Wabash hydraulic press. The films produced in this manner were then smooth films of 0.08 to 0.15 mm in thickness. The substrate films thus prepared were cut to dimensions of approximately 2.5 cm by 5 cm for use in lamination.

Bonding compositions were prepared using chemicals available from Aldrich Chemical Co.

Samples having dimensions of approximately 1 inch (2.5 cm) by 2 inches (5.1 cm) were cut from the thin films. The substrate was coated with the bonding composition. It was not necessary to dry the bonding composition before forming the bond. Samples were prepared by contacting a fluoropolymer film surface with the bonding composition-coated substrate surface to form a laminate precursor. Comparative experiments were run using only methanol as a bonding composition. The laminate precursor was then placed vertically in the center of a 254 nm photoreactor (Rayonet chamber reactor, model RPR-100 equipped with sixteen low pressure mercury bulbs available from The Southern New England Ultraviolet, Inc. of New Haven, CT. These samples were irradiated for periods of time indicated in Tables 2-26. After irradiation, the irradiated samples were subjected to hot lamination onto thicker films (1-1.5 mm) of their respective materials for 2 minutes at 200°C in order to obtain accurate adhesion measurement

WO 02/094914

PCT/US02/07949

because the irradiated samples were too thin and film stretching/rupturing would be expected during the measurement.

Peel strength was used to determine the degree of bonding. Peel strength was determined in accordance with ASTM D-1876 (T-peel test) using a SinTech tensile tester (available from MTS Corp., Eden Prairie, MN), set at a 4 inch (10.2 cm) per minute crosshead speed was used as the test device. The peel strength was calculated as the average load measured during the peel test.

The measured peel strength is shown in Tables 2-27. Comparative experiments showed that no adhesion between primed substrate and fluoropolymer films was observed prior to irradiation.

Example 2

Glass microscope slides and stainless steel panels (1 inch (2.5 cm) by 2 inch (5.1 cm) pieces) were cleaned with acetone. A surface of the glass or steel substrate was flood coated with a primer, and a piece of fluoropolymer film was subsequently laminated onto the coated substrate in a good surface contact. A strip of silicone liner was inserted along the short edge between the substrate surface and the fluoropolymer film to provide tabs for the peel test. The laminated sample was positioned vertically in the center of a 254 nm photoreactor as described above and irradiated for a period of time as shown in Table 4. The measured peel strength is shown in Table 4.

Example 3

An FEP film having a thickness of 0.25 mm was exposed to 254 nm irradiation in the photoreactor as described above for 60 minutes in a 10 weight percent N,N,N',N'-tetramethylphenylenediamine in N,N-dimethylformamide (DMF) in a quartz flask. Subsequently, the film was taken out and then it was laminated on a piece of VESTAMID™ L2140 nylon sheet having a thickness of 0.51 mm. The laminated layers were subjected to a hot-press at 200°C for 2 minutes at 2-3 psi (14 – 21 kPa). No adhesion was observed between the layers.

In a comparative experiment, an FEP film was exposed to 254 nm irradiation in a photoreactor as described above for 60 minutes in a 10wt% N,N,N',N'-tetramethylphenylenediamine in DMF in a quartz flask. Subsequently, the film was taken out and then it was laminated on a piece of nylon-12 sheet. The laminated layers were subjected to

WO 02/094914

PCT/US02/07949

a hot-press at 200°C for 2 minutes at 2-3 psi (14 – 21 kPa). No adhesion was observed between the layers. A second comparative experiment employing 10wt% N,N,N',N'-tetramethylphenylenediamine in methanol as a solvent also showed no bonding between the layers.

5

Example 4

Catalytic effect on fluoropolymer bonding in the presence of allylamine was demonstrated by forming two laminates. First, when a bonding composition of 0.9 wt% N,N-dimethylaniline in acetonitrile was flood coated between FEP and VESTAMID™ L2140 nylon, irradiated at 254 nm in a photoreactor as described above for 5 minutes, and pressed at 200°C for 2 minutes at 2-3 psi to form a laminate, the laminate had a peel strength of 1.8 N/cm. Second, when a bonding composition of 0.9 wt% N,N-dimethylaniline and 10 wt% allylamine in acetonitrile was applied between FEP and VESTAMID™ L2140 nylon, irradiated at 254 nm for 5 minutes, and pressed at 200°C for 2 minutes at 2-3 psi (14 – 21 kPa) to form a laminate, the laminate had a peel strength of >22.8 N/cm.

10

15

Table 2
Bonding composition: 10 wt% N,N-dimethylaniline in methanol

Sample	Irradiation Time (min)	Press Time at 180-200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/BYNEL™ 3101	25	2	21.3
FEP/ELVAX™ 450	25	2	15.1
FEP/EMAC™ 220T	25	2	14.2
FEP/MORTHANE™ L424.167 (MI=9.7)	25	2	11.2
FEP/VESTAMID™ L2140	25	2	16.9
FEP/EXACT™ 4015	10	2	3.9

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Table 3
Binding composition: 10 wt% allylamine combined with a catalytic amount of N,N-dimethylaniline (0.9 wt%) in methanol

Sample	Irradiation Time (min)	Press Time at 180-200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/BYNEL™ 3101	25	2	32.2
FEP/ELVAX™ 450	25	2	20.3 (slips)
FEP/EMAC™ 2202T	25	2	18.5
FEP/MORTHANE™ L424.167 (MI=9.7)	25	2	19.9
FEP/VESTAMID™ L2140	25	2	15.5

5

Table 4
Bonding composition: 10 wt% 3-aminopropyltriethoxysilane combined with a catalytic amount of N,N-dimethylaniline (0.9 wt%) in methanol

Sample	Irradiation Time (minutes)	Press Time at 180-200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/Quartz glass	15	2	Polymer film failed before peel
FEP/Stainless Steel	15	2	Polymer film failed before peel
FEP/Polyimide	20	2	Polymer film failed before peel

10

Table 5
Bonding composition: 10 wt% 4-vinylaniline in methanol

Sample	Irradiation Time (min)	Press time at 180-200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/BYNEL™ 3101	20	2	17.6

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Table 6
Comparative (No bonding composition)

Sample	Irradiation Time (min)	Press Time at 180-200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/BYNEL™ 3101	30	2	0
FEP/VESTAMID™ L2140	30	2	0

5 Table 7
Bonding composition: N,N,N',N'-Tetramethylphenylenediamine 10wt% in methanol

Sample	Irradiation time at 365nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)	Irradiation time at 254nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	2	2	0	2	2	11.8
FEP/ BYNEL™ 3101	2	2	0	2	2	<1.7
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	0	5	5	>23.3
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	0	5	5	15.8
FEP/VESTAMID™ L2140	10	2	0	10	2	Polymer film failed before peel
FEP/ BYNEL™ 3101	10	2	0	10	2	Polymer film failed before peel
FEP/VESTAMID™ L2140	20	2	<1.7	20	2	Polymer film failed before peel
FEP/BYNEL™ 3101	20	2	0	20	2	Polymer film failed before peel

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Table 8
Bonding composition: N,N-Dimethylaniline 5wt% in methanol

Sample	Irradiation time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/HTE	30	2	19.3
FEP/THV 500	10	2	17.3
PFA/THV500	10	2	21.2
PFA/THV200	10	2	16.8
THV400/PVDF	10	2	7.0
FEP/VESTAMID™ L2140	2	2	17.5
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>12.3
FEP/MORTHANE™	5	2	8.8
L424.167 (MI=9.7)			
PFA/BYNEL™ 3101	25	2	19.5
PFA/EMAC™ 2220	25	2	19.7
PFA/VESTAMID™ L2140	25	2	10.9
PFA/MORTHANE™	25	2	10.0
L424.167 (MI=9.7)			

Table 9
Comparative Examples
No bonding composition

Sample	Press Time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/HTE	2	0
FEP/THV 500	2	0
PFA/THV500	2	0
PFA/THV200	2	0
PFA/EFEP	2	0
THV400/PVDF	2	0

Table 10
Bonding composition: m-Methoxy-N,N-dimethylaniline 10wt% in methanol

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>23.3
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>14.0

Table 11
Bonding composition: N,N,2,4,6-pentamethylaniline 10wt% in methanol

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>19.3
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	3.5

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Table 12

Bonding composition: N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine 10wt% in acetonitrile

Sample	Irradiation time at 254 nm (min)	Press time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>15.8
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>15.8

Table 13

Bonding composition: N,N'-Dimethyl piperazine 10wt% in acetonitrile

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>19.3
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	8.2

Table 14

Bonding composition: N,N'-Dimethyl-1,3-propanediamine 10wt% in acetonitrile

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	30.3
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	8.9

Table 15

Bonding composition: Triethylene tetraamine 10wt% in methanol

Sample	Irradiation time at 254 nm (min)	Press time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>19.3
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>17.4

Table 16

Bonding composition: N-Phenylaminopropyltriethoxysilane 10wt% in acetonitrile

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>31.6
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>12.1

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Table 17

Bonding composition: Diethylamine 10wt% in acetonitrile

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>14.6
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>12.3

Table 18

Bonding composition: Polyethyleneimine 10wt% in acetonitrile

Sample	Irradiation time at 254 nm (min)	Press time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	11.0
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	12.3

Table 19

Bonding composition: Polyethyleneimine 10wt% in water

Sample	Irradiation time at 254 nm (min)	Press time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	6.1
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>8.8

Table 20

Bonding composition: NaSCH₂CH₂CH₂ONa 10wt% in methanol

Sample	Irradiation time at 254 nm (min)	Press time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	7.9
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	5.3

Table 21

Bonding composition: 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane sodium salt 10wt% in acetonitrile

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	8.8
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	2.6

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Table 22

Bonding composition: 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)cyclobutene 10wt% and 3-aminopropyltriethoxysilane 10wt% in methanol

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>15.8
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>19.0

5

Table 23

Bonding composition: p-Aminostyrene 10wt% in methanol

Sample	Irradiation time at 254 nm (min)	Press time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	10	2	14.0
FEP/BYNEL™ 3101	10	2	7.9

Table 24

Bonding composition: N,N-Dimethylamino styrene (100%)

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	>17.6
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>10.5

10

Table 25

Bonding composition: Dimethylaminoethyl methacrylate (100%)

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	14.0
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	7.0

Table 26

Bonding composition: Dibutylaminoethyl acrylate(100%)

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	4.4
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>14.0

15

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Table 27
Bonding composition: Dimethyldithiocarbamic acid sodium salt dihydrate 5wt% in acetonitrile

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	Cohesive substrate failure

5 **Example 5**

Fluorinated light-absorbing electron donors were prepared. N-Methyl-N-2,2,2-trifluoroethylaniline was prepared as follows. Into a flask were placed N-methylaniline (6.0 g) and potassium carbonate (10.0 g) the flask was assembled with a refluxing condenser. To the flask was slowly added 2,2,2-trifluoroethyl trifluoromethanesulfonate (13 g). After addition, the reaction mixture was stirred and heated to 100-110°C overnight. The reaction mixture was then quenched by addition of 100 mL of water. The water solution was extracted with diethyl ether (2x50mL). The organic layer was separated and dried over MgSO₄. Ether was removed under vacuum. The organic liquid was distilled to receive a fraction (a clear yellow liquid, 9.2 g) at 44-45°C (at 0.05mm Hg). The clear liquid was sampled and analyzed by ¹H and ¹⁹F NMR. ¹H NMR: δ 7.28 (t, 2H, J = 8Hz), 6.81 (m, 3H), 3.83 (q, 2H, J = 9H), 3.04 (s, 3H); ¹⁹F NMR: δ -73.37 (t, 3F, J = 9Hz).

N-2,2,2-Trifluoroethylaniline was prepared as follows. Into a flask were placed aniline (2.0 g) and potassium carbonate (1.0 g). The flask was assembled with a reflux condenser. To the flask was slowly added 2,2,2-trifluoroethyl iodide (9.3 g). After addition, the reaction mixture was stirred and heated to 45°C overnight. The reaction mixture was quenched by addition of 20 mL of water. The mixture was extracted with diethyl ether (2x20mL). The organic layer was separated and dried over MgSO₄. Ether was removed under reduced pressure. The remaining pale yellow oil was sampled and analyzed by ¹H and ¹⁹F NMR. ¹H NMR: δ 7.15 (t, 2H, J = 8Hz), 6.76 (t, 1H, J = 8Hz), 6.63(d, 2H, J = 8H), 3.62 (b, 1H), 3.52 (q, 2H, J = 9Hz); ¹⁹F NMR: δ -68.13 (t, 3F, J = 9Hz).

4-(n-Perfluorobutyl)-N,N-dimethylaniline was prepared as follows. A flask was charged with N,N-dimethylaniline (7.0 g), n-perfluorobutyl iodide (20 g), N,N-dimethyl formamide (20 mL) and water (10 mL). To the flask was slowly added a mixture of Na₂S₂O₄ (15.5 g) and NaHCO₃ (7.5 g). The reaction started immediately when the mixture of Na₂S₂O₄/NaHCO₃ was introduced, thus the flask was cooled with an ice-water bath. After addition, the mixture was

WO 02/094914

PCT/US02/07949

stirred at room temperature overnight. The mixture was poured into 150 mL water. The mixture was then extracted with diethyl ether (4x50mL). The ether solution was dried over MgSO_4 . The ether was removed under reduced pressure to reveal a higher boiling point liquid that was distilled to produce a fraction at 61-64 °C (at 0.05 mm Hg) (a gold yellow solid, 5.5 g).

5 The solid was sampled and analyzed by ^1H and ^{19}F NMR. ^1H NMR: δ 7.33 (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 6.64 (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 2.94 (s, 6H); ^{19}F NMR: δ -84.5 (3F), -113.0 (2F), -126.5 (2F), -129.2 (2F).

4-(Pentafluoroisopropyl)-N,N-dimethylaniline was prepared as follows. A flask was charged with N,N-dimethylaniline (10.2 g), perfluoroisopropyl iodide (25 g), N,N-dimethyl formamide (35 mL) and water (15 mL). To the flask was slowly added a mixture of NaS_2O_4 (17.5 g) and NaHCO_3 (8.5 g). The reaction started immediately when the mixture of $\text{NaS}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ was introduced, thus the flask was cooled with an ice-water bath. After addition, the mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was poured into 200 mL water. The mixture was then extracted with diethyl ether (4x50mL). The ether solution was dried over MgSO_4 . The ether was removed under reduced pressure to give a crude mixture of ortho- and para-substituted perfluoroisopropyl aniline and a bit of the starting aniline (10.0 g). The higher boiling point liquid was distilled to produce a fraction at 38-45°C (at 0.05 mm Hg) (a mixture of para- and ortho-substituted products as a yellow liquid, 5.5 g), and a fraction at 45-48°C (at 0.05 mm Hg) (para-substituted perfluoroisopropyl-N,N-dimethylaniline, 3.8 g). The liquid was sampled and analyzed by ^1H and ^{19}F NMR. ^1H NMR: δ 7.35 (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 6.64 (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 2.94 (s, 6H); ^{19}F NMR: δ -75.3 (6F), -174.2 (F).

4-(Perfluorotetrafuranyl)-N,N-dimethylaniline was prepared as follows. A flask was charged with N,N-dimethylaniline (10.0 g), perfluorotetrafuranyl iodide (31 g), N,N-dimethyl formamide (35 mL) and water (20 mL). To the flask was slowly added a mixture of NaS_2O_4 (17.5 g) and NaHCO_3 (8.5 g). The reaction started immediately when the mixture of $\text{NaS}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ was introduced, thus the flask was cooled with an ice-water bath. After addition, the mixture was stirred at room temperature overnight. The mixture was poured into 200 mL water. The mixture was then extracted with diethyl ether (4x50mL). The ether solution was dried over MgSO_4 . The ether was removed under reduced pressure to give a crude mixture of ortho- and para-substituted perfluorotetrafuranyl aniline and a bit of the starting aniline (14.0 g). The higher boiling point liquid was distilled to receive a fraction at 45-50°C (at 0.05mm Hg) (a mixture of para- and ortho-substituted products yellow liquid, 5.5 g), and a fraction at 52-60°C (at 0.05mm Hg) (para-substituted product, 6.4 g). The para-substituted product was

WO 02/094914

PCT/US02/07949

sampled and analyzed by ^1H and ^{19}F NMR. ^1H NMR: δ 7.40 (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 6.65 (d, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 3.0 (s, 6H); ^{19}F NMR: δ -86.2 (dd, 2F), -112.0 (dd, 2F), -124.6 (s, F), -131.7 (dd, 2F), -134.0 (dd, 2F).

- Each of N-methyl-N-2,2,2-trifluoroethylaniline, N-2,2,2-trifluoroethylaniline, 4-(n-perfluorobutyl)-N,N-dimethylaniline, 4-(pentafluoroisopropyl)-N,N-dimethylaniline, 4-(perfluorotetrahydrofurfuryl)-N,N-dimethylaniline were used in bonding compositions. The peel strengths are summarized in Tables 28-30.

Table 28

Sample	Irradiation time at 254 nm (min)	Press time at 200°C (min)	Peel strength (N/cm)
FEP/VESTAMID TM L2140 with N-methyl-N-2,2,2-trifluoroethylaniline	5	2	>15.3
FEP/VESTAMID TM L2140 with N-2,2,2-trifluoroethylaniline	5	2	14.9
FEP/VESTAMID TM L2140 with 4-(n-perfluorobutyl)-N,N-dimethylaniline	5	2	>19.1
FEP/VESTAMID TM L2140 with 4-(pentafluoroisopropyl)-N,N-dimethylaniline	5	2	17.5
FEP/VESTAMID TM L2140 with 4-(perfluorotetrahydrofurfuryl)-N,N-dimethylaniline	5	2	21.0

10

Table 29

Bonding composition: 4-(n-Perfluorobutyl)-N,N-dimethylaniline and N,N-dimethylaniline (1:1 by weight)

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID TM L2140	5	2	22.8
FEP/BYNEL TM 3101	5	2	5.1

WO 02/094914

PCT/US02/07949

Table 30
Bonding composition: 4-(n-Perfluorobutyl)-N,N-dimethylaniline and 3-aminopropyl triethoxy silane (1:1 by weight)

Sample	Irradiation Time at 254 nm (min)	Press Time at 200°C (min)	Peel Strength (N/cm)
FEP/VESTAMID™ L2140	5	2	33.2
FEP/BYNEL™ 3101	5	2	>18.8

5 **Example 6**

Diethyl 2,2,2-trifluoroethylamine was prepared as follows. Into a flask were placed diethylamine (5.5 g) and potassium carbonate (10.0 g). 2,2,2-Trifluoroethyl-trifluoromethanesulfonate (12 g) was slowly added to the flask. Heat was evolved. After addition, the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. Approximately 100mL of water was added and the organic layer was separated and dried over MgSO₄. The organic liquid was distilled to receive a fraction (a clear liquid 7.25 g) at 88-89°C under normal pressure. The clear liquid was sampled and analyzed by ¹H and ¹⁹F NMR. ¹H NMR: δ 3.56 (q, 2H, J = 9Hz), 2.65 (q, 2H, J = 7Hz), 1.10 (t, 3H, J = 7H); ¹⁹F NMR: δ -68.13 (t, 3F, J = 9Hz).

The diethyl-2,2,2-trifluoroethylamine was used successful as a bonding composition.

15 Other embodiments are within the scope of the following claims.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method of bonding a fluoropolymer to a substrate comprising:
providing a bonding composition between a fluoropolymer and a substrate, the bonding
composition including a light-absorbing electron donor; and
5 exposing the bonding composition to actinic radiation.
2. The method of claim 1, wherein the light-absorbing electron donor is selected from
the group consisting of an aromatic amine, an aliphatic amine, an aromatic phosphine, an
aromatic thioether, a thiophenol, a thiolate, and combinations thereof.
3. The method of claim 1, wherein the bonding composition includes an amino-
10 substituted organosilane.
4. The method of claim 1, wherein the bonding composition includes an onium salt.
5. The method of claim 1, wherein the fluoropolymer is selected from a perfluorinated
polymer or a partially fluorinated polymer.
6. The method of any previous claim wherein providing includes (a) treating a surface of
15 the fluoropolymer with the bonding composition and contacting the treated surface of the
fluoropolymer with a surface of the substrate, (b) treating a surface of the substrate with the
bonding composition and contacting the treated surface of the substrate with a surface of the
fluoropolymer, or (c) forming a mixture of the substrate and the bonding composition and
contacting a surface of the mixture with a surface of the fluoropolymer.
7. The method of any previous claim wherein the substrate includes (a) an inorganic
20 substrate or (b) an organic substrate.
8. The method of claim 1, further comprising heating the bonding composition after
exposure to actinic radiation.
9. The method of claim 1, wherein the bonding composition is exposed to actinic
25 radiation through the fluoropolymer.
10. The method of claim 1, wherein the light-absorbing electron donor is polymerizable.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

11. The method of claim 1, wherein the actinic radiation has a wavelength maximum of between 210 nm and 290 nm.

12. The method of claim 1, further comprising applying heat or pressure to the bonding composition between a fluoropolymer and a substrate.

5 13. The method of claim 1, wherein the light-absorbing electron donor includes a fluorinated moiety.

14. The method of claim 1, wherein the light-absorbing electron donor includes a polyethyleneimine.

10 15. A method of treating a fluoropolymer surface comprising:
applying a fluorinated aniline to a fluoropolymer surface; and
exposing the bonding composition to actinic radiation.

16. A composite article comprising:
a fluoropolymer having a surface;
a substrate having a surface; and
15 a bonding composition interposed between the surface of the fluoropolymer and the surface of the substrate, the bonding composition including a light-absorbing electron donor.

17. The article of claim 16, wherein the light-absorbing electron donor is selected from the group consisting of an aromatic amine, an alkylamine, an aromatic phosphine, an aromatic thioether, a thiophenol, a thiolate, and combinations thereof.

20 18. The article of claim 16, wherein the bonding composition includes a primary amine.

19. The article of claim 16, wherein the bonding composition includes an amino-substituted organosilane.

20. The article of claim 16, wherein the bonding composition includes an onium salt.

25 21. The article of claim 16, wherein the substrate includes (a) an inorganic substrate or (b) an organic substrate.

WO 02/094914

PCT/US02/07949

22. An article comprising a fluoropolymer layer laminated to a substrate layer wherein the substrate layer includes a light-absorbing electron donor.

23. A composition comprising N-methyl-N-2,2,2-trifluoroethylaniline, N-2,2,2-trifluoroethylaniline, 4-(n-perfluorobutyl)-N,N-dimethylaniline, 4-(pentafluoroisopropyl)-N,N-dimethylaniline, or 4-(perfluorotetrahydrofurfuryl)-N,N-dimethylaniline.

24. A treated fluoropolymer substrate suitable for bonding to a polymeric substrate comprising a surface exposed to a combination of a light-absorbing electron donor and actinic radiation.

10

WO 02/094914

PCT/US02/07949

1/1

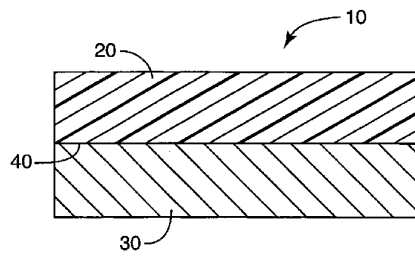


FIG. 1

【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
28 November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/094914 A3

(51) International Patent Classification: C08J 7/00, 7/12

(21) International Application Number: PCT/US02/07949

(22) International Filing Date: 13 March 2002 (13.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/862,125 21 May 2001 (21.05.2001) US

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

CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KL, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, 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, 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, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— with international search report

(72) Inventor: JING, Naiyong; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

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

(88) Date of publication of the international search report:
13 March 2003

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,

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.



WO 02/094914 A3

(54) Title: METHOD FOR BONDING A FLUOROPOLYMER TO A SUBSTRATE AND COMPOSITE ARTICLE RESULTING THEREFROM

(57) Abstract: A multi-layer structure includes a layer of a fluoropolymer bonded to a substrate. The structure is prepared by exposing a bonding composition to actinic radiation, such as ultraviolet radiation, to form the bond. The bonding composition includes a light-absorbing electron donor.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/07949
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J7/00 C08J7/12		
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 C08J		
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, CHEM ABS 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 5 051 312 A (ALLMER KLAS G M) 24 September 1991 (1991-09-24) example 19	1-14, 16, 22, 24
X	EP 0 769 517 A (DAIKIN IND LTD) 23 April 1997 (1997-04-23) example 1	1-14, 16, 22, 24
A	EP 0 479 592 A (KOGOMA MASUHIRO ; OKAZAKI SATIKO (JP); BRIDGESTONE CORP (JP)) 8 April 1992 (1992-04-08) page 2, line 33 - line 34 page 3, line 1 - line 6 ---	3
-/-		
<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 *E* 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 ** 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 ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 November 2002		Date of mailing of the international search report 02.12.02
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Müller, M

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Original Application No
PCT/US 02/07949

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 656 121 A (FUKUSHI TATSUO) 12 August 1997 (1997-08-12) column 2, line 27 - line 33 column 3, line 1 column 4, line 39 - line 43 ----	1-22, 24
X	GB 1 509 842 A (UGINE KUHLMANN) 4 May 1978 (1978-05-04) examples 1, 2 ----	23
X	US 2 516 303 A (DICKEY JOSEPH B) 25 July 1950 (1950-07-25) column 13; example A ----	23
X	SHEPPARD W A: "THE ELECTRONIC PROPERTIES OF FLUOROALKYL GROUPS FLUORINE P-PI INTERACTION" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 87, no. 11, 5 June 1965 (1965-06-05), pages 2410-2420, XP002942156 ISSN: 0002-7863 page 2413; table 1 -----	23

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 02/07949
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)		
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).	
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)		
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.:	
Remark on Protest		<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 07949

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

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

1. Claims: 1-22 and 24

Claims 1-22 and 24 refer to a method of bonding a fluoropolymer to a substrate using actinic radiation in combination with an electron donor, such as fluorinated anilins.

2. Claim : 23

Claim 23 is directed to specific fluorinated anilines.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.	
Information on patent family members				PCT/US 02/07949	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 5051312 A	24-09-1991	CA 2078987 A1	30-09-1991		
		DE 69130607 D1	21-01-1999		
		DE 69130607 T2	22-07-1999		
		EP 0521904 A1	13-01-1993		
		WO 9114730 A1	03-10-1991		
EP 0769517 A	23-04-1997	JP 3206310 B2	10-09-2001		
		JP 8012783 A	16-01-1996		
		DE 69528269 D1	24-10-2002		
		EP 0769517 A1	23-04-1997		
		US 5684065 A	04-11-1997		
		WO 9601287 A1	18-01-1996		
EP 0479592 A	08-04-1992	JP 3057742 B2	04-07-2000		
		JP 4145139 A	19-05-1992		
		DE 69110823 D1	03-08-1995		
		DE 69110823 T2	21-12-1995		
		EP 0479592 A2	08-04-1992		
		JP 3232643 B2	26-11-2001		
		JP 5125202 A	21-05-1993		
		US 5425832 A	20-06-1995		
		JP 3094644 B2	03-10-2000		
		JP 5309787 A	22-11-1993		
US 5656121 A	12-08-1997	CA 2196299 A1	29-02-1996		
		CN 1155259 A , B	23-07-1997		
		DE 69505405 D1	19-11-1998		
		DE 69505405 T2	04-03-1999		
		EP 0777577 A1	11-06-1997		
		JP 10504595 T	06-05-1998		
		WO 9605964 A1	29-02-1996		
		US 5827587 A	27-10-1998		
GB 1509842 A	04-05-1978	FR 2318208 A1	11-02-1977		
		BE 844254 A1	17-01-1977		
		BR 7604660 A	02-08-1977		
		CH 615447 A5	31-01-1980		
		DE 2631669 A1	03-02-1977		
		IT 1064946 B	25-02-1985		
		JP 52012236 A	29-01-1977		
		NL 7607886 A	20-01-1977		
US 2516303 A	25-07-1950	NONE			

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,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジン , ナイヨン

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 , ピー . オー . ボックス
3 3 4 2 7

Fターム(参考) 4F100 AA00B AH03H AH04H AH06H AJ00B AK00B AK17A AT00B BA02 CA30A
CA30B EJ523 GB31 JK14 JL06
4J038 CD09