



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 30 368 T2** 2006.01.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 901 900 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 30 368.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 116 179.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.03.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 15/08** (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

58227 P	09.09.1997	US
114451	13.07.1998	US

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Kolouch, Robert Joseph, Vienna, West Virginia
26105, US**

(54) Bezeichnung: **Laminate aus Fluorpolymer und Metall**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymere, spezifisch gesehen bezieht sie sich auf Lamine aus durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzungen und aus Metall.

[0002] Fluorpolymerharze und ganz speziell Perfluorpolymerharze sind bekannt für ihre geringe Oberflächenenergie und für ihre Klebschutzeigenschaften, sowie für ihre thermische und chemische Beständigkeit. Diese Copolymere kleben nicht mit irgendeinem praktisch relevanten Grad an Haftfestigkeit an anderen Materialien, insbesondere nicht an unähnlichen Materialien.

[0003] Einige gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähige Thermoplaste (High Temperature Resistant Thermoplastics = HTRP), wie etwa Polyamidimid, Polyarylsulfid und Polyethersulfon haben als Haftvermittler eine Verwendung gefunden für Formulierungen von Fluorpolymerbeschichtungen. Siehe zum Beispiel die U.S. Patente 5230961 (Tannenbaum) und 5093403 (Rau et al.). Jedoch werden solche Haftvermittler in typischer Weise in relativ hohen Anteilen eingesetzt, was die Eigenschaften des Fluorpolymers beeinträchtigen kann. Zum Beispiel beansprucht das U.S. Patent 5230961 unter Anspruch 7 ein beschichtetes Substrat, bei welchem das Primer 15-30 % Polyamidimid und 25-55 % Perfluorpolymer enthält, und die TABELLE 14 aus U.S. Patent 5093403 gibt Primerformulierungen an, welche 15-20 Gew.-% Polyphenylsulfid oder Polyetherketone enthalten.

[0004] Es bleibt ein Bedarf für Lamine aus durch Schmelzen fließfähig gemachten Fluorpolymeren mit unähnlichen Materialien, insbesondere mit Metallen, in welchen die Fluorpolymerkomponente eine gute Haftung an dem Metall aufweist, dies bei einem hohen Fluorpolymergehalt, derart dass die Fluorpolymerkomponente des Laminats die thermische und chemische Beständigkeit des Fluorpolymers im Wesentlichen beibehält.

[0005] Diese Erfindung liefert ein Laminat aus einem Metall und aus einer daran anhaftenden, durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzung, wobei die Zusammensetzung aufweist; ein funktionalisiertes Fluorpolymerharz, einen gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähigen, thermoplastischen Harzhaftvermittler und einen größeren Anteil eines durch Schmelzen herstellbaren, nicht funktionalen Fluorpolymers, so wie dies in Anspruch 1 definiert worden ist. Die Zusammensetzung zeigt eine synergetisch vergrößerte Haftung an Metall, so dass ein Laminat mit einer guten Haftung zwischen den Komponenten erzielt wird, dies mit einer Fluorpolymerzusammensetzung, welche eine relativ niedrige Konzentration an einem gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähigen Thermoplast (Haftvermittler) aufweist und welche daher vorwiegend ihren Fluorpolymercharakter behält.

[0006] Es ist entdeckt worden, dass eine Kombination eines funktionalisierten Fluorpolymers und eines gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähigen Thermoplasten (HTRP) zu einem synergetischen Anstieg der Haftung der Zusammensetzung gegenüber von Metall führt. Wenn beide Komponenten vorhanden sind, dann ist das Ergebnis der Haftung besser als dasjenige das man voraussagen würde ausgehend von den Ergebnissen der Haftung wenn nur eine dieser Komponenten vorhanden wäre. Entsprechend einem Aspekt wird durch das Vorhandensein des funktionalisierten Fluorpolymers die Haftvermittlung des HTRP eher in bemerkenswerter Weise heraufgesetzt als dass eine Interferenz mit dieser Haftvermittlung stattfinden würde. Als ein Ergebnis hieraus können relativ geringe Konzentrationen an HTRP verwendet werden, um eine gute Haftung zu erzielen, so dass die Zusammensetzung einen relativ hohen Anteil an Fluorpolymer aufweist und daher vorwiegend ihre Fluorpolymereigenschaften behält.

[0007] So wie hierin verwendet bedeutet der Ausdruck "funktionalisiertes Fluorpolymer" ein Fluorpolymer mit funktionalen Seitengruppen oder mit funktionalen Gruppen, welche an die Seitengruppen gebunden sind. Gewöhnlich, aber nicht notwendiger Weise, befinden sich solche funktionalen Einheiten an den Enden der anhängenden Seitengruppen. Funktionale Gruppen sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung solche Gruppen, welche in der Lage sind, die Wirkung eines HTRP Haftvermittlers heraufzusetzen, wenn funktionale Gruppen und ein HTRP Haftvermittler beide gemeinsam in einer Fluorpolymerzusammensetzung vorhanden sind, um eine Haftbindung zwischen der Fluorpolymerzusammensetzung und einer metallischen Oberfläche zu bewerkstelligen und auf diese Weise ein Laminat zu erzeugen. Solche funktionalen Gruppen können zum Beispiel eingeführt werden, indem man während der Polymerisation monomere Einheiten mit solchen funktionalen Gruppen, d.h. funktionale Monomere, in das Fluorpolymer einverleibt.

[0008] Funktionale Gruppen, welche die Wirkung eines HTRP Haftvermittlers vergrößern können, erstrecken sich auf Ester, Alkohol, Säure (einschließlich der Säuren auf der Basis von Kohlenstoff, Schwefel und Phos-

phor) und ein Salz und ein Halid bzw. Halogenid derselben. Andere Funktionalitäten schließen Cyanat, Carbamat, Nitril und dergleichen mit ein. Spezifische funktionale Gruppen, welche verwendet werden können, umfassen $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ und $-\text{CH}_2\text{-Z}$, wobei Z besteht aus: $-\text{OH}$, $-\text{OCN}$, $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ oder $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$. Bevorzugte funktionale Gruppen schließen $-\text{SO}_2\text{F}$ und $-\text{CH}_2\text{-Z}$ mit ein, wobei Z besteht aus: $-\text{OH}$, $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ oder $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$. Die funktionalen Gruppen $-\text{CH}_2\text{-Z}$, in denen $-\text{Z}$ aus $-\text{OH}$, $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ oder $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ besteht, werden besonders bevorzugt. Ein Experte auf diesem Gebiet wird erkennen, dass mehr als nur ein Typ dieser funktionalen Gruppen vorhanden sein kann. Normaler Weise wird jedoch nur ein einzelner Typ einer funktionalen Gruppe verwendet.

[0009] Die Konzentration an funktionalen Gruppen in der Fluorpolymerharzkomponente, d.h. in dem funktionalisierten Fluorpolymer plus in dem nicht funktionalen Fluorpolymer bei der durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzung, welche bei dem Laminat gemäß dieser Erfindung verwendeten wird, ist wirksam um die Wirkung eines HTRP Haftvermittlers heraufzusetzen und um dadurch eine gute Haftung an dem Metall zu ermöglichen, dies sogar bei einer niedrigen HTRP Konzentration. Wie ein Experte auf diesem Gebiet erkennen wird, kann die Konzentration von funktionalen Gruppen, welche wirksam ist, um die Wirkung eines HTRP Haftvermittlers zu vergrößern, sich mindestens mit dem Typ der funktionalen Gruppe und mit dem Typ des HTRP verändern. Die Konzentration an funktionalen Gruppen, die vorhanden sind, kann relativ zu der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette in dem Fluorpolymerharz ausgedrückt werden. Im Allgemeinen liegt die Konzentration an funktionalen Gruppen, die vorhanden sind, mindestens bei etwa $25/10^6$ C-Atomen der Hauptkette, bezogen auf das gesamte Fluorpolymer in der Zusammensetzung. Die Konzentration an funktionalen Gruppen liegt gewöhnlich in dem Bereich von 25-2500 pro 10^6 C-Atome in der Hauptkette, vorzugsweise in dem Bereich von 50-2000 pro 10^6 C-Atome in der Hauptkette, bezogen auf das gesamte vorhandene Fluorpolymer.

[0010] Die gewünschte Konzentration an funktionalen Gruppen in dem funktionalisierten Fluorpolymerharz kann erzielt werden mit einem einzelnen mit funktionalen Gruppen versehenen Fluorpolymer oder mit einer Mischung aus solchen Fluorpolymeren. Die endgültige Konzentration an funktionalen Gruppen wird erreicht durch Mischen von funktionalisiertem Fluorpolymer (oder einer Mischung desselben), welches eine höhere Konzentration an funktionalen Gruppen aufweist, mit einem nicht funktionalen Fluorpolymer (oder einer Mischung desselben), d.h. mit einem Fluorpolymer, welches im Wesentlichen keine funktionale Gruppen aufweist. Hier wirkt das funktionalisierte Fluorpolymer als ein Konzentrat von funktionalen Gruppen, wobei das Konzentrat mit einem nicht funktionalen Fluorpolymer herunter gebracht (verdünnt) werden kann. Dieser Ansatz weist den Vorteil auf, dass es einem erlaubt wird, eine Vielfalt von verschiedenen Konzentrationen an funktionalen Gruppen mit einem einzigen funktionalisierten Fluorpolymer zu erreichen, indem man das Mischungsverhältnis mit dem nicht funktionalen Fluorpolymer variiert, und dieser Ansatz stellt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

[0011] Demnach enthält bei der vorliegenden Erfindung die durch Schmelzen herstellbare Fluorpolymerzusammensetzung geringere Mengen eines funktionalisierten Fluorpolymers und eines gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähigen thermoplastischen Harzes, sowie eine größere Menge eines nicht funktionalen Fluorpolymers. Unter dem Ausdruck "größere Menge" sind mindestens 70 Gew.-% eines nicht funktionalen Fluorpolymers gemeint, bezogen auf das kombinierte Gewicht des nicht funktionalen Fluorpolymers, des funktionalen Fluorpolymers und des HTRP Haftvermittlers zusammen. Die Zusammensetzung enthält vorzugsweise 1-20 Gew.-%, am stärksten bevorzugt 3-15 Gew.-% eines funktionalisierten Fluorpolymers und 0,5-10 Gew.-%, stärker bevorzugt 1-5 Gew.-% eines HTRP Haftvermittlers, bezogen auf das kombinierte Gewicht des nicht funktionalen Fluorpolymers, des funktionalen Fluorpolymers und des HTRP zusammen. In dieser Ausführung gemäß der Erfindung wird dann die Konzentration an funktionalen Gruppen in dem funktionalisierten Fluorpolymer größer sein als dies oben zitiert worden ist für das gesamte Fluorpolymer entsprechend der in der Mischung vorhandenen Menge an nicht funktionalem Fluorpolymer.

[0012] Fluorpolymerharze, welche verwendet werden können, umfassen Copolymere von TFE mit einem oder mit mehreren copolymerisierbaren Monomeren, welche ausgewählt werden unter Perfluorolefinen mit 3-8 Kohlenstoffatomen und Perfluor(alkylvinylethern) (PAVE), in denen die linearen oder verzweigten Alkylgruppe 1-5 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugte Perfluorpolymere schließen solche Copolymere von TFE mit ein, welche mindestens eine Komponente unter Hexafluorpropylen (HFP) und PAVE enthalten. Bevorzugte Comonomere umfassen PAVE, in welchem die Alkylgruppe 1-3 Kohlenstoffatome enthält, insbesondere 2-3 Kohlenstoffatome, d.h. Perfluor(ethylvinylether) (PEVE) und Perfluor(propylvinylether) (PPVE). Zusätzliche Fluorpolymere, welche verwendet werden können, umfassen Copolymere von Ethylen mit TFE, auch enthalten sie wahlweise kleinere Mengen von einem oder von mehreren modifizierenden Comonomeren, wie etwa von Perfluorbutylethylen. Repräsentative Fluorpolymere sind zum Beispiel in den Spezifikationen der ASTM Normen

D-2116, D-3159 und D-3307 beschrieben worden. Solche Fluorpolymere sind nicht funktionale Fluorpolymere, wenn sie im Wesentlichen keine funktionalen Gruppen aufweisen, aber sie sind funktionalisierte Fluorpolymere, wenn funktionale Gruppen hinzugefügt werden, z.B. durch eine Pfropfung oder durch eine Copolymerisation. Bevorzugte Fluorpolymere sind Perfluorpolymere, abgesehen von funktionalen Einheiten oder Gruppen. Alternativ oder zusätzlich sind bevorzugte Fluorpolymere nicht elastomer im Gegensatz zu elastomer.

[0013] Funktionalisierte Fluorpolymere umfassen Fluorpolymere wie etwa diejenigen, welche in dem vorhergehenden Abschnitt beschrieben worden sind und welche zusätzlich copolymerisierte Einheiten enthalten, welche von funktionalen Monomeren abgeleitet sind. Wenn jedoch die Konzentration eines funktionalen Monomers in einem TFE Copolymer groß genug ist, dann kann es sein, dass kein anderes Comonomer erforderlich ist. Siehe z.B. das untenstehende Beispiel 18. Gewöhnlich, aber nicht notwendiger Weise, befinden sich die durch solche Monomere eingeführten funktionalen Gruppen an den Enden von anhängenden Seitengruppen. Funktionale Monomere, welche anhängende Seitengruppen mit solch einer Funktionalität einführen, können die allgemeine Formel $CY_2=CY-Z$ aufweisen, in welcher Y steht für H oder F und in welcher Z eine funktionale Gruppe enthält. Y steht vorzugsweise für F und -Z steht vorzugsweise für $-R_f-X$, wobei R_f ein fluoriertes Diradikal darstellt und X eine funktionale Gruppe ist, welche CH_2 Gruppen enthalten kann. Vorzugsweise ist R_f ein lineares oder verzweigtes Perfluoralkoxy mit 2-20 Kohlenstoffatomen, so dass das funktionale Comonomer ein fluorierter Vinyl ether ist. Beispiele solcher Fluorvinylether erstrecken sich auf $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_m-O-(CF_2)_n-CH_2OH$, so wie dies in dem U.S. Patent 4982009 offenbart worden ist, und auf den alkoholischen Ester $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_m-O-(CF_2)_n-(CH_2)_p-O-COR$, so wie er in dem U.S. Patent 5310838 offenbart worden ist. Zusätzliche Fluorvinylether erstrecken sich auf $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_mO(CF_2)_nCOOH$ und auf seinen Carboxylester $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_mO(CF_2)_nCOOR$, so wie in dem U.S. Patent 4138426 offenbart worden ist. In diesen Formeln ist $m = 0-3$, $n = 1-4$, $p = 1-2$ und R steht für Methyl oder Ethyl. Solche bevorzugten Fluorvinylether schließen mit ein; $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2F$; $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]O(CF_2)_2-Y$, wobei -Y für $-SO_2F$ oder $-CN$ steht, sowie $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]O(CF_2)_2-CH_2-Z$, wobei -Z steht für $-OH$, $-OCN$, $-O-(CO)-NH_2$ oder $-OP(O)(OH)_2$. Diese Fluorvinylether werden bevorzugt wegen ihrer Fähigkeit, sich in das Polymer einzuverleiben, sowie auch wegen ihrer Fähigkeit, die Funktionalität in das resultierende Copolymer mit einzuverleiben.

[0014] Verbindungen mit der Formel $CF_2=CF-R_f-(CH_2)_n-X$, in denen X für $-OCN$ (Cyanat), $-O-(CO)-NH_2$ (Carbamat) oder $-OP(O)(OH)_2$ (Phosphono) steht, können wie folgt synthetisiert werden. Das Cyanat kann mit einer hohen Ausbeute durch ein einstufiges Verfahren hergestellt werden, in welchem bekannte Verbindungen mit der allgemeinen Formel $CF_2=CF-R_f-(CH_2)_n-OH$ (I), in welcher n für 1-3 steht und R_f ein Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy ist, welches 1-20 Kohlenstoffatome enthält, in Reaktion gebracht werden mit Cyanogenbromid ($CN-Br$) oder Cyanogenchlorid ($CNCl$) in Anwesenheit einer nicht nukleophilen Base. Das Carbamat kann aus dem Cyanat hergestellt werden, indem das Cyanat mit einer Säure bei einer erhöhten Temperatur während einer ausreichend langen Zeitdauer in Kontakt gebracht wird, um die Umwandlung des Cyanats in Carbamat zu vervollständigen. Die Phosphor enthaltenden Verbindungen können mit einem hohen Ertrag hergestellt werden durch ein Verfahren, in welchem die Verbindungen (I) mit $P(O)Cl_3$ oder $P(O)Br_3$ in Reaktion gebracht werden, entweder in reiner, unverdünnter Form oder in einem aprotischen Lösungsmittel, um das Chlorid oder das Bromid zu erhalten, z.B. $CF_2=CF-R_f-(CH_2)_n-OP(O)(Cl_2)$, gefolgt von einer Hydrolyse, um die Säure $-OP(O)-(OH)_2$ zu erzielen. Spezifische Bedingungen werden weiter unten offenbart in den Monomerzubereitungen 1-2. Siehe auch die Veröffentlichung der Europäischen Patentanmeldung 0 829 471 und die Veröffentlichung der PCT Patentanmeldung WO98/11114 hinsichtlich der Herstellung dieser Verbindungen.

[0015] Wenn ein funktionalisiertes Fluorpolymer durch eine Copolymerisation erzielt wird, dann ist die Menge des funktionalen Monomers in dem funktionalisierten Fluorpolymer gemäß dieser Erfindung klein, um die gewünschte Konzentration an funktionalen Gruppen zu erreichen, sogar wenn das funktionalisierte Fluorpolymer aus einer Mischung besteht, welche ein nicht funktionales Fluorpolymer umfasst. Im Allgemeinen beträgt die Menge des funktionalen Monomers nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gewicht des funktionalisierten Fluorpolymers, d.h. der Fluorpolymerkomponente, welche das funktionale Monomer enthält. In bestimmten Fällen können höhere Konzentrationen eines funktionalen Monomers wünschenswert sein, welche 10 Gew.-% überschreiten, beispielsweise zum Erzielen von guten Bindungen an ein Substratmetall, wie etwa an rostfreien Stahl, oder dann, wenn es nicht wünschenswert ist, ein nicht funktionales Monomer in dem funktionalisierten, durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymer zu verwenden. Während das funktionalisierte Fluorpolymer einheitlich sein kann, ist es nicht notwendig, eine gleichmäßige Konzentration eines funktionalen Monomers durch das funktionalisierte Fluorpolymer hindurch aufzuweisen.

[0016] Die Fluorpolymerzusammensetzung in dem Laminat gemäß dieser Erfindung ist durch Schmelzen

herstellbar. Als solche weist die Zusammensetzung im Allgemeinen eine Schmelzviskosität (MV = Melt Viscosity) in dem Bereich von $0,5\text{--}50 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ auf, obwohl Viskositäten außerhalb dieses Bereiches verwendet werden können. MV wird gemäß der Norm ASTM D-1238 bei der für die vorherrschende Fluorpolymerkomponente der Zusammensetzung geeigneten Temperatur gemessen. Vorzugsweise liegt MV in dem Bereich $1\text{--}25 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Gewöhnlich liegt die MV einer jeden Fluorpolymerkomponente innerhalb der vorher genannten Bereiche, aber ein Vermischen wird es einer kleineren Komponente erlauben, eine MV in einem breiteren Bereich aufzuweisen, so wie dies einem Experten auf diesem Gebiet verständlich sein wird.

[0017] HTRP, welche bei dieser Erfindung verwendet werden können, werden ausgewählt unter den durch Schmelzen fließfähig gemachten und gegenüber der Hitze widerstandsfähigen organischen Polymeren, welche Haftvermittler sind und welche eine Schmelztemperatur oder, wenn sie amorph sind, eine Glasübergangstemperatur aufweisen, die mindestens so groß ist wie die Einsatztemperatur des am höchsten schmelzenden Fluorpolymers, welches als der größere Anteil der Zusammensetzung verwendet wird. Vorzugsweise zeigt das HTRP ein Schmelzfließen bei denjenigen Temperaturen, die verwendet werden für das Compoundieren bzw. Verbinden und für das Verarbeiten der Zusammensetzungen oder für das Schmelzen von Pulvern oder von Dispersionen. Im Allgemeinen sind die HTRP so, wie sie von Koch in "High Temperature Resistant Thermoplastics – Products and General Properties" (Conference on High Temperature Thermoplastics, Ludwigshafen, 1993) definiert worden sind, und im Allgemeinen weisen die HTRP kontinuierliche Betriebstemperaturen von mehr als 140°C auf. Solche Thermoplaste, welche Haftvermittler sind, schließen zum Beispiel mit ein; Polyaryletherketone; Polyarylsulfide; Polysulfone einschließlich der Polyethersulfone, einschließlich der aromatischen Polyethersulfone; Polyimide einschließlich der Polyamidimide, Polyesterimide und Polyetherimide; aromatische Polyether; und Polyacrylnitril. Bevorzugte HTRP schließen mit ein; Polyetheretherketone (PEEK), Polyetherketonketone (PEKK), Polyphenylsulfid (PPS), Polyethersulfon (PES) und Polyamidimide (PAI). Solche Polymere sind nach dem Stand der Technik auf diesem Gebiet bekannt. Repräsentative HTRP, die verwendet werden, um die Erfindung zu illustrieren, werden in der Tabelle 2 unten aufgelistet.

[0018] Die durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzungen, welche verwendet werden, um die Lamine gemäß dieser Erfindung herzustellen, können verschiedene Formen aufweisen. Sie können durch Schmelzen vermischte Zusammensetzungen sein, welche compoundiert werden unter Verwendung einer Ausrüstung herkömmlicher Auslegung zur Schmelzbearbeitung und mit einer geeigneten Ausstattung zur Behandlung von Fluorpolymeren bei Schmelztemperaturen, wie etwa von Doppelrotormischern und Extrudern mit einer guten Mischfähigkeit. Die Verbindungen können auch Pulvermischungen sein oder eine Dispersion oder Mischaufschlämmungen.

[0019] Die Fluorpolymerzusammensetzung kann auch verarbeitet werden mit Hilfe von Vorrichtungen, wie sie auf dem Gebiet der Technik bekannt sind und geeignet sind für die physikalische Form der Zusammensetzung zum Erzeugen eines Laminats oder einer Fluorpolymerkomponente eines Laminats. Daher kann die Zusammensetzung zum Beispiel extrudiert oder mittels Spritzguss bearbeitet werden oder sie kann mit Hilfe von Pulverbeschichtungstechniken aufgetragen werden, wie etwa durch Rotationsbeschichtung oder durch elektrostatisches Sprühen, wenn die Zusammensetzung ein Pulver ist, oder die Zusammensetzung kann durch nasse Beschichtungstechniken aufgetragen werden, etwa durch Walzenbeschichtung oder durch Sprühen, wenn die Zusammensetzung eine Dispersion ist, gefolgt von einem Trocknen und Schmelzen und dergleichen. Daher kann das Laminat gemäß dieser Erfindung auch beschrieben werden als ein beschichteter Artikel, welcher ein Substrat (Metall) enthält, beschichtet mit einem Überzug, wobei der Beschichtungsüberzug eine durch Schmelzen herstellbare Fluorpolymerzusammensetzung ist, so wie sie hierin beschrieben wird, und direkt an das Metallsubstrat gebunden ist.

[0020] Lamine gemäß dieser Erfindung umfassen eine durch Schmelzen herstellbare Fluorpolymerzusammensetzung, so wie sie oben beschrieben worden ist, und ein Metall. Das Laminat kann aus nur zwei Schichten bestehen, nämlich aus einer Fluorpolymerschicht und aus einer Metallschicht, oder es kann aus zwei oder aus mehr Schichten einer Fluorpolymerzusammensetzung oder eines Metalls bestehen. Wenn zwei oder mehr Schichten einer Fluorpolymerzusammensetzung oder eines Metalls vorhanden sind, dann brauchen solche Schichten nicht identisch zu sein, weder hinsichtlich der Zusammensetzung noch hinsichtlich der Dicke. Ein Experte auf diesem Gebiet wird erkennen, dass Lamine gemäß dieser Erfindung Komponenten enthalten können, welche weder aus einem Metall noch aus einer durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzung bestehen, die ein funktionalisiertes Fluorpolymer und einen HTRP Haftvermittler enthält. Daher könnte zum Beispiel ein Laminat, welches aus einer Metallschicht und aus einer Schicht einer durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzung besteht, eine oder mehrere Schichten eines Fluorpolymers aufweisen, welches keine durch Schmelzen herstellbare Fluorpolymerzusammensetzung, so wie es hierin definiert ist, darstellt. In solch einem Fall könnte zum Beispiel die durch Schmelzen herstellbare Fluorpolymerzu-

sammensetzung die Funktion eines Primers erfüllen.

[0021] Lamine gemäß dieser Erfindung können in vielen Größen und Konfigurationen auftreten. Die Metallkomponente kann dick oder dünn sein, starr oder flexibel, flach oder mit Kontur und so weiter. Die Metallkomponente (Substrat) kann z.B. ein starres Blech sein, eine flexible Folie oder eine Struktur wie etwa ein Gefäß (z.B. ein Tankbehälter) oder ein Rohr, ein Kochgeschirr und dergleichen. Die Komponente der durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzung kann dick oder dünn sein, unabhängig von der Dicke der Metallkomponente, und sie wird natürlich dieselbe allgemeine Form aufweisen wie die Metallkomponente. Im Allgemeinen werden Lamine starr oder flexibel sein, je nach der Metallkomponente, aber ein Laminat mit einer flexiblen Metallkomponente und mit einer dicken Komponente der Fluorpolymerzusammensetzung kann weniger flexibel sein als das Metall allein. Daher können Lamine starre Bleche bzw. flexible Bahnen sein, welche aufgewickelt werden können, sie können Strukturen sein, etwa Gefäße (z.B. Tankbehälter) oder Rohre, Kochgeschirr und dergleichen. Ein Experte auf diesem Gebiet wird erkennen, dass die Dicke der Komponente der durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzung von solchen Laminen variieren wird, je nach dem was der Zweck des Laminats und die Funktion der Komponente der Fluorpolymerzusammensetzung sein wird. Wenn das Laminat zum Beispiel ein chemisches Verfahrensgefäß ist und wenn die Fluorpolymerzusammensetzung die einzige Beschichtung ist, dann kann die Komponente der Fluorpolymerzusammensetzung relativ dick sein. Auf der anderen Seite, wenn die Komponente der Fluorpolymerzusammensetzung als eine Grundierung vorhanden ist, zusammen mit einem zusätzlichen Fluorpolymer, dann kann die Komponente der Fluorpolymerzusammensetzung relativ dünn sein, so wie etwa dann wenn sie aus einer wässrigen Dispersionsmischung aufgetragen wird. Im Allgemeinen wird die Dicke der Komponente der durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzung in dem Bereich von 0,01-5 mm liegen, gewöhnlich liegt sie eher in dem Bereich von 0,02-3 mm.

[0022] Das Metall der Metallkomponente des Laminats kann geeignet angepasst sein an den beabsichtigten Einsatz des Laminats. Während Aluminium auf geeignete Weise in vielen der unten stehenden Beispiele verwendet wird, können andere Metalle auch verwendet werden, etwa rostfreier Stahl oder Weichstahl. Die Metalloberfläche kann rau oder glatt sein. Die folgenden Beispiele illustrieren den Vorzug der vorliegenden Erfindung für glatte Metalloberflächen. Wie den Experten auf diesem Gebiet bekannt ist, kann die Haftung von Beschichtungen an einem Metall verstärkt werden durch ein Aufrauen der Metalloberfläche, z.B. durch ein Sandstrahlen. Im Allgemeinen sollte die Metalloberfläche frei von Schmutz und Fett sein.

[0023] Wie durch die folgenden Beispiele bewiesen wird, zeigen die Lamine gemäß dieser Erfindung eine gute Haftbindung zwischen der Komponente der durch Schmelzen herstellbaren Fluorpolymerzusammensetzung und der Metallkomponente des Laminats. Für Lamine für welche ein Abschältest durchgeführt werden kann, so wie dies hierin weiter unten beschrieben wird, liegt die Abziehfestigkeit im Allgemeinen bei mindestens 700 g/cm, vorzugsweise bei mindestens 1000 g/cm. Die Abziehfestigkeit für ein Laminat gemäß dieser Erfindung ist gewöhnlich größer als die Summe der Abziehfestigkeiten, welche gemessen werden, wenn entweder ein funktionales Fluorpolymer oder ein HTRP Haftvermittler aus der Zusammensetzung weggelassen wird.

BEISPIELE

[0024] Es wurden Zusammensetzungen zum Testen in Laminen hergestellt durch ein Schmelzverbinden von Fluorpolymerharzen und Zusatzstoffen entweder in einem Laboratoriums-Doppelrotormischer mit Rotoren vom Walzentyp (Rheomix® 3000, Haake, Buechler), gesteuert und angetrieben durch den Haake's Rheocord® 40 Drehmomentrheometer mit Mikroprozessorsteuerung oder in einem 28-mm Doppelschraubenextruder (Werner & Pfleiderer). Wenn der Doppelrotormischer eingesetzt wurde, dann wurden alle Komponenten zusammen in die Mischkammer geladen. Die Temperatur und die Rotorgeschwindigkeit wurden gesteuert durch eine Anpassung innerhalb des Mikroprozessors. Das nach der Schmelzmischung aus dem Mischer entfernte Produkt bestand aus relativ großen dicken Stücken und Klumpen, welche in kleine Stücke geschnitten wurden, welche zum Formen geeignet waren, oder, in manchen Fällen, wurden diese kleinen Stücke zu einem Pulver zerkleinert, bevor dasselbe geformt wurden. Beim Verwenden des Extrudersystems wurden alle Komponenten in einer Plastiktasche (oder in einer Trommel) kombiniert und durch ein Schütteln und Kneten (oder durch eine Taumelvermischung in einer Trommel) vorgemischt bevor die Mischung in den Zuführungsbehälter des Extruders eingeführt wurde. Das Extrudersystem ergab Stränge, welche zu Pellets zerschnitten wurden, welche dann direkt zum Formen von Proben für die Leistungstests verwendet wurden. Die Menge einer jeden Komponente in der Zusammensetzung wird ausgedrückt in Gew.-%, bezogen auf das gesamte Gewicht der angegebenen Komponenten.

[0025] Soweit nicht anderweitig vermerkt, wurden in den nachfolgenden Beispielen TFE/PPVE Copolymere verwendet, welche ein funktionales Monomer enthielten, um die Erfindung zu illustrieren. Diese funktionalisierten Fluorpolymere wurden hergestellt durch eine wässrige Dispersionspolymerisation, allgemein gesehen nach dem von Gresham & Vogelpohl (U.S. Patent 3635926) offenbarten Verfahren unter Verwendung von Ethan als das die Kette übertragende Mittel (Chloroform in einem Fall), mit der Ausnahme, dass ein funktionales Monomer in die anfängliche Beladung des Reaktors mit eingeführt wurde und dass ein Puffer nicht immer verwendet wurde. In der Tabelle 1 sind die eingesetzten funktionalen Monomere definiert. Feststoffe funktionalisierter Fluorpolymere wurden aus der Rohdispersion isoliert durch eine mechanische Schercoagulation und ein Filtrieren, gefolgt von einer Trocknung. Die Zusammensetzungen der funktionalisierten Fluorpolymere wurden mittels der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie bestimmt.

TABELLE 1:

Bezeichnung funktionaler Monomere

Code	Bezeichnung oder Beschreibung
EVE-OH	$\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ 9,9-Dihydro-9-hydroxy-perfluor(3,6-dioxa-5-methyl-1-nonen)
EVE-P	$\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-OP(O)(OH)}_2$ 9-Phosphono-9,9-dihydro-perfluor(3,6-dioxa-5-methyl-1-nonen)
EVE-COOH	$\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-COOH}$ 8-Carboxy-perfluor(3,6-dioxa-5-methyl-1-octen)
EVE-Carbamat	$\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-O-(CO)-NH}_2$ 9-Carbamat-9,9-dihydro-perfluor(3,6-dioxa-5-methyl-1-nonen)
PDMOF	$\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{F}$ 8-Fluorsulfonyl-perfluor(3,6-dioxa-5-methyl-1-octen)

[0026] Soweit nicht anderweitig vermerkt, enthielten die in den folgenden Beispielen hergestellten Zusammensetzungen ein nicht funktionales TFE/PPVE Copolymer (PFA), welches in einer Würfelform verwendet wurde, so wie es angeliefert wurde (Teflon® PFA Fluoropolymerharz Grad 340, DuPont).

[0027] Die gegen Aluminium gemessene Abziehfestigkeit, so wie unten beschrieben, lag allein für dieses Harz in dem Bereich von 185-345 g/cm.

[0028] Die eingesetzten HTRP Haftvermittler sind in Tabelle 2 definiert. Alle HTRP wurden als Granulate oder als fein geteilte Pulver erhalten und sie wurden auch als solche verwendet.

TABELLE 2:

HTRP Bezeichnung

Code	Name	Bezeichnung oder Bezug
PEEK	Polyetheretherketon	Victrex® Grad 380, ICI Ltd.
PPS	Polyphenylensulfid	Ryton® Grad V1, Phillips Petroleum
PES	Polyethersulfon	Victrex® Grad 3600P, ICI Ltd
PEKK	Polyetherketonketon	Gay <i>et al.</i> , U.S. Patent 4816556
PAI	Polyamidimid	Torlon® Grad 4203L, Amoco

[0029] Soweit nicht anderweitig vermerkt, wurde die Schmelzflussgeschwindigkeit (MFR = melt flow rate) bei 372 °C gemessen nach dem Verfahren von ASTM D-1238, so modifiziert wie dies in dem U.S. Patent 4380618 beschrieben worden ist. Für solch eine MFR Messung wird die MFR auf die Schmelzviskosität (MV = melt viscosity) bezogen durch die Beziehung $MV = 53,15/MFR$, wenn MFR in Einheiten von g/10 Minuten und MV in Einheiten von $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ vorliegt.

[0030] Soweit nicht anderweitig vermerkt, wurden die Proben zum Testen der Abziehfestigkeit wie folgt hergestellt. Eine Stahlplatte mit einer Dicke von 0,060-Zoll (1,5 mm) und einer Fläche von 8 Zoll (20,3 cm) im Quadrat wurde als die Basis für die Laminatherstellung verwendet. Ein 0,040 Zoll (1,0 mm) dicker und eine Fläche von 8-Zoll im Quadrat aufweisender Rahmen mit einer 6 Zoll (15,2 cm) im Quadrat großen quadratischen Öffnung wurde auf dem Stahlblech aufgestellt. Der Rahmen wurde mit einem Aluminiumblech von 0,005 Zoll (0,13 mm) Dicke und mit einer Fläche von 8 Zoll im Quadrat bedeckt, in dem Zustand wie er von dem Hersteller erhalten worden war (A. J. Oster Co.), und eine 2,5 Zoll (6,4 cm) breite Bahn eines 0,002 Zoll (0,05 mm) dicken Polyimidfilms (Kapton®, DuPont Co.) wurde entlang dem einen Rand des Aluminiums so angeordnet, dass er die Öffnung in dem Rahmen um etwa 0,5 Zoll (1,3 cm) überlappte. Dann wurden etwa 65 g der Testharzzusammensetzung auf der Aluminiumfolie ausgebreitet, dies innerhalb des Umrisses der Öffnung in dem Rahmen. Das Harz wurde mit einer anderen Aluminiumfolie bedeckt und wiederum mit einer anderen Stahlplatte. Diese Konstruktion wurde dann in einer Plattenpresse zusammengepresst bei einer Temperatur und unter einem Druck, welche für das verwendete Fluorpolymer geeignet waren. Nach der Entnahme aus der Presse wurde das Laminat bei Raumtemperatur zwischen schwere Stahlplatten gelegt bis es abgekühlt war und dann wurde es in Bahnen von 1 Zoll (2,5 cm) Breite geschnitten.

[0031] Die hierin aufgeführten Werte der Abziehfestigkeit wurden wie folgt bestimmt. Die Schichten der Laminatbahnen wurden an dem Polyimidtrennfilm getrennt und zwischen den Backen eines Instron® Gerätes zum Testen der Zugfestigkeit befestigt. Die sich bewegende Backe wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 oder 2 Zoll/Minute (2,5 oder 5,1 cm/min) angetrieben, um die Schichten voneinander abzuschälen, wobei das freie Ende des Laminats einen Winkel von 180 ° in Bezug auf die Linie der Backen während des Abziehens einnahm. Die durchschnittliche Kraft, um die Bahnen während einer Zeitdauer des Ziehens zwischen 30 sec und 100 sec voneinander abzuschälen, wurde aufgezeichnet und dieselbe wird angegeben als eine Kraft pro Einheit der Breite der Bahn.

BEISPIELE 1-5 UND KONTROLLEN

[0032] Diese Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung für Lamine, welche auf Fluorpolymerzusammensetzungen beruhen, welche mehrere Typen von HTRP enthalten. Das in dem funktionalisierten Fluorpolymer eingesetzte funktionale Monomer bestand aus EVE-OH (Tabelle 1). Drei funktionalisierte Fluorpolymere, hergestellt wie oben beschrieben, welche EVE-OH enthielten, wurden verwendet. Fcn-FP-1 enthielt 3,1 Gew.-% an PPVE und 7,3 Gew.-% an EVE-OH und wies eine MV auf, welche zu groß war um gemessen zu werden. Fcn-FP-2 enthielt 3,6 Gew.-% an PPVE und 3,1 Gew.-% an EVE-OH und es wies eine MV von $6,8 \times 10^3$ Pa•s auf. Fcn-FP-3 enthielt 4,5 Gew.-% an PPVE und 1,6 Gew.-% an EVE-OH und es wies eine MV von $3,3 \times 10^3$ Pa•s auf. Die in der Tabelle 3 gezeigten Zusammensetzungen (Gew.-%) wurden hergestellt unter Verwendung entweder des Extruders oder des Doppelrotormischers als Vorrichtungen zum Compoundieren, was in der Tabelle 3 jeweils durch E oder M angezeigt ist. Für jede Zusammensetzung wurde die Abziehfestigkeit gegenüber Aluminium gemessen, so wie dies oben beschrieben worden ist. Die Ergebnisse, welche ebenfalls in der Tabelle 3 angegeben sind, zeigen in überraschender Weise eine höhere Haftbindung wenn das funktionalisierte Fluorpolymer und das HTRP beide in der Komponente der Fluorpolymerzusammensetzung des Laminats vorhanden sind. Zum Beispiel betrug die in dem Beispiel 2 gezeigte Abziehfestigkeit mehr als 300 % der Summe der Abziehfestigkeiten, wenn nur das funktionalisierte Fluorpolymer oder das HTRP in der Fluorpolymerzusammensetzung vorhanden waren.

TABELLE 3:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für die Beispiele 1-5 und für die Kontrollen

Beispiele /Kontrolle	A	B	1	C	D	2	E	3	F	4	G	H	5
Zusammensetzung (Gew.-%):													
Fcn-FP-1	10	---	10	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fcn-FP-2	---	---	---	10	---	10	---	10	---	10	---	---	---
Fcn-FP-3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	10	---	10
PPS	---	3	3	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
PES	---	---	---	---	3	3	---	---	---	---	---	---	---
PEKK	---	---	---	---	---	---	3	3	---	---	---	---	---
PEEK	---	---	---	---	---	---	---	---	3	3	---	---	---
PAI	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	3	3
PFA	90	97	87	90	97	87	97	87	97	87	90	97	87
Vorrichtung	M	M	E	E	E	E	E	E	E	E	E	M	M
Eigenschaften:													
MV (10^3 Pa·s)	6,8	4,1	4,6	3,9	4,3	3,8	3,7	4,1	3,8*	3,9	3,6	4,4	10,1
Abziehfestigkeit (g/cm)	0	138	2056	135	433	1780	468	1504	386*	2104	0	703	1198

* Durchschnitt zweier Zubereitungen der Zusammensetzung F

BEISPIELE 6-9 UND KONTROLLEN

[0033] Diese Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung für verschiedene Verhältnisse zwischen dem funktionalisierten Fluorpolymer und dem HTRP. Das funktionalisierte Fluorpolymer war Fcn-FP-3 (Beispiele 1-5). Die Zusammensetzungen und Ergebnisse werden in der Tabelle 4 angegeben. Alle Zusammensetzungen wurden hergestellt in dem Extruder mit der Ausnahme der Kontrolle J, welche Kontrollzusammensetzung in dem Doppelrotormischer hergestellt wurde. Wie durch die Daten in der Tabelle 4 gezeigt wird, war die Haftbindung hoch für alle diejenigen Zusammensetzungen, welche beides enthielten, nämlich sowohl das funktionalisierte Fluorpolymer als auch das HTRP.

TABELLE 4:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für die Beispiele 6-9

Beispiele /Kontrolle	I	J	K	6	7	8	9
Zusammensetzung (Gew.-%):							
Fcn-FP-3	2,5	10,0	---	2,5	2,5	10,0	20,0
PEEK	---	---	2,0	0,5	4,0	2,0	4,0
PFA	97,5	90,0	98,0	97,0	93,5	88,0	76,0
Eigenschaften:							
MV (10^3 Pa·s)	3,5	4,6	3,9	3,8	3,8	4,2	4,1
Abziehfestigkeit (g/cm)	264	217	290	1532	1998	2121	2840

BEISPIELE 10-11 UND KONTROLLEN

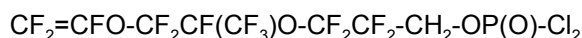
[0034] Diese Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung für ein funktionalisiertes Fluoropolymer, welches ein verschiedenes funktionales Monomer (EVE-COOH) enthält. Das funktionalisierte Fluoropolymer (Fcn-FP-4) enthielt 4,5 Gew.-% an PPVE und 1,0 Gew.-% an EVE-COOH und es wies eine MV von $0,2 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ auf. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse werden in der Tabelle 5 angezeigt. Wie durch die Daten gezeigt wird, war die Haftbindung hoch für diejenigen Zusammensetzungen, welche beides enthielten, nämlich sowohl das funktionalisierte Fluoropolymer als auch das HTRP.

TABELLE 5:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für die Beispiele 10-11

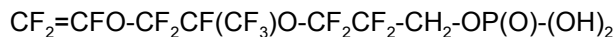
Beispiele /Kontrolle	L	M	N	O	10	11
Zusammensetzung (Gew.-%):						
Fcn-FP-4	20	25	---	---	20	25
PEEK	---	---	3	5	3	5
PFA	80	75	97	95	77	70
Vorrichtung	E	M	E	M	E	M
Eigenschaften:						
MV ($10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)	2,9	2,4	3,9	4,3	2,9	2,7
Abziehfestigkeit (g/cm)	562	220	507	620	908	1380

MONOMERHERSTELLUNG 1



[0035] Ein vorgetrockneter Glaskolben wurde mit EVE-OH (257 g, 0,652 Mol), Phosphorylchlorid (500 g, 3,257 Mol) und mit wasserfreiem Calciumchlorid (3,6 g, 0,0324 Mol) beladen. Dieses Reaktionsgemisch wurde bei 110 °C während einer Zeitdauer von 6-8 Stunden oder so lange erhitzt, bis das EVE-OH Ausgangsmaterial verbraucht war. Das überschüssige Phosphorylchlorid wurde mittels einer Destillation unter normalem Druck zurückgewonnen. Die restliche, verbleibende Flüssigkeit wurde dann unter vermindertem Druck destilliert, um 9-Phosphonochlorid-9,9-dihydro-perfluor(3,6-dioxa-5-methyl-1-nonen) (EVE-P-Chlorid, siehe Formel oben) Produkt zu ergeben, und zwar als eine klare, chlorfreie Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 85 ° – 90 °C bei 5 mm Hg (oder 67 °C – 72 °C bei 2 mm Hg). Ausbeute: 200 g (60 %).

MONOMERHERSTELLUNG 2



[0036] Ein mit einem runden Boden versehener Glaskolben wurde mit 700 g (1,37 Mol) von EVE-P-chlorid beladen und langsam wurde Wasser (49,4 g, 2,75 Mol) hinzugetan. Nachdem alles Wasser hinzu gegeben worden war, wurde das Reaktionsgemisch bei Umgebungstemperatur über Nacht kräftig umgerührt, dann unter ein hohes Vakuum bei 60 °C gestellt, um irgendeinen Rest an Wasser zu entfernen und um ein 9-Phosphonochlorid-9,9-dihydro-perfluor(3,6-dioxa-5-methyl-1-nonen) (EVE-P, siehe Formel oben) Produkt als eine klare, viskose Flüssigkeit zu ergeben (640 g, 98,6 % Ausbeute).

BEISPIEL 12

[0037] Dieses Beispiel illustriert die vorliegende Erfindung für ein funktionalisiertes Fluoropolymer, welches ein verschiedenes funktionales Monomer (EVE-EP) enthält. Das funktionalisierte Fluoropolymer (Fcn-FP-5) enthielt 4,1 Gew.-% an PPVE und 0,8 Gew.-% an EVE-P und es wies eine MV von $0,7 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ auf. Alle Zusammensetzungen wurden in dem Doppelrotormischer hergestellt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 6 gezeigt. Wie durch die Daten gezeigt ist, war die Haftbindung für diejenige Zusammensetzung hoch, welche beides enthielt, nämlich sowohl das funktionalisierte Fluoropolymer als auch das HTRP.

TABELLE 6:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für das Beispiel 12

Beispiele /Kontrolle	P	Q	12
Zusammensetzung (Gew.-%):			
Fcn-FP-5	10	---	10
PEEK	---	3	3
PFA	90	97	87
Eigenschaften:			
MV (10^3 Pa·s)	3,4	2,8	3,5
Abziehfestigkeit (g/cm)	0	211	1086

BEISPIELE 13-14 UND KONTROLLEN

[0038] Diese Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung für Lamine, welche auf Fluorpolymerzusammensetzungen beruhen und welche ein anderes nicht funktionales Fluorpolymer als PFA enthalten. Die nicht funktionalen Fluorpolymere waren ein TFE/HFP Copolymer (FEP), welches dem ASTM D-2116 Typ I (Teflon® FEP Fluorpolymerharz Grad 100, DuPont) genügte und ein TFE/Ethylen Copolymer (ETFE), welches mit Perfluorbutylethylen (Tefzel® ETFE Fluorpolymer Grad 200, DuPont) modifiziert worden war. Das funktionalisierte Fluorpolymer war Fcn-FP-2 (Beispiele 1-5) oder Fcn-FP-6, welches 4,3 Gew.-% an PPVE und 1,6 Gew.-% an EVE-OH enthielt, und es hatte eine MV von $0,7 \times 10^3$ Pa·s. Das HTRP bestand aus PPS oder PEEK. Alle Zusammensetzungen wurden in dem Doppelrotormischer hergestellt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse werden in der Tabelle 7 gezeigt. Die MV für das Beispiel 14 und die Kontrollen T und U wurden nach einer ähnlichen Methode bestimmt wie die oben beschriebenen aber bei 290 °C und unter Verwendung von 36,0 (anstelle von 53,15) als den Umrechnungsfaktor. Wie die Daten zeigen, war die Haftbindung hoch für diejenigen Zusammensetzungen, welche beides enthielten, nämlich sowohl das funktionalisierte Fluorpolymer als auch das HTRP, was zeigt, dass unterschiedliche Fluorpolymere in den Zusammensetzungen der Erfindung verwendet werden können und dass das funktionale Fluorpolymer nicht von demselben Typ wie das nicht funktionale Fluorpolymer zu sein braucht, wenn die Zusammensetzung ein nicht funktionales Fluorpolymer enthält.

TABELLE 7:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für die Beispiele 13-14

Beispiele /Kontrolle	R	S	13	T	U	14
Zusammensetzung (Gew.-%):						
Fcn-FP-2	10	---	10	---	---	---
Fcn-FP-6	---	---	---	10	---	10
PPS	---	3	3	---	---	---
PEEK	---	---	---	---	3	3
FEP	90	97	87	---	---	---
ETFE	---	---	---	90	97	87
Eigenschaften:						
MV (10^3 Pa·s)	7,2	6,8	6,2	4,6	5,1	2,5
Abziehfestigkeit (g/cm)	122	56	1720	411	1300	1698

BEISPIEL 15 UND KONTROLLEN

[0039] Dieses Beispiel illustriert die vorliegende Erfindung für Lamine, welche auf einer Fluorpolymerzusammensetzung beruhen und welche ein nicht funktionales Fluorpolymer (PFA-1) enthalten, das chemisch

modifiziert worden war, um die Reinheit zu erhöhen und um die thermische Stabilität (Teflon PFA Fluorpolymerharz Grad 440, DuPont) zu verbessern. Das funktionalisierte Fluorpolymer (Fcn-FP-7) enthielt 3,5 Gew.-% an PPVE und 6,2 Gew.-% an EVE-OH und es hatte eine MV von 28×10^3 Pa·s. Die Zusammensetzungen wurden in dem Extruder hergestellt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 8 gezeigt. Wie die Daten zeigen, war die Haftbindung hoch für diejenige Zusammensetzung, welche beides enthielt, nämlich sowohl das funktionalisierte Fluorpolymer als auch das HTRP.

TABELLE 8:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für das Beispiel 15

Beispiele /Kontrolle	V	W	15
Zusammensetzung (Gew.-%):			
Fcn-FP-7	---	10,3	10,1
PEEK	---	---	1,7
PFA-1	100,0	89,7	88,2
Vorrichtung	---	E	E
Eigenschaften:			
MV (10^3 Pa·s)	---	4,1	4,2
Abziehfestigkeit (g/cm)	0	0	1977

BEISPIELE 16 – 17 UND KONTROLLEN

[0040] Dieses Beispiel illustriert die vorliegende Erfindung für Lamine unter Verwendung einer rostfreien Stahlfolie vom Typ 321 von einer Dicke von 0,002 Zoll (0,051 mm) (PTP-512, Lyon Industries) anstelle von Aluminium als Metallkomponente. Die Folie war sauber, als man sie vom Hersteller erhielt und sie wurde so verwendet, wie man sie vom Hersteller erhielt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 10 gezeigt. Fcn-FP-9 war ein TFE Copolymer, welches 10,6 Gew.-% an EVE-OH und kein PPVE enthielt und welches eine MV von $1,7 \times 10^3$ Pa·s aufwies. D.h. die Konzentration des funktionalen Monomers war groß genug auf dass ein nicht funktionales Comonomer aus Fcn-FP-9 weggelassen werden konnte. Wie die Daten zeigen, war die Haftbindung hoch für diejenigen Zusammensetzungen, welche beides enthielten, nämlich sowohl ein funktionalisiertes Fluorpolymer, welches eine relativ hohe Konzentration des funktionalen Monomers aufwies, als auch das HTRP.

TABELLE 10:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für die Beispiele 16-17

Beispiele /Kontrolle	AA	BB	16	CC	DD	17
Zusammensetzung (Gew.-%):						
Fcn-FP-7	10	---	10	---	---	---
Fcn-FP-9	---	---	---	10	---	10
PEEK	---	2	2	---	4	4
PFA	---	---	---	90	96	86
PFA-1	90	97	88	---	---	---
Vorrichtung	E	M	E	M	M	M
Eigenschaften:						
MV (10^3 Pa·s)	4,1	---	4,2	3,1	---	8,1
Abziehfestigkeit (g/cm)	124	90	1092	322	375	1787

BEISPIEL 18 UND KONTROLLEN

[0041] Dieses Beispiel illustriert die vorliegende Erfindung für Lamine unter Verwendung einer Weichstahlfolie mit einer Dicke von 0,003 Zoll (0,076 mm) anstelle von Aluminium als Metallkomponente. Die Folie war ein Zwischenscheibenmaterial mit einem niedrigen Kohlenstoffgehalt (QQ-S-698) von Lyon Industries. Ein Schmieröl oder ein Schutzöl auf der Oberfläche der Folie, als diese erhalten wurde, wurde vor dem Gebrauch mit Aceton entfernt. Alle Zusammensetzungen wurden in dem Doppelrotormischer hergestellt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse werden in der Tabelle 11 gezeigt. Die Haftbindung war hoch für diejenige Zusammensetzung, welche beides enthielt, nämlich sowohl das funktionalisierte Fluorpolymer als auch das HTRP.

TABELLE 11:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für das Beispiel 18

Beispiele /Kontrolle	EE	FF	18
Zusammensetzung (Gew.-%):			
Fcn-FP-9	10	---	10
PEEK	---	3	3
PFA	90	97	87
Eigenschaften:			
MV (10^3 Pa·s)	3,1	---	8,1
Abziehfestigkeit (g/cm)	45	241	1690

BEISPIELE 19-20 UND KONTROLLEN

[0042] Dieses Beispiel illustriert die vorliegende Erfindung für funktionalisierte Fluorpolymere, welche verschiedene funktionale Monomere (EVE-Carbat und PDMOF) enthalten und welche PEVE anstelle von PPVE enthalten. Das funktionalisierte Fluorpolymer Fcn-FP-10 enthielt 6,7 Gew. % an PEVE und 1,1 Gew.-% an EVE-Carbat, und es wies eine MV von $1,6 \times 10^3$ Pa·s auf. Das funktionalisierte Fluorpolymer Fcn-FP-11 enthielt 14,9 Gew.-% an PEVE und 2,0 Gew.-% an PDMOF, und es wies eine MV von $0,1 \times 10^3$ Pa·s auf. Alle Zusammensetzungen wurden in dem Doppelrotormischer hergestellt. Die Zusammensetzungen und Ergebnisse werden in der Tabelle 12 gezeigt. Wie durch die Daten gezeigt wird, war die Haftbindung hoch für diejenigen Zusammensetzungen, welche beides enthielten, nämlich sowohl das funktionalisierte Fluorpolymer als auch das HTRP.

TABELLE 12:

Zusammensetzungen und Ergebnisse für die Beispiele 19-20

Beispiele /Kontrolle	GG	HH	19	II	JJ	20
Zusammensetzung (Gew.-%):						
Fcn-FP-10	2,5	---	2,5	---	---	---
Fcn-FP-11	---	---	---	2,5	---	2,5
PEEK	---	4,0	4,0	---	4,0	4,0
PFA	97,5	96,0	93,5	97,5	96,0	93,5
Eigenschaften:						
MV (10^3 Pa·s)	4,2	4,3	3,5	4,0	4,3	3,6
Abziehfestigkeit (g/cm)	268	518	2514	13	518	1070

Patentansprüche

1. Laminat, welches ein Metall und eine daran anhaftende, durch Schmelzen herstellbare Fluorpolymerzusammensetzung enthält, wobei die Zusammensetzung funktionalisiertes Fluorpolymerharz, durch Schmelzen

herstellbares Fluorpolymerharz, das nicht funktionalisiert ist, und einen gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähigen, thermoplastischen Harzhaftvermittler mit einer kontinuierlichen Betriebstemperatur von mehr als 140 °C umfasst, wobei das durch Schmelzen herstellbare Fluorpolymer, das nicht funktionalisiert ist, in einer Menge von mindestens 70 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf die kombinierten Gewichte von dem gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähigen, thermoplastischen Harzhaftvermittler und dem gesamten, vorhandenen Fluorpolymerharz.

2. Laminat gemäß Anspruch 1, bei welchem die Zusammensetzung auch ein inertes Füllmittel umfasst.

3. Laminat gemäß Anspruch 1, bei welchem die funktionale Gruppe jenes funktionalisierten Fluorpolymers aus mindestens einem unter $-SO_2F$ und $-CH_2-Z$ besteht, wobei $-Z$ gleich ist mit $-OH$, $-O-(CO)-NH_2$ oder $-OP-(O)(OH)_2$.

4. Laminat gemäß Anspruch 3, bei welchem jene funktionale Gruppe $-CH_2-OH$ ist.

5. Laminat gemäß Anspruch 3, bei welchem jene funktionale Gruppe $-CH_2-OP-(O)(OH)_2$ ist.

6. Laminat gemäß Anspruch 3, bei welchem jene funktionale Gruppe $-CH_2-O-(CO)-NH_2$ ist.

7. Laminat gemäß Anspruch 1, bei welchem jener gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähige, thermoplastische Harzhaftvermittler in einer Menge von 0,5-10 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf die kombinierten Gewichte von dem gegenüber hohen Temperaturen widerstandsfähigen, thermoplastischen Harzhaftvermittler und dem gesamten, vorhandenen Fluorpolymerharz.

8. Laminat gemäß Anspruch 1, bei welchem jenes Laminat starr ist.

9. Laminat gemäß Anspruch 1, bei welchem jenes Laminat flexibel ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen