



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 12 095 T3 2009.07.02

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 0 991 720 B2

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 12 095.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/12880

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 930 434.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1999/000455

(86) PCT-Anmeldetag: 19.06.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 07.01.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 12.04.2000

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 12.03.2003

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: 17.09.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 02.07.2009

(51) Int Cl.⁸: C08L 27/12 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

B32B 7/10 (2006.01)

F16L 11/04 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

51089 P 27.06.1997 US

(73) Patentinhaber:

Minnesota Mining and Manufacturing Company,
St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

JING, Naiyong, Saint Paul, US; BLONG, E.,
Thomas, Saint Paul, US; PARSONAGE, E.,
Edward, Saint Paul, US; YAMANAKA, Keizo, Saint
Paul, US; NAM, Sehyun, Saint Paul, US; NELSON,
J., Constance, Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: FLUORPOLYMER ENTHALTENDE MEHRSCHICHTVERBUNDE

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**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die Erfindung betrifft mehrschichtige Konstruktionen, die ein Fluorpolymer und ein im wesentlichen nichtfluoriertes polymeres Material umfassen, sowie Verfahren zur Herstellung davon. In einem anderen Aspekt betrifft die Erfindung Verfahren zur Verbesserung der Haftung zwischen einem Fluorpolymer und anderen verschiedenen Materialien einschließlich Polyurethanen und Polyolefinen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Fluorhaltige Polymere (d. h. Fluorpolymere oder fluorierte Polymere) sind eine wichtige Klasse von Polymeren, die zum Beispiel Fluorelastomere und Fluorkunststoffe einschließen. Unter dieser weiten Polymerklasse befinden sich Polymere mit hoher Wärmebeständigkeit, Polymere mit extremer Zähigkeit und Polymere, die in einem weiten Temperaturspektrum eine Brauchbarkeit aufweisen. Viele dieser Polymere sind auch in einer weiten Vielzahl von organischen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich, siehe beispielsweise F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3. Auflage, S. 398–403, John Wiley & Sons, New York (1984).

[0003] Fluorelastomere, insbesondere die Copolymeren von Vinylidenfluorid mit anderen ethylenisch ungesättigten halogenierten Monomeren wie Hexafluorpropylen, finden bei Hochtemperaturanwendungen wie in Dichtungen und Auskleidungen einen besonderen Nutzen. Siehe beispielsweise R. A. Brullo, "Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications", *Automotive Elastomer & Design*, Juni 1985, "Fluoroelastomers Seal Up Automotive Future", *Materials Engineering*, Oktober 1988, und "Fluorinated Elastomers", Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3. Auflage, Band 8, S. 500–515, John Wiley & Sons, New York (1979).

[0004] Fluorkunststoffe, insbesondere Polychlortrifluorethylen, Polytetrafluorethylen, Copolymeren von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen und Poly(vinylidenfluorid) haben zahlreiche elektrische, mechanische und chemische Anwendungen. Fluorkunststoffe sind zum Beispiel als Drahtbeschichtungen, elektrische Bauelemente, Dichtungen und in massiven und ausgekleideten Rohren und piezoelektrischen Detektoren brauchbar. Siehe beispielsweise "Organic Fluorine Compounds", Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Band 11, S. 20, 21, 32, 33, 40, 41, 48, 50, 52, 62, 70 und 71, John Wiley & Sons, New York (1980).

[0005] Mehrschichtige Konstruktionen, die ein fluoriertes Polymer enthalten, weisen eine weite industrielle Anwendung auf; mehrschichtige Fluorpolymer-Konstruktionen werden zum Beispiel in Schläuchen von Kraftstoffleitungen und dazugehörigen Behältern und in reflektierenden Folienmaterialien eingesetzt. Anwachsende Probleme mit Standards hinsichtlich der Verdampfung von Kraftstoff begründen die Notwendigkeit für Komponenten von Kraftstoffanlagen mit erhöhten Isoliereigenschaften, um die Permeation von Kraftstoffdämpfen durch Kraftfahrzeugkomponenten einschließlich Kraftstoffeinfüllleitungen, Kraftstoffförderleitungen, Kraftstofftanks und anderen Komponenten des Systems zur Steuerung der Motor-Kraftstoffanlage zu minimieren. Zur Lösung dieser Probleme sind verschiedene Konstruktionstypen vorgeschlagen worden. Im allgemeinen sind die erfolgreichsten davon coextrudierte mehrschichtige Konstruktionen.

[0006] Mehrschichtige Zusammensetzungen, die eine fluorierte Polymerschicht und eine Polyamid- oder Polyolefin-Schicht umfassen, sind bekannt. Das U.S.-Patent Nr. 4 933 090 (Krevor) offenbart beispielsweise röhrenförmige Laminatgegenstände, die Schichten aus Fluorkohlenstoff-Elastomeren umfassen können, und die PCT-Veröffentlichung WO 93/1493 (LaCourt) offenbart eine laminare Folienstruktur, die ein Polyimid und ein Fluorpolymer umfasst. Die Verwendung von fluorierten Polymeren in reflektierenden Folien ist ebenfalls bekannt. Beispielsweise beschreiben die U.S.-Patente Nr. 3 551 025 und 4 348 312 Produkte, die Glas-Mikrokugeln einschließen, und PCT WO 95/11466 und WO 95/11464 beschreiben Produkte, die reflektierende Würfeldecken-Anordnungen enthalten.

[0007] WO-A-96 05965 offenbart ein Verfahren zum Kleben eines Fluorpolymers an ein schmelzverarbeitbares, im wesentlichen nichtfluoriertes Polymer, umfassend die Schritte des

- (A) Vermischens eines aliphatischen Di- oder Polyamins mit einer schmelzverarbeitbaren Zusammensetzung, die das im wesentlichen nichtfluorierte Polymer umfasst;
- (B) Bildens einer mehrschichtigen Zusammensetzung, die eine aus Schritt (A) resultierende Schicht und die Schicht des Fluorpolymers umfasst.

[0008] Eine Vielzahl von Verfahren kann zur Erhöhung der Haftung zwischen einer fluorierten Polymerschicht und einer Polyamid- oder Polyolefinschicht verwendet werden. Beispielsweise kann eine Klebstoffschicht zwi-

schen den beiden Polymerschichten hinzugefügt werden. Das U.S.-Patent Nr. 5 047 287 offenbart ein zur Verwendung in Kraftfahrzeug-Anwendungen geeignetes Diaphragma, das ein Grund-Textilmaterial umfasst, wobei eine Fluorkautschuk-Schicht mit einem Klebstoff, der einen Acrylnitril- oder Acrylnitril-Isopren-Kautschuk mit einer Aminogruppe einschließt, an wenigstens eine Fläche geklebt ist.

[0009] Eine Oberflächenbehandlung einer oder beider Schichten wird manchmal zur Unterstützung des Verklebens angewandt. Manche Patente, zum Beispiel die europäischen Patentanmeldungen 0 185 590 (Ueno et al.) und 0 551 094 (Krause et al.) und die U.S.-Patente Nr. 4 933 060 (Prohaska et al.) und 5 170 011 (Martucci) haben zum Beispiel die Behandlung von Fluorpolymerschichten mit einer geladenen gasförmigen Atmosphäre und das anschließende Aufbringen einer Schicht aus einem zweiten Material, zum Beispiel einem thermoplastischen Polyamid, gelehrt.

[0010] Elends aus dem Fluorpolymer und der verschiedenen Schicht werden in einigen Fällen selbst als Zwischenschicht verwendet, um das Verkleben der beiden Schichten miteinander zu unterstützen. Die europäische Patentanmeldung 0 523 644 (Kawashima et al.) offenbart ein Kunststofflaminat mit einer Polyamidharz-Oberflächenschicht und einer Fluorharz-Oberflächenschicht. Die Literaturstelle erkennt die Schwierigkeiten, die aufgrund der Unverträglichkeit der beiden Materialien auftreten, wenn Lamine mit einer Polyamidschicht und einer Fluorharzsicht hergestellt werden. Das Laminat der Literaturstelle wird durch die Verwendung einer Zwischenschicht hergestellt, die aus einem Elend aus einem aliphatischen Polyamidharz mit einem fluorhaltigen Ppropf-Copolymer besteht.

[0011] Die Zugabe eines Di- oder Polyamins als zusätzliches Haftmittel zu einer "Verbindungs"schicht, die das verschiedene, nicht fluorierte Polymer umfasst, ist ebenfalls vorgeschlagen worden, um den Grad der chemischen Bindung zwischen dem Fluorpolymer und der nichtfluorierten Schicht zu erhöhen. Um den Zweck zu erreichen, führen jedoch nur diejenigen Fluorpolymere und nicht fluorierten Polymer mit einem gewissen Maß an Reaktivität mit dem Di- oder Polyamin zu einem annehmbaren Haftungsgrad; Polyolefine müssen beispielsweise funktionalisiert sein (typischerweise mit einer Anhydrid-, Säure- oder Alkoholgruppe), um am Fluorpolymer zu haften. Darüber hinaus können nicht fluorierte, gegenüber einem Di- oder Polyamin reaktive Polymere, wenn sie zur Herstellung einer solchen Verbindungsschicht verwendet werden, durch die Aminreaktion eine signifikante Änderung der physikalischen Eigenschaften erfahren; Polyurethane können beispielsweise in Gegenwart sogar einer minimalen Menge eines Di- oder Polyamins eine signifikante Verschlechterung der Schmelzviskosität erleiden, was zu einem Viskositätsunterschied zwischen der Verbindungsschicht, in die sie eingeschlossen sind, und den anderen Schichten führt, wodurch die zusammen erfolgende Verarbeitung der Mehrfachschichten bis zur Unmöglichkeit erschwert wird, und funktionalisierte Polyolefine können in Gegenwart eines Di- oder Polyamins einen substanzellen Verlust wünschenswerter physikalischer Eigenschaften erleiden. Ein dritter signifikanter Nachteil der Verwendung solcher Verbindungsschichten besteht in der Verwendung des Di- oder Polyamins selbst. Aufgrund seiner Toxizität und Allergenität ist die direkte Handhabung des Di- oder Polyamins in jedem Verfahren schwierig, und jedes Verfahren, das die Notwendigkeit für einen direkten Kontakt mit einem Di- oder Polyamin vermindert, würde einen wesentlichen Vorteil für das Fachgebiet darstellen.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Kurzgefasst macht die Erfindung in einem Aspekt ein Verfahren zum Kleben von Fluorpolymer an polymeres Material nach Anspruch 1 verfügbar.

[0013] In anderen Aspekten macht die vorliegende Erfindung mehrschichtige Konstruktionen einschließlich reflektierender Folien und Schläuchen für Kraftstoffleitungen und dazugehörige Komponenten verfügbar, die mehrschichtige Gegenstände umfassen, die gemäß der oben beschriebenen Verfahren hergestellt sind.

[0014] In der Praxis der Erfindung stellt das Vorhandensein eines schmelzverarbeitbaren, aminfunktionalisierten Polymers in dem im wesentlichen nichtfluorierten, polymeren Blendmaterial einen Mechanismus zum Kleben einer großen Anzahl von im wesentlichen nicht fluorierten polymeren Materialien (einschließlich derjenigen, die gegenüber einem Di- oder Polyamin unreaktiv sind) an Schichten dar, die aus Fluorpolymeren bestehen. Die im wesentlichen nichtfluorierten, polymeren, das aminfunktionalisierte Grundpolymer enthaltenden Schichten sind auch mit einer Fluorpolymerschicht verarbeitbar und weisen resultierende physikalische Eigenschaften auf, die den Eigenschaften, die denjenigen Polymeren zu eigen sind, die die Verbundstruktur umfassen, entsprechen oder diese übertreffen.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0015] Fluorpolymermaterialien, die in der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, schließen diejenigen Fluorpolymere ein, die strukturell im wesentlichen in zwei Grundklassen eingeteilt werden können. Eine erste Klasse umfasst diejenigen fluorierten Polymere, Copolymere, Terpolymere etc., die interpolymerisierte Einheiten umfassen, die von Vinylidenfluorid (manchmal als "VF₂" oder "VDF" bezeichnet) stammen. Vorzugsweise umfassen Fluorpolymermaterialien dieser ersten Klasse wenigstens 3 Gew.-% von VF₂ stammende, interpolymerisierte Einheiten. Solche Polymere können Homopolymere von VF₂ oder Copolymeren von VF₂ und anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren sein.

[0016] VF₂ enthaltende Polymere und Copolymere können durch wohlbekannte herkömmliche Mittel, zum Beispiel durch die radikalische Polymerisation von VF₂ mit oder ohne andere ethylenisch ungesättigte Monomere, hergestellt werden. Die Herstellung kolloidaler wässriger Dispersionen solcher Polymere und Copolymeren ist zum Beispiel im U.S.-Patent Nr. 4 335 238 beschrieben. In diesem Patent wird das übliche Verfahren zur Copolymerisation fluorierter Olefine in kolloidalen wässrigen Dispersionen befolgt, das in Gegenwart von wasserlöslichen, Radikale erzeugenden Initiatoren wie beispielsweise Ammonium- oder Alkalimetallpersulfaten oder Alkalimetallpermanganaten und in Gegenwart von Emulgatoren wie insbesondere den Ammonium- oder Alkalimetallsalzen von Perfluoroctansäure durchgeführt wird.

[0017] Brauchbare fluorhaltige Monomere umfassen Hexafluorpropylen ("HFP"), Tetrafluorethylen ("TFE"), Chlortrifluorethylen ("CTFE"), 2-Chlorpentafluorpropen, Perfluoralkylvinylethern, z. B. CF₃OCF=CF₂ oder CF₃CFOCF=CF₂, 1-Hydropentafluorpropen, 2-Hydropentafluorpropen, Dichlordifluorethylen, Trifluorethylen, 1,1-Dichlorfluorethylen, Vinylfluorid und Perfluor-1,3-dioxolen wie denjenigen, die im U.S.-Patent Nr. 4 558 142 (Squire) beschrieben sind. Bestimmte fluorhaltige Diolefine wie Perfluordiallylether und Perfluor-1,3-butadien sind ebenfalls brauchbar. Das fluorhaltige Monomer oder die fluorhaltigen Monomere können auch mit fluorfreien, terminal ungesättigten, olefinischen Comonomeren, z. B. Ethylen oder Propylen, copolymerisiert werden. Vorzugsweise sind wenigstens 50 Gew.-% aller Monomere in einer polymerisierbaren Mischung fluorhaltig. Das fluorhaltige Monomer kann auch mit iod- oder bromhaltigen Monomeren mit einer Vernetzungsstelle copolymerisiert werden, um ein peroxidhärtbares Polymer herzustellen. Geeignete Monomere mit einer Vernetzungsstelle umfassen terminal ungesättigte Monoolefine von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Bromdifluorethylen, Bromtrifluorethylen, Iodtrifluorethylen und 4-Brom-3,3,4,4-tetrafluorbuten-1.

[0018] Kommerziell erhältliche Fluorpolymermaterialien dieser ersten Klasse umfassen zum Beispiel das Fluorpolymer THV 200 (erhältlich von Dyneon LLC, Saint Paul, MN), das Fluorpolymer THV 500 (ebenfalls erhältlich von Dyneon LLC), das Fluorpolymer Kynar™ 740 (erhältlich von Elf Atochem North America, Inc.) und das Fluorpolymer Fluorel™ FC-2178 (erhältlich von Dyneon LLC).

[0019] Eine zweite Klasse eines in der Praxis der Erfindung brauchbaren fluorierten Materials umfasst im wesentlichen diejenigen fluorierten Polymere, Copolymere, Terpolymere etc., die interpolymerisierte Einheiten umfassen, die von einem oder mehreren der Hexafluorpropylen-("HFP-")Monomere, Tetrafluorethylen-("TFE-")Monomere, Chlortrifluorethylen-Monomere und/oder anderen perhalogenierten Monomeren stammen und weiterhin von einem oder mehreren wasserstoffhaltigen und/oder nichtfluorierten, olefinisch ungesättigten Monomeren stammen. Brauchbare olefinisch ungesättigte Monomere umfassen Alkylenmonomere wie Ethylen, Propylen, 1-Hydropentafluorpropen, 2-Hydropentafluorpropen etc.

[0020] Fluorpolymere dieser zweiten Klasse können durch Verfahren hergestellt werden, die im Fachgebiet der Fluorpolymere wohlbekannt sind. Solche Verfahren umfassen zum Beispiel die radikalische Polymerisation von Hexafluorpropylen und/oder Tetrafluorethylen-Monomeren mit nichtfluorierten, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Im allgemeinen können die gewünschten olefinischen Monomere in einer wässrigen, kolloidalen Dispersion in Gegenwart von wasserlöslichen, Radikale erzeugenden Initiatoren wie Ammonium- oder Alkalimetallpersulfaten oder Alkalimetallpermanganaten und in Gegenwart von Emulgatoren wie den Ammonium- oder Alkalimetallsalzen von Perfluoroctansäure copolymerisiert werden. Siehe zum Beispiel das U.S.-Patent Nr. 4 335 238.

[0021] Repräsentativ für die Fluorpolymermaterialien der zweiten Klasse sind unter anderem Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen) (ETFE), Poly(tetrafluorethylen-copropylen), Poly(chlortrifluorethylen-co-ethylen) (ECTFE) und das Terpolymer Poly(ethylen-co-tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen), die alle durch die oben beschriebenen Polymerisationsverfahren hergestellt werden können. Viele brauchbare Fluorpolymermaterialien sind zum Beispiel von Dyneon LLC unter den Handelsbezeichnungen Hostaflon™ X6810 und X6820; von Daikin America, Inc., unter den Handelsbezeichnungen Neoflon™ EP-541, EP-521 und EP-610; von der Asahi

Glass Co. unter den Handelsbezeichnungen AflonTM COP C55A, C55AX, C88A; und von DuPont unter den Handelsbezeichnungen TefzelTM 230 und 290 auch kommerziell erhältlich.

[0022] Die Klebstoffzusammensetzung der Erfindung umfasst in ihrem wesentlichsten Aspekt eine schmelzverarbeitbare polymere Komponente, die ein erstes, im wesentlichen nicht fluoriertes Grundpolymer und ein Di- oder Polyamin mit einer primären oder sekundären Aminfunktionalität umfasst. Das Grundpolymer ist typischerweise durch eine Umsetzung mit dem Di- oder Polyamin funktionalisiert. Das Grundpolymer ist daher als schmelzverarbeitbares, im wesentlichen nicht fluoriertes, mit einem Di- oder Polyamin kombinativ chemisch reaktives Polymer ausgewählt, wobei die am meisten brauchbaren Klassen davon Polyamide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyimide, Polyharnstoffe, Polyurethane, Polyester, Polycarbonate, (z. B. mit Anhydrid-, Säure- oder Alkoholgruppen) funktionalisierte Polyolefine und Polyketone einschließen.

[0023] Das schmelzverarbeitbare, aminfunktionalisierte Grundpolymer wird mit einem ausgewählten zweiten, im wesentlichen nicht fluorierten Polymer compoundiert, wodurch ein im wesentlichen nicht fluoriertes, polymeres Blendmaterial gebildet wird. Dieses Blendmaterial wird mit dem Fluorpolymer verarbeitet, wodurch ein mehrschichtiger Gegenstand oder eine mehrschichtige Verbundstruktur gebildet wird, die einen hohen Grad an einer Zwischenschicht-Hafffestigkeit aufweist. Typischerweise wird das aminfunktionelle Grundpolymer gebildet, indem die Grundpolymerkomponente mit einem Di- oder Polyamin so vermischt wird, dass eine chemische Reaktion zwischen den beiden Komponenten bewerkstelligt wird, bevor sie zu dem im wesentlichen nicht fluorierten polymeren Material gegeben werden. Die Bedingungen (z. B. Dauer und Temperatur), unter denen die Komponenten reagieren, wird natürlich teilweise durch die teilweise Auswahl der Bestandteile bestimmt, und die Auswahl dieser geeigneten Bedingungen liegt innerhalb der Zuständigkeit des Fachmanns. Für eine typische Auswahl eines aliphatischen Amins und eines Polyamids als Komponenten einer Klebstoffzusammensetzung würde sich das Schmelzvermischen des Di- oder Polyamins mit dem Grundpolymer bei einer Temperatur von etwa 230°C für 3 bis 4 min als ausreichend erweisen.

[0024] Jedes geeignete Di- oder Polyamin kann zur Reaktion mit dem Grundpolymer verwendet werden, um diesem Polymer eine Aminfunktionalität zu verleihen. Der in dieser Beschreibung verwendete Begriff "Di- oder Polyamin" bezieht sich auf organische Verbindungen, die wenigstens zwei nichttertiäre Amingruppen enthalten. Jedes primäre oder sekundäre Amin kann verwendet werden, obwohl primäre Amine gegenüber sekundären Aminen bevorzugt sind. In der Praxis der Erfindung werden aliphatische, aromatische, cycloaliphatische und oligomere Di- und Polyamine als brauchbar betrachtet. Repräsentativ für die Klassen der brauchbaren Di- oder Polyamine sind 4,4'-Methylendianilin, 3,9-Bis(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetroxapino[5,5]undecan und Polyoxyethylendiamin. Viele Di und Polyamine wie die eben aufgeführten sind kommerziell zum Beispiel unter der Handelsbezeichnung "JEFFAMINES" (erhältlich von der Texaco Chemical Company of Houston, Texas) kommerziell erhältlich. Die am meisten bevorzugten Di- oder Polyamine umfassen aliphatische Diamine oder aliphatische Di- oder Polyamine, die wenigstens zwei primäre Amine umfassen, wie Hexamethylendiamin, Dodecandiamin und 2,4,8,10-Tetraoxaspiro[5,5]undecan(3,9-dipropanamin).

[0025] Das Di- oder Polyamin kann jede Molmasse aufweisen, die, wenn sie gemäß der vorliegenden Beschreibung verwendet wird, dem Grundpolymer eine Aminfunktionalität verleiht und der Klebeverbindung zwischen einem Fluorpolymer mit einem im wesentlichen nicht fluorierten polymeren Material Festigkeit verleiht. Beispielsweise kann das Di- oder Polyamin ein Massenmittel der Molmasse von weniger als 5000, noch mehr bevorzugt von weniger als 2000 oder 1000, gemessen durch Massenspektroskopie oder Gelpermeationschromatographie (GPC), aufweisen. Die Molmasse des resultierenden aminfunktionalisierten Grundpolymers ist höher als diejenige des Di- oder Polyamins, das zu seiner Bildung verwendet wurde, was teilweise zu den Vorteilen führt, die beim Praktizieren dieser Erfindung gesucht sind. Am typischsten haben die mit einer Aminfunktionalität zu versehenden Grundpolymere ein Massenmittel der Molmasse von mehr als oder gleich etwa 10 000. Vorzugsweise haben solche Polymere jedoch ein Massenmittel der Molmasse von mehr als 15 000. In einigen Fällen haben die Grundpolymere Massenmittel der Molmasse von mehr als 30 000.

[0026] Polyamide sind zur Bildung der Klebstoffzusammensetzung bevorzugt. Als Grundpolymer für diesen Zweck brauchbare Polyamide sind gewöhnlich kommerziell erhältlich. Zum Beispiel sind Polyamide wie jedes der wohlbekannten Nylons aus einer Reihe von Quellen verfügbar. Besonders bevorzugte Polyamide sind Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 11 oder Nylon 12. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Auswahl eines speziellen Polyamidmaterials auf den physikalischen Anforderungen der speziellen Anwendung für den resultierenden Gegenstand basieren muss. Zum Beispiel bieten Nylon 6 und Nylon 6,6 höhere Wärmebeständigkeitseigenschaften als Nylon 11 oder Nylon 12, während Nylon 11 und Nylon 12 eine bessere chemische Beständigkeit bieten. Zusätzlich zu diesen Polyamidmaterialien können auch andere Nylonmaterialien wie Nylon 6,12, Nylon 6,9, Nylon 4, Nylon 4,2, Nylon 4,6, Nylon 7 und Nylon 8 verwendet werden. Ringe enthaltende Polyamide, z. B.

Nylon 6,T und Nylon 6,I verwendet werden. Polyether enthaltende Polyamide wie PebaxTM-Polyamide können ebenfalls verwendet werden. Ein besonders brauchbares aminfunktionalisiertes, im wesentlichen nicht fluoriertes Polyamid war als solches unter der Handelsbezeichnung GrilamidTM FE4943 kommerziell erhältlich und ist gegenwärtig als GrilamidTM XE3598 und GrilamidTM FE5405, beide von der EMS Chemie AG (Schweiz) erhältlich, kommerziell erhältlich.

[0027] Schmelzverarbeitbare Polyamidimide, Polyetherimide und Polyimide können in der Klebstoffzusammensetzung auch als Grundpolymer verwendet werden. Der hier verwendete Begriff "schmelzverarbeitbar" beschreibt Polymere, die unter den Bedingungen, denen sie beim Praktizieren der Verfahren der Erfindung unterzogen werden, geschmolzen oder schmelzverarbeitbar sind. Die brauchbarsten Polyamide, Polyamidimide, Polyetherimide und Polyimide sind diejenigen, die bei oder unterhalb von 270°C, noch mehr bevorzugt bei oder unterhalb von etwa 260°C schmelzverarbeitbar sind.

[0028] Brauchbare Polyamidimide sind kommerziell erhältlich und umfassen zum Beispiel Polyamidimide, die unter der Handelsbezeichnung TORON von der Amoco Chemical Corporation, Chicago, IL, verkauft werden. Brauchbare Polyetherimide einschließlich derjenigen, die unter der Handelsbezeichnung ULTEM von General Electric Plastics, Pittsfield, MA, verkauft werden, sind ebenfalls kommerziell erhältlich. Andere brauchbare, kommerziell erhältliche Grundpolymere umfassen Polyester, Polycarbonate, Polyketone und Polyharnstoffe. Diese Materialien einschließlich der SELAR-Polyester von DuPont (Wilmington, DE), der LEXAN-Polycarbonate (General Electric, Pittsfield, MA), der KADEL-Polyketone (Amoco, Chicago, IL) und der SPECTRIM-Polyharnstoffe (Dow Chemical, Midland, MI) sind gewöhnlich kommerziell erhältlich.

[0029] Die im wesentlichen nicht fluorierten Schichten der Verbundstruktur der Erfindung umfassen wenigstens ein zweites, im wesentlichen nicht fluoriertes Polymer, das vom ersten im wesentlichen nicht fluorierten, in der Klebstoffzusammensetzung verwendeten Grundpolymer verschieden ist (d. h., dass es sich bei den beiden ausgewählten, im wesentlichen nicht fluorierten Polymeren nicht um dasselbe Polymer handelt). Solche im wesentlichen nicht fluorierten Polymere können jedes Polymer aus einer Anzahl wohlbekannter, im wesentlichen nicht fluorierte Polymere einschließen. Der hier verwendete Begriff "im wesentlichen nicht fluoriert" bezieht sich auf Polymere und polymere Materialien, bei denen weniger als 10% ihrer kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind. Vorzugsweise sind bei dem im wesentlichen nicht fluorierte Polymer weniger als 2% seiner kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt, und noch mehr bevorzugt sind weniger als 1% seiner kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt. Im wesentlichen nicht fluorierte Polymere umfassen thermoplastische Polymere wie Polyurethane, funktionalisierte und unfunktionalisierte Polyolefine, Polystyrole, Polyester, Polycarbonate, Polyketone, Polyharnstoffe, Polyacrylate und Polymethacrylate. Das speziell ausgewählte nicht fluorierte Polymer hängt von der Anwendung oder den gewünschten Eigenschaften wie der chemischen und/oder Flammbeständigkeit des erfindungsgemäßen Verbundgegenstands ab.

[0030] Die als das zweite im wesentlichen nicht fluorierte Polymer brauchbaren Polyolefinpolymere sind gewöhnlich Homopolymere oder Copolymere von Ethylen, Propylen, Acrylmonomeren oder anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren, zum Beispiel Vinylacetat und höheren α-Oleinen. Solche Polymere und Copolymere können durch eine herkömmliche radikalische Polymerisation oder die Katalyse solcher ethylenisch ungesättigten Monomere hergestellt werden. Der Kristallinitätsgrad des Kohlenwasserstoffpolymers oder der Kohlenwasserstoffpolymere kann variieren; beim Polymer kann es sich beispielsweise um ein halbkristallines Polyethylen hoher Dichte oder ein elastomeres Copolymer von Ethylen und Propylen handeln. Carboxyl-, Anhydrid- oder Imidfunktionalitäten können durch eine Homo- oder Copolymerisation funktioneller Monomere, zum Beispiel Acrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, oder durch die Modifizierung eines Polymers nach der Polymerisation, zum Beispiel durch Ppropfen, Oxidation oder durch die Bildung von Ionomeren in das zweite im wesentlichen nicht fluorierte Polymer eingearbeitet werden. Repräsentativ für ein solches in der vorliegenden Erfindung brauchbares nichtfluoriertes Polymer sind, ohne darauf beschränkt zu sein, Co- und Terpolymere der oben aufgeführten funktionellen Monomere mit beispielsweise Propylen, Ethylen, Vinylacetat etc. Die als das Kohlenwasserstoffpolymer brauchbaren carboxyl-, anhydrid- oder imidfunktionellen Polymere sind gewöhnlich kommerziell erhältlich. Durch Anhydrid modifizierte Polyethylene sind zum Beispiel von DuPont, Wilmington, DE, unter der Handelsbezeichnung coextrudierbare Klebstoffharze BYNEL kommerziell erhältlich.

[0031] Brauchbare Polyacrylate und Polymethacrylate umfassen zum Beispiel Polymere von Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Acrylamid, Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Ethylacrylat, um nur einige aufzuzählen. Wie oben erwähnt wurde, umfassen andere, als zweites im wesentlichen nicht fluoriertes Polymer brauchbare Polymere Polyester, Polycarbonate, Polyketone und Polyharnstoffe.

[0032] Diese Materialien sind gewöhnlich beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen SELAR-Polyester (DuPont, Wilmington, DE), LEXAN-Polycarbonat (General Electric, Pittsfield, MA), KADEL-Polyketon (Amoco, Chicago, IL) und SPECTRIM-Polyharnstoff (Dow Chemical, Midland, MI) kommerziell erhältlich.

[0033] Elemente einer brauchbaren Klasse der zweiten im wesentlichen nicht fluorierten Polymere erleiden in Gegenwart eines Di- oder Polyamins eine chemischen Abbau. Im allgemeinen zeigt sich ein solcher Abbau durch eine Verminderung der Viskosität des geschmolzenen Massepolymerisats, wobei diese Verminderung sogar in Gegenwart einer minimalen Menge (z. B. von weniger als etwa 1 Gew.-%, bezogen auf das Massopolymer) eines Di- oder Polyamins signifikant (z. B. bis zu 33%) sein kann. Im wesentlichen nicht fluorierte Polymere, die in Gegenwart eines Amins einen solchen Abbau erleiden, umfassen im Prinzip Polyurethane. Es gilt als vereinbart, dass die Praxis der Erfindung die zahllosen nachteiligen Auswirkungen des Abbaus der Viskosität, der durch solche Polymere verursacht wird, vermindern kann. Der Zerfallsgrenzwert, bei dem sich die Verarbeitung der mehrschichtigen Verbundstrukturen verschlechtert, ist jedoch nicht notwendigerweise quantifizierbar; beispielsweise kann sogar eine geringe Abnahme der Volumen-Schmelzviskosität des im wesentlichen nicht fluorierten Polymers signifikante Schwierigkeiten bei der Verarbeitung verursachen, die durch die Anwendung der vorliegenden Erfindung verhindert werden, und eine solche Anwendung wird dahingehend aufgefasst, dass sie in den Rahmen der vorliegenden Erfindung fällt.

[0034] Polyurethane, die als das zweite im wesentlichen nicht fluorierte Polymer brauchbar sind, umfassen aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und polycyclische Polyurethane. Diese Polyurethane werden normalerweise durch die Reaktion eines polyfunktionellen Isocyanats mit einem Polyol, oft in Gegenwart eines Katalysators, nach wohlbekannten Reaktionsmechanismen hergestellt. Brauchbare Diisocyanate zur Verwendung bei der Herstellung eines Polyurethans umfassen zum Beispiel Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Iso-phorondiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat und Diphenyldiisocyanat. Kombinationen eines oder mehrerer polyfunktioneller Isocyanate können ebenfalls verwendet werden. Brauchbare Polyole umfassen Polypentenyladipatglycol, Polytetramethylenetherglycol, Polyethylenglycol, Polycaprolactondiol, Poly-1,2-butyleneoxidglycol und Kombinationen davon. Kettenverlängerungsmittel wie Butandiol oder Hexandiol können gegebenenfalls in der Reaktion verwendet werden. Viele brauchbare Polyurethane sind kommerziell erhältlich und umfassen: PN-04 oder PN-09 von Morton International, Inc., Seabrook, New Hampshire, und X-4107 von der B. F. Goodrich Company, Cleveland, Ohio.

[0035] Die die Verbundstrukturen der Erfindung umfassenden Polymerschichten können optische Additive wie diejenigen einschließen, die typischerweise in anderen thermoplastischen Anwendungen verwendet werden. Solche zusätzlichen Hilfsmittel umfassen zum Beispiel Pigmente, Klebrigmacher, Füllstoffe, elektrisch leitfähige Materialien (wie diejenigen, die im U.S.-Patent 5 552 199 beschrieben sind), elektrisch isolierende Materialien, Stabilisatoren, Oxidationsschutzmittel, Gleitmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Viskositätsregler sowie jede geeignete Mischung oder Mischungen davon.

[0036] Eine oder mehrere Organoonium-Verbindungen können ebenfalls in das im wesentlichen nicht fluorierte Material als katalytisches Mittel eingearbeitet werden, um die Haftmerkmale des Materials weiter zu verbessern. Wie im Fachgebiet bekannt ist, handelt es sich bei einem Organoonium um ein das Konjugat einer Säure mit einer Lewis-Base (z. B. einem Phosphin, Amin, Ether und einem Sulfid), und es kann gebildet werden, indem die Lewis-Base mit einem geeigneten Alkylierungsmittel (z. B. einem Alkylhalogenid oder einem Acylhalogenid) umgesetzt wird, was zur Vergrößerung der Valenz des elektronenspendenden Atoms der Lewisbase und einer positiven Ladung auf der Organoonium-Verbindung führt. Viele der in der vorliegenden Erfindung brauchbaren Organoonium-Verbindungen enthalten wenigstens ein Heteroatom, d. h. ein Nichtkohlenstoffatom, wie N, P, S, O, das an organische oder anorganische Reste gebunden ist. Eine Klasse von quaternären Organooniumverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung besonders brauchbar sind, umfassen im wesentlichen relativ positive und relativ negative Ionen, wobei Phosphor, Arsen, Antimon oder Stickstoff gewöhnlich das zentrale Atom des positiven Ions darstellt, und beim negativen Ion kann es sich um ein organisches oder anorganisches Anion (z. B. ein Halogenid, Sulfat, Acetat, Phosphat, Phosphonat, Hydroxid, Alkoxid, Phenoxid, Bisphenoxid etc.) handeln.

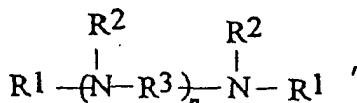
[0037] Viele der brauchbaren Organoonium-Verbindungen sind im Fachgebiet beschrieben und bekannt. Siehe zum Beispiel die U.S.-Patente Nr. 4 233 421 (Worm), 4 912 171 (Grootaert et al.), 5 086 123 (Guenther et al.) und 5 262 490 (Kolb et al.). Repräsentative Beispiele umfassen die folgenden, einzeln aufgeführten Verbindungen und deren Mischungen:

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid
Tributylallylphosphoniumchlorid
Tributylbenzylammoniumchlorid

Tetrabutylammoniumbromid
 Triphenylsulfoniumchlorid
 Tritolylsulfoniumchlorid
 8-Benzyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undeceniumchlorid
 Benzyltris(dimethylamino)phosphoniumchlorid
 Benzyl(diethylamino)diphenylphosphoniumchlorid

[0038] Aminverbindungen und Salze von Aminverbindungen, die von Di- oder Polyaminen verschieden sind, können als katalytische Mittel ebenfalls in die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingearbeitet werden. Repräsentative Klassen für solche Aminverbindungen umfassen aliphatische Aryl- und Amidinverbindungen, vorzugsweise eine sekundäre oder tertiäre Aminverbindung. Beispiele dafür umfassen 4-Dimethylaminopyridin, Triisooctylamin, 1,8-Diazobicyclo(2.2.2)-octan, 1,5-Diazobicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en, Imidazol und Benzotriazol, um einige aufzuzählen.

[0039] Eine brauchbare Klasse von Aminverbindungen kann durch die folgende Formel dargestellt werden:



wobei:

R^1 aus substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkarylgruppen unabhängig ausgewählt ist;

R^2 aus H und substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl- und Alkarylgruppen unabhängig ausgewählt ist;

R^3 aus substituierten und unsubstituierten zweiwertigen Alkylen- Cycloalkylen-, Arylen-, Aralkylen- und Alkarylengruppen unabhängig ausgewählt ist; n eine Zahl von 0 bis etwa 100 ist.

[0040] Die oben beschriebene Klebstoffzusammensetzung oder das oben beschriebene aminfunktionelle Polymer (und gegebenenfalls jeder Klebrigmacher und/oder Katalysator) kann durch jedes herkömmliche Mittel mit dem zweiten im wesentlichen nichtfluorierten Polymer vereinigt werden. Die Klebstoffzusammensetzung kann beispielsweise mit dem zweiten im wesentlichen nichtfluorierten Polymer schmelzverarbeitet werden, wodurch ein im wesentlichen nichtfluoriertes Blendmaterial erzeugt wird. Die Klebstoffzusammensetzung wird typischerweise mit dem zweiten im wesentlichen nichtfluorierten Polymer in einer solchen Konzentration vereinigt, dass die aminfunktionelle Grundpolymerkomponente irgendwo zwischen 1 bis etwa 50 Gew.-% oder mehr des resultierenden nicht fluorierten polymeren Blendmaterials umfasst. Das zweite im wesentlichen nicht-fluorierte Polymer (ohne Klebrigmacher, eine Organoonium-Verbindung oder andere Additive) stellt typischerweise den Rest des nichtfluorierten polymeren Blendmaterials dar.

[0041] Es gilt als vereinbart, dass die speziell ausgewählte Zusammensetzung des nicht fluorierten polymeren Blendmaterials teilweise durch die Notwendigkeit bestimmt wird, dass genug des aminfunktionellen Grundpolymers an der Grenzfläche mit der Fluorpolymerschicht vorhanden ist, um einen gewünschten Haftungsgrad zu erhalten. Bei Zusammensetzungen, in denen das zweite, im wesentlichen nicht fluorierte Polymer, das mit der Klebstoffzusammensetzung vereinigt werden soll, in Gegenwart eines Amins (z. B. Polyurethan) abgebaut wird, umfasst die Klebstoffzusammensetzung typischerweise etwa 50 Gew.-% oder weniger des im wesentlichen nicht fluorierten polymeren Blendmaterials. In solchen Elends, in denen es wünschenswert ist, die Substanzeigenschaften des zweiten im wesentlichen nichtfluorierten Polymers (z. B. die Klarheit oder die Moduln) beizubehalten, kann die Klebstoffzusammensetzung in Konzentrationen von etwa 30% oder weniger zugegeben werden.

[0042] Obwohl die im wesentlichen nicht fluorierte Schicht ein im wesentlichen nicht-fluoriertes Polymer umfasst, das gegenüber einem Di- oder Polyamin (z. B. einem unmodifiziertes Polyolefin) nicht reaktiv ist oder wobei das Polymer mit dem zur Bildung der Klebstoffzusammensetzung verwendeten Grundpolymer nicht verträglich ist (z. B. einem Polyamid, wenn es sich beim Grundpolymer um ein unmodifiziertes Polyolefin handelt), werden solche Zusammensetzungen vorzugsweise so formuliert und/oder verarbeitet, dass die Klebstoffzusammensetzung und das zweite im wesentlichen nicht fluorierte Polymer jeweils kontinuierliche Phasen bilden. In solchen Fällen können die jeweiligen Mengen der Materialien etwa äquivalent sein. Bei der Herstellung solcher Formulierungen sollten die Viskositäten und Dichten der jeweiligen Materialien unter Anwendung von im Fachgebiet wohlbekannten Erwägungen in Betracht gezogen werden. Als Alternative zu einer solchen Formulierung, in der das zweite im wesentlichen nicht fluorierte Polymer die kontinuierliche Phase der im wesentlichen nicht fluorierten Schicht darstellt, wird die Schicht jedoch vorzugsweise auf eine Weise mit der Fluoropo-

lymerschicht verklebt (z. B. für einen längeren Zeitraum und/oder erhöhte Temperaturen), mittels derer ein Diffundieren des aminfunktionalen Grundpolymers zur Grenzfläche der im wesentlichen nicht fluorierten und zur Fluorpolymerschicht ermöglicht wird.

[0043] Alternativ oder zusätzlich zum obigen kann die Viskosität des aminfunktionalen Grundpolymers so ausgewählt werden, dass es während des zur Vereinigung der im wesentlichen nicht fluorierten und der Fluorpolymer-Schichten verwendeten Verarbeitungsschritts (z. B. der Extrusion) zur Oberfläche des im wesentlichen nicht fluorierten Blendmaterials wandert.

[0044] In Fällen wie dem obigen, in dem das zweite im wesentlichen nicht fluorierte Polymer gegenüber Aminen unreaktiv ist oder mit dem zur Herstellung der Klebstoffzusammensetzung verwendeten Grundpolymer nicht mischbar ist, kann es bevorzugt sein, das zweite Polymer zu modifizieren oder funktionalisieren (z. B. Malest oder Carboxylat), um dessen Verträglichkeit mit dem nicht fluorierten, polymeren Blendmaterial zu erhöhen. Darüber hinaus oder alternativ können Verträglichmacher verwendet werden, um das Kohäsionsvermögen des polymeren Blendmaterials zu erhöhen. Solche nichtfluorierten polymeren Blendmaterialien (die z. B. aus einem Diamin und einem Polyamid als Klebstoffzusammensetzung und einem maleierten Polyethylen bestehen) können etwa 25% oder weniger bis etwa 75% oder mehr der Klebstoffzusammensetzung umfassen.

[0045] Wenn die zweite im wesentlichen nicht fluorierte Schicht ein Polymer umfasst, das in Gegenwart eines Di- oder Polyamins im wesentlichen nicht abgebaut wird, muss das gegenüber dem Di- oder Polyamin reaktive, die Klebstoffzusammensetzung darstellende Grundpolymer nicht vor der Bildung des nicht fluorierten polymeren Blendmaterials umgesetzt zu werden. In solchen Fällen wird das aminfunktionalisierte Grundpolymer in situ während der Verarbeitung mit den anderen Komponenten des Gegenstands der Erfindung gebildet.

[0046] Zur Herstellung eines verklebten mehrschichtigen Gegenstandes, bei dem sich das Fluorpolymermaterial im festen Kontakt mit dem im wesentlichen nicht fluorierten, polymeren Blendmaterial befindet, können im Fachgebiet der Fluorpolymere bekannte Verfahren verwendet werden. Zum Beispiel können das Fluorpolymer und das im wesentlichen nicht fluorierte polymere Material durch bekannte Verfahren zu dünnen Folenschichten geformt werden. Die fluorierte Schicht und die im wesentlichen nicht fluorierte Schicht können dann unter Wärme und/oder Druck zusammen laminiert werden, wodurch ein verklebter, mehrschichtiger Gegenstand gebildet wird. Alternativ können das Fluorpolymer und das im wesentlichen nichtfluorierte, polymere Blendmaterial zusammen mit einer oder mehreren zusätzlichen Schichten bei Bedarf zu einem mehrschichtigen Gegenstand coextrudiert werden. Siehe z. B. die U.S.-Patente Nr. 5 383 087 und 5 284 184.

[0047] Zur Bildung von im wesentlichen nichtfluorierten, polymeren Blendmaterialien der Erfindung ist ein reaktives Extrusionsverfahren besonders nützlich. Ein solches Verfahren kann kontinuierlich und ohne Lösungsmittel durchgeführt werden und stellt die Gelegenheit dar, die resultierenden Polymere direkt aus einem Extruder zu Pellets, Folien, Fasern, Röhren oder dergleichen zu extrudieren. Beim Praktizieren eines solchen Extrusionsverfahrens sollte die Extrudertemperatur ausreichend sein, um eine Reaktion zwischen den Komponenten der Klebstoffzusammensetzung vor deren Einarbeitung in das im wesentlichen nicht fluorierte Polymer zu ermöglichen. Die Temperatur sollte ausreichend sein, um die Förderung der Materialien durch den Extruder und alle nachfolgenden Verarbeitungsvorrichtungen (z. B. Halsrohre, Aufgabeblocke oder Düsen) zu ermöglichen. Vorzugsweise wird der Extruder zwischen etwa 150 und etwa 275°C, noch mehr bevorzugt zwischen etwa 175 und 260°C gehalten. Die Verweilzeit im Extruder variiert typischerweise zwischen etwa 30 s und etwa 15 min, noch typischer zwischen etwa 3 bis etwa 10 min, obwohl die gewählte Verweilzeit von mehreren Parametern einschließlich beispielsweise dem Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Extruders, den gewählten Mischraten, den Gesamt-Fließgeschwindigkeiten, den verwendeten Reaktanden und der Notwendigkeit, sofern vorhanden, dem Einmischen zusätzlicher Materialien abhängt. Wenn ein Extruder mit Abstreifern verwendet wird, sind relativ geringe Abstände zwischen den Kanten der Schneckenflügel und dem Kolben bevorzugt sind, wobei der Wert typischerweise zwischen etwa 0,1 und etwa 2 mm beträgt. Die Schnecken greifen vorzugsweise vollständig oder teilweise ineinander oder werden in den Extruderzonen, in denen ein wesentlicher Teil der Reaktion erfolgt, ganz oder teilweise abgestreift.

[0048] Die Wärme und der Druck des Verfahrens, durch das die Schichten zusammengebracht werden (z. B. durch eine Coextrusion oder Laminierung) kann ausreichend sein, um eine genügende Haftung zwischen den Schichten zu ergeben. Es kann jedoch wünschenswert sein, den resultierenden mehrschichtigen Gegenstand zum Beispiel mit zusätzlicher Wärme, zusätzlichem Druck oder beidem weiter zu behandeln, um zwischen den Schichten eine zusätzliche Festigkeit der Klebeverbindung zu erhalten. Wenn der mehrschichtige Gegenstand durch Extrusion hergestellt wird, besteht eine Art der Zuführung zusätzlicher Wärme in der Verzögerung des Abkühlens des mehrschichtigen Gegenstands nach der Coextrusion. Alternativ kann dem mehrschichtigen

Gegenstand durch das Laminieren oder Coextrudieren der Schichten bei einer Temperatur, die höher als diejenige ist, die nur zum Verarbeiten der mehreren Komponenten erforderlich ist, zusätzliche Wärmeenergie zugeführt werden. Oder – als eine andere Alternative – kann der fertige mehrschichtige Gegenstand für einen längeren Zeitraum bei einer erhöhten Temperatur gehalten werden. Zum Beispiel kann der fertige mehrschichtige Gegenstand in einen Ofen oder in ein erwärmtes Flüssigkeitsbad oder eine Kombination von beiden gelegt werden.

[0049] Die Verfahren der vorliegenden Erfindung ergeben mehrschichtige Gegenstände, die eine Leichtigkeit der Verarbeitbarkeit und eine verbesserte Festigkeit der Zwischenschicht-Klebeverbindung zwischen einer fluorierten Schicht und einer im wesentlichen nicht fluorierten Schicht aufweisen. Mehrschichtige Gegenstände der vorliegenden Erfindung können einen Nutzen als Folien, Behälter oder Schläuche und Rohre aufweisen, die spezielle Kombinationen von Sperreigenschaften, einer Beständigkeit gegenüber hohen und niedrigen Temperaturen und einer chemische Beständigkeit aufweisen. Die Verfahren und Zusammensetzungen dieser Erfindung sind zur Herstellung mehrschichtiger Gegenstände, die zur Verwendung in Kraftfahrzeugen, z. B. als Schläuche von Kraftstoffleitungen, geeignet sind, und für Folien und blasgeformte Gegenstände wie Flaschen, bei denen eine chemische Beständigkeit und Sperreigenschaften wichtig sind, besonders brauchbar.

[0050] Die mehrschichtigen Gegenstände der vorliegenden Erfindung können zwei, drei oder sogar mehr getrennte Schichten aufweisen. Zum Beispiel sieht die vorliegende Erfindung einen mehrschichtigen Gegenstand vor, der eine fluorierte Schicht, eine im wesentlichen nichtfluorierte Schicht und gegebenenfalls weiterhin eine oder mehrere zusätzliche Schichten einschließt, die fluorierte oder nicht fluorierte Polymere umfassen. Als spezielles Beispiel kann gemäß der vorliegenden Erfindung ein zweischichtiger Gegenstand hergestellt werden, wobei der zweischichtige Gegenstand eine fluorierte Schicht und eine im wesentlichen nicht fluorierte, das aminfunktionalisierte Grundpolymer enthaltende Schicht umfasst, wobei die Klebstoffzusammensetzung zur Erhöhung der Festigkeit der Klebeverbindung zwischen den beiden Schichten verwendet wird. Eine oder mehrere, ein fluoriertes oder nicht fluoriertes Polymer umfassende, zusätzliche Schichten können entweder nach oder gleichzeitig mit (d. h. unter Bildung eines dreischichtigen Gegenstands) an eine oder mehrere der fluorierten Schichten oder der im wesentlichen nicht fluorierten Schichten geklebt werden, wodurch ein mehrschichtiger Gegenstand mit drei oder mehr Schichten erzeugt wird.

[0051] Als zusätzliche Schicht kann jedes geeignete nicht fluorierte polymere Material verwendet werden; davon ist jede einer Reihe wohlbekannter Polymere auf der Grundlage von Kohlenwasserstoffen brauchbar. Thermoplastische Polyamide, Polyurethane, Polyolefine, Polyester und Acrylat- und Methacrylat-Polymeren und -copolymeren finden in solchen Ausführungsformen Anwendung. Auch jedes der oben beschriebenen Fluorpolymere kann zu den mehrschichtigen Gegenständen der Erfindung gegeben werden.

[0052] Ein mehrschichtiger Verbundgegenstand kann unter Verwendung von Techniken konstruiert werden, die die vereinigten Vorteile einer jeden einen Bestandteil bildenden Schicht aufweisen. Zum Beispiel kann ein Fluorpolymer, das einen besonderen Vorteil hinsichtlich des Verklebens mit einem ausgewählten, im wesentlichen nicht fluorierten polymeren Material (wie dem kommerziell erhältlichen THV 2000) aufweist, als die Fluorpolymerschicht unmittelbar neben der Schicht aus dem im wesentlichen nicht fluorierten Polymer verwendet werden, und ein Fluorpolymer, das relativ überlegene Dampfsperreneigenschaften aufweist (wie das kommerziell erhältliche THV 500) kann mit der angrenzenden Fluorpolymerschicht verklebt werden. Ein so gebildeter Verbundwerkstoff weist die vereinigten Vorteile seiner die Bestandteile bildenden Schichten auf: eine überlegene Haftfestigkeit und überlegene Dampfsperreneigenschaften.

[0053] Transparente Ausführungsformen der mehrschichtigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung werden im allgemeinen zur Konstruktion von reflektierenden Foliengegenständen insbesondere dann genutzt, wenn eine Beständigkeit gegenüber chemischen Mittels, Lösungsmitteln, Verschmutzungen und/oder einer verminderter Feuchtigkeitsdampf-Übertragung und/oder einer guten Zwischenschicht-Haftung in biegsamen Bahnmaterialien, die einem starken Knicken und Biegen unterzogen sind, erforderlich ist.

[0054] Die Zusammensetzungen dieser Erfindung können reflektierend gemacht werden, indem reflektierende Elemente auf einer Seite der Zusammensetzung ausgebildet werden, oder alternativ, indem eine reflektierende Trägerfolie mittels eines transparenten Klebstoffs oder durch direktes Laminieren angebracht wird. Die reflektierende Grundfolie kann ein Element mit reflektierenden Würfelecken-Elementen umfassen, oder sie kann eine reflektierende Struktur auf der Grundlage von Mikrokugeln umfassen, die z. B. eine Monoschicht aus transparenten Mikrokügelchen und reflektierenden Mitteln umfasst, die auf der gegenüberliegenden Seite der Monoschicht von der mehrschichtigen Zusammensetzung entfernt abgeschieden sind. Es ist bevorzugt, dass die Grundsicht auf der Nicht-Fluorpolymer-Schicht der mehrschichtigen Zusammensetzung abgeschieden

ist. Eine Ausführungsform dieser Erfindung umfasst den eingekapselten reflektierenden Foliengegenstand gemäß der Offenbarung im U.S.-Patent Nr. 3 190 178, bei dem die Deckschicht mit einer mehrschichtigen Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung versehen ist.

[0055] Reflektierende Gegenstände der Erfindung können in starrer oder biegsamer Form hergestellt werden. Mehrschichtige Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können als Sperrsichten verwendet werden. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Gegenstände gemäß dem U.S.-Patent Nr. 5 069 964, auf das hier ausdrücklich Bezug genommen wird, wobei die gegen Weichmacher beständige Schicht eine mehrschichtige Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst. Die mehrschichtigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können insbesondere zur Konstruktion von biegsamen reflektierenden Folienmaterial-Gegenständen genutzt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst einen reflektierenden Gegenstand gemäß PCT WO 95/11464 oder PCT/WO 95/11943, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, wobei die biegsame, in PCT WO 95/11464 beschriebene Deckfolie oder die biegsame Deckschicht von PCT/WO 95/11943 aus einer mehrschichtigen Zusammensetzung gemäß dieser Erfindung besteht. Bei geeigneten Fluorpolymeren, die interpolymerisierte Einheiten von Vinylidenfluorid desjenigen Typs umfassen, der gemäß dieser beiden Patentanmeldungen zur Verwendung mit biegsamem Folienmaterial aufgeführt ist, kann es sich um Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen), zum Beispiel das von Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, Pennsylvania, erhältliche Kynar Flex™-2800, oder um Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen-co-vinylidenfluorid), zum Beispiel THV 200 oder 500, handeln. Bei der Nicht-Fluorpolymer-Schicht der vorliegenden Erfindung in solchen Konstruktionen kann es sich um jedes der in den obigen Patentanmeldungen aufgeführten Nicht-Fluorpolymere, zum Beispiel ionomere Ethylen-Copolymere, Polyethylene niedriger Dichte, Polypropylen-Copolymere oder aliphatische oder aromatische Polyurethane oder ähnliche Verbindungen handeln. Für hoch biegsame Produkte ist eine mehrschichtige Zusammensetzung dieser Erfindung, die eine THV-Schicht und eine Polyurethanschicht umfasst, besonders bevorzugt. Die Mikrostruktur-Elemente, entweder fest miteinander verbundene oder getrennte Würfelecken, können vorzugsweise auf den Nicht-Fluorpolymer-Schicht mikrorepliziert sein. Alternativ können die mehrschichtigen Zusammensetzungen an Mikrostrukturelemente geklebt werden. Es gilt als vereinbart, dass jede herkömmliche Form von reflektierenden Mikrostrukturelementen einschließlich beispielsweise Anordnungen von abgeschrägten, ziegelförmigen, speziell geformten, farbigen oder farblosen Würfelecken-Elementen verwendet werden kann.

[0056] Auf ähnliche Weise können mehrschichtige Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung mit reflektierenden Folienbahn-Produkten einschließlich Mikrokügelchen in einer Trägerschicht verwendet werden. Spezielle Ausführungsformen der Erfindung umfassen reflektierende Gegenstände gemäß U.S.-Patent Nr. 4 896 943, U.S.-Patent Nr. 4 025 159 oder U.S.-Patent Nr. 5 066 098, in der die Deckfolie der U.S.-Patente Nr. 4 896 943 oder 4 025 159 oder die Deckfolie von U.S.-Patent Nr. 5 066 098 aus einer mehrschichtigen Zusammensetzung gemäß dieser Erfindung besteht. Die mehrschichtigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können weiterhin selbst reflektierende Mikroelemente wie transparente Mikrokügelchen einschließen, die in die Fluorpolymer- oder die Nicht-Fluorpolymer-Schicht eingearbeitet sind, wobei zum Beispiel in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Fluorpolymerschicht einer mehrschichtigen Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung die kontinuierliche, transparente, aufgetragene Deckschicht von U.S.-Patent Nr. 3 551 025 darstellen kann und die Nicht-Fluorpolymer-Schicht das Bindemittel derselben darstellen kann.

[0057] Die folgenden Beispiele werden zur Unterstützung des Verständnisses der vorliegenden Erfindung angeboten und dürfen nicht dahingehend aufgefasst werden, dass sie deren Rahmen einschränken. Sofern nichts anderes angegeben ist, sind alle Teile und Prozentwerte auf das Gewicht bezogen.

BEISPIELE Testverfahren Viskositätsmessung

[0058] Alle Viskositätsmessungen wurden mittels eines Rheometric Dynamic Analyzer™ 700 (erhältlich von Rheometric Scientific, Piscataway, NJ) vorgenommen, der bei 193°C, einer Schergeschwindigkeit von 100 rad/s und einer Dehnung von 10% unter Verwendung von parallelen Platten mit einem Durchmesser von 25 mm betrieben wurde. Viskositätsdaten sind in Poise angegeben.

Abschälfestigkeit

[0059] Die Abschälfestigkeit laminierter Proben wurde unter Befolgung der Testverfahren bestimmt, die in ASTM D-1876 unter dem Titel "Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives", noch gebräuchlicher als "T-Abschäl-"Test, beschrieben sind. Sofern nichts anderes angegeben ist, wurden T-Abschälproben herge-

stellt, indem eine Folie aus der Verbindungsschicht-Formulierung auf eine 1 mm dicke Folie aus THV 200 laminiert wurde. Laminatkonstruktionen wurden hergestellt, indem eine Folie aus der Verbindungsschicht-Formulierung und eine THV-200-Folie unter einem Anfangsdruck von etwa 1 kgf/cm² bei der Temperatur und dem Druck, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, zusammen gepresst wurden. Ansätze zum Anfassen der beiden Folienkomponenten des Laminats wurden erhalten, indem ein Streifen aus Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) zwischen einen Teil der Verbindungsschicht und der THV-200-Folie entlang einer Kante der Laminatkonstruktion eingeführt wurde, um das Zusammenkleben der beiden Materialien zu verhindern. Die laminierten Proben wurden in Streifen mit einer Breite von 2,54 cm (1 inch) für die Abschältests geschnitten. Abschäldaten wurden unter Verwendung eines Sintech™ Tester 20 (erhältlich von MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN) erzeugt, der mit einer Kreuzkopf-Geschwindigkeit von 10,4 cm/min betrieben wurde. Die Abschäldaten sind in kg/2,54 cm Breite angegeben.

[0060] Die Korrelation zwischen der Abschälfestigkeit einer Verbindungsschicht/THV-200-Laminatkonstruktion und Polyurethanfolien/Verbindungsschicht/THV-200-Laminatkonstruktionen wurde durch die Verbindungs-schicht-Zusammensetzungen der Beispiele 2, 7 und 8 erhalten, wobei die Abschälfestigkeiten der Verbindungs-schicht/THV-200- und der Polyurethanfolien/Verbindungsschicht/THV-200-Laminatkonstruktionen sich innerhalb des experimentellen Fehlers befanden.

[0061] Die Korrelation der Abschälfestigkeit eines THV-200/Verbindungsschicht/THV-200-Laminats mit ei-nem Verbindungsschicht/THV-200-Laminat oder einem Polyurethan/Verbindungsschicht/THV-200-Laminat wurde mit den Verbindungsschicht-Zusammensetzungen der Beispiele 2 und 8 erhalten.

Beispiele 1–15

[0062] "Verbindungsschicht"-Zusammensetzungen wurden in einem zweistufigen Verfahren hergestellt, wo-bei das Nylon und das Diamin zuvor in einem Schmelzmischvorgang umgesetzt wurden, gefolgt von einem Schmelzvermischen der zuvor umgesetzten Nylon/Diamin-Mischung mit einem Polyurethanharz zur Erzeu-gung der "Verbindungsschicht"-Zusammensetzung.

[0063] Nylon 12 (Vestamid™ L2101F Natural, erhältlich von Hüls America, Inc., Piscataway, NJ) und 1,12-Di-aminododecan (erhältlich von Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, WI) wurden vorreagieren gelassen, indem sie 10 min lang bei 230°C mittels eines Plastic Corder-Mischers (einem mit Scheibenmessern ausgestatteten Mischer mit Innengefäß, erhältlich von C. W. Grabender Instruments, Inc., South Hackensack, NJ) schmelz-vermischt wurden. Ein Teil des vorreagierte Nylon/Diamin-Elends wurde dann zum Polyurethanharz Morthane™ L424.167 (Schmelzindex 30, erhältlich von Morton International, Inc., Seabrook, NH) gegeben, wodurch die Polyurethan/Nylon/Diamin-Verbindungsschicht-Zusammensetzungen mit den in Tabelle 1 aufgeführten, auf das Gewicht bezogenen Verhältnissen erhalten wurden, und die Schmelze der Mischung wurde 10 min lang bei 193°C mittels eines Plastic Corder-Mischers gemischt. Die Viskosität der Elends, die wie oben be-schrieben bestimmt wurde, ist in Tabelle 1 aufgeführt. Eine Folie aus der Verbindungsschicht-Zusammenset-zung wurde hergestellt, indem ein Teil der Mischung mittels einer Heißpresse (193°C, etwa 30 s und etwa 1 kgf/cm² Anfangsdruck) zu einer etwa 1 mm dicken Folie gepresst wurde. Die resultierende Folie wurde unter einem Anfangsdruck von etwa 1 kgf/cm² auf einer THV-200-Folie laminiert, wobei die in Tabelle 1 aufgeführten Temperaturen und Zeiten verwendet wurden. Die Daten der Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen dem Folien wurden gemäß der obigen Beschreibung für den Abschältest bestimmt und sind in Tabelle 1 auf-geführt.

Beispiel 16

[0064] Eine Verbindungsschicht-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wurde gemäß der Beschrei-bung in Beispiel 2 hergestellt mit der Ausnahme, dass 4,4'-Methylendianilin (ein aromatisches Amin, erhältlich von Aldrich Chemical Co., Inc.) statt 1,2-Diaminododecan verwendet wurde. Die Daten der Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien, die gemäß der obigen Beschreibung für den Abschältest bestimmt wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 17

[0065] Eine Verbindungsschicht-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wurde gemäß der Beschrei-bung in Beispiel 2 hergestellt mit der Ausnahme, dass 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetroxapino[5,5]unde-an (F-100, ein von Ajinomoto USA, Inc., Teaneck, NJ, erhältliches cycloaliphatisches Amin) statt 1,2-Diamin-ododecan verwendet wurde. Die Daten der Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien, die

gemäß der obigen Beschreibung für den Abschältest bestimmt wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 18

[0066] Eine Verbindungsschicht-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wurde gemäß der Beschreibung in Beispiel 2 hergestellt mit der Ausnahme, dass Polyoxyethylendiamin (Jeffamine™ EDR-148, ein von der Texaco Co., Bellaire, TX erhältliches oligomeres, aliphatisches Amin) statt 1,2-Diaminododecan verwendet wurde. Die Daten der Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien, die gemäß der obigen Beschreibung für den Abschältest bestimmt wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 19

[0067] Eine Verbindungsschicht-Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wurde gemäß der Beschreibung in Beispiel 13 hergestellt mit der Ausnahme, dass 1 Teil Tetrabutylphosphoniumbromid (erhältlich von Aldrich Chemical) zur Zusammensetzung gegeben wurde.

Vergleichsbeispiel C-1

[0068] Eine aus dem Harz Morthane L424.167 gepresste Folie (mit einer Dicke von etwa 1 mm) wurde 1, 2, 3 und 10 min lang unter einem Anfangsdruck von etwa 1 kgf/cm² bei 193°C an eine THV-200-Folie laminiert, und die Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien wurde gemäß dem obigen Abschäl-Testverfahren bestimmt. Die Daten der Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien, die gemäß der obigen Beschreibung für den Abschältest bestimmt wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel C-2

[0069] Das Polyurethanharz Morthane L424.167 und Nylon 12 wurden in einem Gewichtsverhältnis von 90/10 10 min lang bei 193°C in einem Plastic-Corder-Mischer schmelzvermischt und anschließend gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 zu einer etwa 1 mm dicken Folie verpresst. Die resultierende Folie wurde gemäß der Beschreibung in Vergleichsbeispiel C-1 auf eine THV-200-Folie laminiert. Die Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien wurde wie im obigen Abschäl-Testverfahren bestimmt, und die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel C-3

[0070] Das Polyurethanharz Morthane L424.167 und 1,12-Diaminododecan wurden in einem Gewichtsverhältnis von 99,5/0,5 10 min lang bei 193°C in einem Plastic-Corder-Mischer schmelzvermischt und anschließend gemäß der Beschreibung in Vergleichsbeispiel C-1 zu einer etwa 1 mm dicken Folie verpresst. Die resultierende Folie wurde gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 auf eine THV-200-Folie laminiert, und die Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien wurde wie im obigen Abschäl-Testverfahren bestimmt.

Vergleichsbeispiel C-4

[0071] Das Polyurethanharz Morthane L424.167 und 1,12-Diaminododecan wurden in einem Gewichtsverhältnis von 98,0/2,0 10 min lang bei 193°C in einem Plastic-Corder-Mischer schmelzvermischt und anschließend gemäß der Beschreibung in Vergleichsbeispiel C-1 zu einer etwa 1 mm dicken Folie verpresst. Die resultierende Folie wurde gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 auf eine THV-200-Folie laminiert, und die Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien wurde wie im obigen Abschäl-Testverfahren bestimmt.

Vergleichsbeispiel C-5

[0072] Das Polyurethanharz Morthane L424.167, Nylon 12 und 1,12-Diaminododecan wurden in einem Gewichtsverhältnis von 90,0/9,0/1,0 10 min lang bei 193°C in einem Plastic-Corder-Mischer schmelzvermischt und anschließend gemäß der Beschreibung in Vergleichsbeispiel C-1 zu einer etwa 1 mm dicken Folie verpresst. Die resultierende Folie wurde gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 auf eine THV-200-Folie laminiert, und die Abschälfestigkeit der Klebeverbindung zwischen den Folien wurde wie im obigen Abschäl-Testverfahren bestimmt.

Tabelle 1

Viskosität der Verbindungsschicht und Daten zur Abschälhaftung

Beispiel	PU/Nylon/Diamin	Viskosität (Poise)	Abschälfestigkeit (kg/2,54 cm Breite) Laminierungsbedingungen (°C/min)				
			193°C × 1 min	193°C × 2 min	193°C × 3 min	193°C × 10 min	230°C × 2 min
1	74,525/0,5	16,330	-	0,1	-	-	-
2	73252	6,560	-	9,6 ^{a,b}	-	-	-
3	70/25/5	1,330	-	21,1	-	-	-
4	68/25/7	250	-	21,7 ^c	-	-	-
5	65/25/10	80	-	6,3 ^c	-	-	-
6	96/2/2	2,470	-	9,2	-	-	-
7	86/12/2	4,950	-	11,4 ^d	-	-	-
8	66/32/2	7,330	-	5,5 ^{e,f}	-	-	-
9	48/50/2	14,100	-	2,8	-	-	-
10	90/9/1	11,800	3,3	5,7	7,2	-	-
11	95/4,5/0,5	9,230		0,1	0,2	5,6	-
12	89,1/8,92	4,690	3,9	4,8	11,8	-	-
13	88,2/8,8/3	1,580	7,2		-	-	-
14	95/4/1	12,000	1,5	2,9	4,2	-	-
15	80/19/1	16,200	0,8	3,6	4,4	-	-
16	73/25/2	-	-	1,7	-	-	5,6
17	73/25/2	-	-	11,5	-	-	15
18	73/25/2	-	-	0,5			5,9
19	88,2/8,8/2/1 ^g	1,490	3,8	6,7	-	-	-
C-1	100/0/0	17,600	-	-	-	-	-
C-2	90/10/0	-	-	-	0,2	0,3	-
C-3	99,5/0/0,5	9,311	0,6	-	-	-	-
C-4	98/0/2	940	-	9,9	-	-	-
C-5	90/9/1	547	3,3	7,3	9,2	-	-

a – Die T-Abschälhaftung für ein PU//73/25/2//THV-200-Laminat (193°C × 2 min) betrug 9,0 kg/2,54 cm.

b – Die T-Abschälhaftung für ein THV-200//73/25/2//THV-200-Laminat (193°C × 2 min) betrug 9,4 kg/2,54 cm.

c – Die T-Abschälhaftung wurde aufgrund der geringen Kohäsionsfestigkeit der Verbindungsschicht-Zusammensetzung unter Verwendung eines THV-200//Verbindungsschicht//THV-200-Laminats bestimmt.

d – Die T-Abschälhaftung für ein PU//86/12/2//THV-200-Laminat (193°C × 2 min) betrug 11,1 kg/2,54 cm.

e – Die T-Abschälhaftung für ein PU//66/32/2//THV-200-Laminat (193°C × 2 min) betrug 5,9 kg/2,54 cm.

f – Die T-Abschälhaftung für ein THV-200//66/32/2//THV-200-Laminat (193°C × 2 min) betrug 4,9 kg/2,54 cm.

g – 1 Teil Tetrabutylphosphoniumbromid (erhältlich von Aldrich Chemical) wurde zur Zusammensetzung gegeben.

Beispiel 20

[0073] Eine Verbindungsschicht-Zusammensetzung (90/9/1) der vorliegenden Erfindung wurde wie folgt hergestellt:

Ein gleichsinnig drehender 40-mm-Doppelschnecken-Extruder von Berstorff mit einem Länge-Durchmesser-Verhältnis von 40:1 wurde mit einer offenen Zugabeöffnung in Zone 1 und einer Vakuumzone in Zone 8 eingesetzt. Über die gesamte Länge des Kolbens wurden zweigängige, vollständig ineinandergreifende, mit

19 U./min drehende Schnecken eingesetzt, wobei Vorwärts- und zusätzliche Rückwärts-Knetblöcke und Ringelemente mit vergrößertem Durchmesser zwischen den Zonen 3 und 8 verwendet wurden. Das Temperaturprofil für jede der 160-mm-Zonen war wie folgt: Zone 1 = 25°C, Zone 2 = 200°C, Zone 3 bis Zone 7 = 250°C, Zone 8 = 200°C, Zone 9 = 200°C, Zone 10 = 175°C, Endverschluss = 175°C und Schmelzpumpe = 175°C. Alle Reaktanden-Aufgabeströme wurden unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. 1,12-Diaminododecan wurde mit einer Rate von 0,45 kg/h in Zone 1 des Extruders eingespeist. Nylon-12-Pellets (Vestamid™ L2101F, erhältlich von Hüls America, Inc.), die 12 h lang mit trockener Luft in einem mit etwa 71°C betriebenen kommerziellen Novatec™-Trockner getrocknet worden waren, wurden mit einer Rate von 4,1 kg/h in Zone 1 eingeführt. Die Vakuumöffnung in Zone 8 wurde an eine mit Isopropanol/Trockeneis gekühlte Vakuumfalle angeschlossen und bei 648 mm Hg betrieben. Die mit 11,5 U./min betriebene Schmelzpumpe wurde verwendet, um einen gleichmäßigen Fluss der umgesetzten Nylon/Diamin-Zusammensetzung unter Bildung eines Strangs mit einem Durchmesser von 2,5 mm zu erhalten, der in ein Fluorinert™ (eine inerte perfluorchemische Flüssigkeit, erhältlich von 3M, St. Paul, MN)/Trockeneisbad extrudiert und granuliert wurde. Diese Nylon/Diamin-Zusammensetzung wurde als dispergierte Phase in einer Polyurethan-Matrix verwendet, wodurch durch ein Trockenmischverfahren oder durch ein Extrusions-Compoundierungsverfahren mit den Pellets der Komponente eine reaktive Verbindungsschicht-Zusammensetzung erhalten wurde. Für das Extrusions-Compoundieren wurde eine Extrusionskonfiguration mit dem folgenden Temperaturprofil eingesetzt: Zone 1 = 25°C, Zone 2 bis Zone 10 = 200°C, Endverschluss = 200°C und Schmelzpumpe = 200°C. Zuvor umgesetzte Nylon/Diamin-Pellets wurden mit einer Rate von 0,91 kg/h in Zone 1 eingespeist. Polyurethan-Pellets (Morthane™ L424.167), die zuvor etwa 12 h lang mit trockener Luft in einem mit etwa 49°C betriebenen kommerziellen Novatec™-Trockner getrocknet worden waren, wurden mit einer Rate von 8,18 kg/h in Zone 1 eingeführt. Die Extruderschnecke drehte mit 30 U./min und die Schmelzpumpe mit 23 U./min, wobei ein wie oben für Zone 8 beschriebenes Vakuum von 648 mm Hg angelegt wurde. Die extrusionscompoundierte Polyurethan/Nylon/Diamin-Zusammensetzung wurde wie oben aufgeführt granuliert.

[0074] Eine Folie aus der Verbindungsschicht wurde hergestellt, indem Polymerpellets der Zusammensetzung mit 70,31 kgf/cm² und bei 177°C 1 min lang zwischen PET-Folien heißgepresst wurden. Verbundwerkstoff-Laminate wurden hergestellt, indem Folien aus THV 200 (Dicke ~10 mil) und Polyurethan (Morthane™ L424.167, Dicke ~10 mil), wobei zum Ablösen dienende Ansätze von 1,0–2,54 cm sowohl zwischen der Verbindungsschicht und dem THV 200 als auch zwischen der Verbindungsschicht und dem Polyurethan angeordnet wurden, zwischen PET-Folien positioniert wurden und die Laminatkonstruktion 3 min lang bei 177°C erwärmt wurde, indem das Laminat so zwischen die Heizplatten einer Heißpresse gelegt wurde, dass das Laminat die obere und die untere Platte unter einem einwirkenden Druck von Null gerade berührte. Aus den Laminaten wurden Testproben von 2,54 cm × 17,78 cm für die Analyse der Abschälfestigkeit ausgeschnitten, die mittels einer Instron™-Analyse wie folgt gemessen wurde: Die zum Ablösen dienenden Ansätze wurden entfernt, und das THV 200 (obere Spannbacke) und das Polyurethan (untere Spannbacke) wurden mit einem Gesamtpalt von 2,54 cm zwischen den Spannbacken eingeklemmt und die Abschälwerte bei einer Geschwindigkeit von 10,4 cm/min gemessen. Die wie oben hergestellte Polyurethan/Nylon/Diamin-Zwischenschicht er gab von 1,4 bis 2,9 kg/cm reichende Werte der Abschälhaftung.

Beispiel 21

[0075] Eine Verbindungsschicht-Zusammensetzung (80/16/4) der vorliegenden Erfindung wurde im wesentlichen gemäß der Beschreibung in Beispiel 20 mit den folgenden Modifikationen hergestellt. Über die gesamte Länge des Kolbens wurden zweigängige, vollständig ineinandergreifende, mit 30 U./min drehende Schnecken eingesetzt, wobei Vorwärts- und zusätzliche Rückwärts-Knetblöcke und Ringelemente mit vergrößertem Durchmesser zwischen den Zonen 3 und 8 und Vorwärts-Knetblöcke in den Zonen 9 und 10 verwendet wurden. Das Temperaturprofil für jede der 160-mm-Zonen war wie folgt: Zone 1 = 25°C, Zone 2 = 200°C, Zone 3 bis Zone 4 = 250°C, Zone 5 bis Zone 6 = 255°C, Zone 7 = 250°C, Zone 8 bis Zone 10 = 200°C, Endverschluss = 200°C und Schmelzpumpe = 200°C. 1,12-Diaminododecan wurde mit einer Rate von 6,82 g/min in Zone 1 eingespeist. Nylon-12-Pellets wurden in Zone 1 mit einer Rate von 27,27 g/min eingespeist. Die Vakuumöffnung bei Zone 8 wurde bei 648 mm Hg betrieben. Ein Grabender-Einschneckenextruder, der mit einer allgemeinen Förderschnecke mit einem Kompressionsverhältnis von 3:1 ausrüstet war sowie ein Temperaturprofil der wassergekühlten Eintragsöffnung; Zone 1 bis Zone 2 = 210°C, Zone 3 bis zum Endverschluss = 220°C, Halsrohr = 230°C aufwies, war mittels einer starren Leitung an Zone 9 angeschlossen. Der Brabender-Extruder wurde mit 42 U./min betrieben, um eine Schmelzstrom-Fließgeschwindigkeit des Polyurethans (Morthane™ L432.27) von 136 g/min in den 40-mm-Doppelschnecken-Extruder zu erreichen. Die Schmelzpumpe, ein mit 17 U./min betriebener 40-mm-Doppelschnecken-Extruder von Berstorff, wurde verwendet, um einen gleichmäßigen Fluss der umgesetzten Polyurethan/Nylon/Diamin-Zusammensetzung unter Bildung eines Strangs mit einem Durchmesser von 2,5 mm zu bilden, der in ein Fluorinert™/Trockeneisbad extrudiert und granuliert wur-

de. Diese vorreagierte Polyurethan/Nylon/Diamin-Zusammensetzung wurde in den in Beispiel 20 beschriebenen Laminatkonstruktionen ausgewertet, woraus Werte der Abschälhaftung von 2,7 bis 3,4 kg/cm resultierten.

Beispiel 22

[0076] Eine Verbindungsschicht-Zusammensetzung (90/9/1) wurde gemäß der Beschreibung in Beispiel 20 hergestellt und später nochmals extrudiert, wodurch eine dreischichtige, coextrudierte Polyurethan:Verbindungsschicht:THV-200-Konstruktion hergestellt wurde. Ein Cloeren™-3-Schichten-Coextrusions-Aufgabeblock (erhältlich von der Cloeren Co., Orange, TEMPERATUR), der mit einem C-A-B-Umschaltverschluss ausgestattet war, wurde zur Herstellung der beschriebenen coextrudierten Konstruktion verwendet. Drei Killion™-32-mm-Einzelschneckenextruder, die jeweils mit einer Maddox-Mischschnecke mit einem Kompressionsverhältnis von 3:1 und einem 40-80-80-40-Siebpaket ausgestattet waren, wurden zum Erhalt der Polymer-Schmelzströme für die coextrudierte Konstruktion verwendet. Das Polyurethan (Morthane™ L424.167), das etwa 12 h lang in einem bei etwa 49°C betriebenen kommerziellen Despatch-Trockner getrocknet worden war, wurde als Außenschicht aus Extruder C extrudiert, der über eine Schnecke mit einem L/D-Verhältnis von 34:1 verfügte und mit einer Schneckendrehzahl von 21,1 U./min betrieben wurde. Beim eingesetzten Temperaturprofil handelte es sich um: Zone 1 = 154°C, Zone 2 = 166°C, Zone 3 = 177°C, Zone 4 = 188°C, Zone 5 = 193°C und Halsrohr = 193°C bei einer Schmelztemperatur von 189°C. Das Material der Polyurethan/Nylon/Diamin-Verbindungsschicht wurde aus Extruder A extrudiert, der über eine Schnecke mit einem L/D-Verhältnis von 24:1 verfügte und mit einer Schneckendrehzahl von 13,3 U./min betrieben wurde. Beim eingesetzten Temperaturprofil handelte es sich um: Zone 1 = 154°C, Zone 2 = 177°C, Zone 3 = 193°C und Halsrohr = 193°C bei einer Schmelztemperatur von 202°C. Das THV-200 wurde als Trägerschicht auf die mit einer PET-Trennschicht bedeckte, verchromte Kühlwalze von Extruder B, die ein L/D-Verhältnis von 24:1 aufwies, extrudiert. Die Schnecke für das extrudierte B wurde mit 21,7 U./min betrieben, und beim eingesetzten Temperaturprofil handelte es sich um: Zone 1 = 193°C, Zone 2 = 216°C, Zone 3 = 227°C und Halsrohr = 227°C bei einer Schmelztemperatur von 220°C. Die drei Polymerströme wurden jeweils in getrennte Öffnungen des auf 193°C erwärmen Cloeren™-Aufgabeblocks eingeleitet. Der Aufgabeblock war an eine auf 199°C erwärme 46-cm-EDI™-Düse (erhältlich von Extrusion Dies, Inc., Chippewa Falls, WI) angeschlossen, die zum Gießen des geschmolzenen dreischichtigen Films auf die mit der PET-Trennschicht bedeckte, verchromte, mit 4,1 m/min betriebene Kühlwalze verwendet wurde, wodurch eine coextrudierte Konstruktion von etwa 3 mil mit einer endgültigen Breite von 36 cm (Schlitzbreite) erhalten wurde. Die resultierende dreischichtige coextrudierte Folie wies beim wiederholten Biegen der Folie eine gute Zwischenschicht-Haftung auf.

Beispiel 23

[0077] In Beispiel 23 wurde ein Blend, das 1,0 kg EMS Grilamid™, von dem angenommen wird, dass es sich um ein aminmodifiziertes Nylon 12 handelt, und 0,9 kg Bynel™ 4003 von DuPont, ein mit Anhydrid funktionalisiertes Polyethylen hoher Dichte (AM-HDPE), hergestellt, indem zuerst die obigen, in Granulatform vorliegenden Materialien in einem 2-gal-Behälter etwa 30 min lang in einem Trommelmischer vermischt wurden. Die vermischten Materialien wurden dann durch eine Coextrusion in einem konischen Doppelschnecken-Extruder Rheomix™ TW100 mit Schnecken mit hoher Mischintensität, erhältlich von Haake Buchler Instruments, Inc., schmelzvermischt. Das vorgemischte Blend wurde mittels einer Accurate™-Feststoff-Aufgabevorrichtung in den Doppelschnecken-Extruder eingeleitet und bei 220°C und 200 U./min als Strang extrudiert, was einen Durchsatz von etwa 2 kg/h ergab. Das Extrudat wurde in einem Wasserbad abgeschreckt und granuliert. Das resultierende im Extruder vermischte Blend aus Polyethylen hoher Dichte/aminmodifiziertem Nylon wurde dann mittels eines Rheomax™-254-Einzelschnecken-Extruders, ebenfalls erhältlich von Haake Buchler Instruments, Inc., zu einer Folie gegossen. Das Blend wurde bei 200°C und mit 50 U./min als Folie extrudiert. Die resultierende Folie mit einer Breite von 13 cm (5,25 inch) wurde auf einer Stahlrolle von 240°C zur Enddicke von 0,025 cm (0,01 inch) gegossen.

[0078] Eine Verbundfolie mit einer Dicke von 0,064 cm (0,025 inch) wurde mit Proben der im Extruder vermischten Klebstofffolie von 1,25 cm × 5,08 cm (0,5 inch × 2 inch) und zwei Schichten aus Folien aus einem Terpolymer von Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP) und Vinylidenfluorid (VDF), hergestellt aus einem von Dyneon LLC als THV 500 erhältlichen Harz, von 2,54 cm × 7,62 cm (1 inch × 3 inch) hergestellt. Auf der anderen Seite der im Extruder vermischten Klebstofffolie wurde eine 0,32 cm (125 mil) dicke Folie aus dem Polyethylen hoher Dichte Petromont™ DMDA 6147 von 2,54 cm × 7,62 cm (1 inch × 3 inch) angeordnet, wodurch eine endgültige Struktur aus einer Schicht aus Polyethylen hoher Dichte, einer mittleren Schicht aus einem im Extruder gemischten Blend aus Grilamid 4943 – Bynel 4003 und einer dritten Schicht aus den beiden THV-500-Folien von 0,064 cm erhalten wurde.

[0079] Zur Erleichterung des Testens mittels des beschriebenen Tests der Abschälfestigkeit wurde eine Folie aus einer perfluorierten Ethylen-Propylen-(FEP-)Folie zwischen der THV-Schicht und der Schicht aus Polyethylen hoher Dichte angeordnet. Die FEP-Folie wurde etwa 1,25 cm (0,5 inch) nur an der kürzeren Kante der Probe von 2,54 × 7,62 cm (1 inch × 3 inch) eingeführt. Die FEP-Folie haftete an keiner der Schichten und diente nur zur Herstellung eines THV-"Ansatzes" und eines Polyethylen-"Ansatzes" zur Einführung in die Spannbäcken der Testvorrichtung.

[0080] Drei identische Verbundwerkstoffe wurden gleichzeitig unter Druck erwärmt, wobei eine Heizplattenpresse der Wabash Hydraulic Press Co. mit 230°C und 686 kPa (100 p. s. i.) 3 min lang verwendet wurde. Die Proben wurden aus der Presse entfernt und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die Abschälfestigkeit wurde an den Proben gemessen. Als Testvorrichtung wurde ein Instron™-Tester, Modell 1125, erhältlich von der Instron Corp., verwendet, der auf eine Querkopf-Geschwindigkeit von 100 mm/min eingestellt war. Die Abschälfestigkeit wurde als die mittlere, während des Tests gemessene Belastung berechnet. Die gemessene Abschälfestigkeit von Beispiel 23 ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 24

[0081] In Beispiel 24 wurden 24,40 g des in Beispiel 23 beschriebenen granulierten Elends von 1,0 kg EMS Grilamid™ 4943 und DuPont Bynel™ 4003 weiterhin durch die Zugabe von 0,4 g Dyneon FX 5166, einer Tributylallylphosphoniumchlorid-Katalysatorverbindung, und 0,4 g Calciumhydroxid-Pulver (erhältlich von der C. P. Hall Co.) modifiziert, wobei ein mit Scheibenmessern ausgestatteter Rheomix™-600-Mischer mit Innengefäß, erhältlich von Haake Buchler Instruments, Inc., verwendet wurde, der auf eine Temperatur von 220°C und eine Mischorotor-Einstellung von 50 U./min eingestellt war. Das granulierte Klebstoffblend wurde zuerst etwa 1 min lang im Mischgefäß geschmolzen, gefolgt vom FX-5166 und Calciumhydroxid, und die gesamte Zusammensetzung wurde weitere 10 min lang gemischt. Der im Innengefäß gemischte Klebstoffcompound wurde dann aus dem Mischer entnommen und mittels eines 10-mil-Unterlegscheibenstapels und einer Heizplattenpresse von der Wabash Hydraulic Pess Co. bei 230°C zu einer Folie von etwa 10 mil (0,00254 cm) geformt. Nach dem Abkühlen wurde ein Verbundwerkstoff wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die mittlere Klebstoffsicht aus einer Folie von 1,25 cm × 5,04 cm (0,5 inch × 2 inch) der oben beschriebenen, im Innengefäß gemischten, die Phosphonium-Calciumhydroxid-Katalysatoren enthaltenden Klebstoffblends bestand. Die Testergebnisse für Beispiel 24 sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel C-6

[0082] In Vergleichsbeispiel C-6 wurden 20 g des Polyethylens hoher Dichte (HDPE) DMDA 6147, erhältlich von Petromont, und 20 g Vestamide™-Polyamid 12, erhältlich von Hüls, vermischt, wobei ein auf eine Temperatur von 220°C eingestellter Rheomix-600-Mischer mit Innengefäß, der mit Scheibenmessern ausgestattet war, und eine Mischorotor-Einstellung von 50 U./min verwendet wurden. Die Pellets der beiden Komponenten wurden in das Mischgefäß gegeben und 3 min lang vermischt. Dann wurde der im Innengefäß gemischte Compound aus dem Mischer entnommen und mittels eines 10-mil-Unterlegscheibenstapels und einer Heizplattenpresse von der Wabash Hydraulic Pess Co. bei 230°C zu einer Folie von etwa 10 mil (0,00254 cm) geformt. Nach dem Abkühlen wurde ein Verbundwerkstoff wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die mittlere Klebstoffsicht aus einer Folie von 1,25 cm × 5,04 cm (0,5 inch × 2 inch) des oben beschriebenen, im Innengefäß gemischten Elends aus PA12-HDPE bestand. Für diese Probe wurde keine messbare Bindung gemessen.

Vergleichsbeispiel C-7

[0083] In Vergleichsbeispiel C-7 wurde eine 10 mil (0,025 cm) dicke Folie aus dem aminmodifizierten Nylon EMS Grilamid™ 4943 bei 230°C zu einer Folie von etwa 0,0254 cm (10 mil) geformt, wobei ein 10-mil-Unterlegscheibenstapel und eine Heizplattenpresse von der Wabash Hydraulic Pess Co. verwendet wurden. Die Verbundwerkstoff-Probe wurde wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die mittlere Klebstoffsicht aus einer Folie von 1,25 cm × 5,04 cm (0,5 inch × 2 inch) der 0,025 cm (10 mil) dicken Folie aus dem aminmodifizierten Nylon EMS Grilamid™ 4943 bestand. Für diese Probe wurde keine messbare Bindung gemessen.

Vergleichsbeispiel C-8

[0084] In Vergleichsbeispiel C-8 wurden 40 g Bynel™ 4003, ein von DuPont erhältliches anhydridmodifiziertes Polyethylen hoher Dichte (AM HDPE), mit 0,2 g Dodecyldiamin (DDDA), erhältlich von der Aldrich Chemical

Co., vermischt, wobei ein auf eine Temperatur von 180°C eingestellter Rheomix-600-Mischer mit Innengefäß, der mit Scheibenmessern ausgestattet war, und eine Mischrotor-Einstellung von 30 U./min verwendet wurden. Die beiden Komponenten wurden in den Mischbehälter gegeben und 15 min lang vermischt. Der im Innengefäß gemischte Compound wurde dann aus dem Mischer entnommen und mittels eines 10-mil-Unterlegscheibenstapels und einer Heizplattenpresse von der Wabash Hydraulic Pess Co. bei 230°C zu einer Folie von etwa 0,00254 cm (10 mil) geformt. Nach dem Abkühlen wurde ein Verbundwerkstoff wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die mittlere Klebstoffsicht aus einer Folie von 1,25 cm × 5,04 cm (0,5 inch × 2 inch) des oben beschriebenen, im Innengefäß gemischten aminmodifizierten MA-HDPE-Compounds bestand. Die Testergebnisse für Vergleichsbeispiel C-8 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 25

[0085] In Beispiel 25 wurden 20 g des aminmodifizierten Nylons Grilamid 4943 und 20 g des Harzes Admer™ nf500A auf der Grundlage von Polyolefin, erhältlich von Mitsui Petrochemicals America Co., vermischt, wobei ein auf eine Temperatur von 220°C eingestellter Rheomix-600-Mischer mit Innengefäß, der mit Scheibenmessern ausgestattet war, und eine Mischrotor-Einstellung von 50 U./min verwendet wurden. Die Pellets der beiden Komponenten wurden zum Mischgefäß gegeben und 3 min lang vermischt. Der im Innengefäß gemischte Compound wurde dann aus dem Mischer entfernt und mittels eines 10-mil-Unterlegscheibenstapels und einer Heizplattenpresse von der Wabash Hydraulic Pess Co. bei 230°C zu einer Folie von etwa 0,00254 cm (10 mil) geformt. Nach dem Abkühlen wurde ein Verbundwerkstoff wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die mittlere Klebstoffsicht aus einer Folie von 1,25 cm × 5,04 cm (0,5 inch × 2 inch) des oben beschriebenen, im Innengefäß gemischten aminmodifizierten Nylon/Polyolefin-Elends bestand. Die Testergebnisse für Beispiel 25 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 26

[0086] In Beispiel 26 wurden 20 g des aminmodifizierten Nylons Grilamid 4943 und 20 g des Harzes Admer™ sf600 auf der Grundlage von Polyolefin, erhältlich von Mitsui Petrochemicals America Co., vermischt, wobei ein auf eine Temperatur von 220°C eingestellter Rheomix-600-Mischer mit Innengefäß, der mit Scheibenmessern ausgestattet war, und eine Mischrotor-Einstellung von 50 U./min verwendet wurden. Die Pellets der beiden Komponenten wurden zum Mischgefäß gegeben und 3 min lang vermischt. Der im Innengefäß gemischte Compound wurde dann aus dem Mischer entfernt und mittels eines 10-mil-Unterlegscheibenstapels und einer Heizplattenpresse von der Wabash Hydraulic Pess Co. bei 230°C zu einer Folie von etwa 0,00254 cm (10 mil) geformt. Nach dem Abkühlen wurde ein Verbundwerkstoff wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die mittlere Klebstoffsicht aus einer Folie von 1,25 cm × 5,04 cm (0,5 inch × 2 inch) des oben beschriebenen, im Innengefäß gemischten aminmodifizierten Nylon/Polyolefin-Elends bestand. Die Testergebnisse für Beispiel 26 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 27

[0087] In Beispiel 27 wurden 20 g des aminmodifizierten Nylons Grilamid 4943 und 20 g des Polyethylens hoher Dichte (HDPE) DM6A 6147, erhältlich von Petromont, vermischt, wobei ein auf eine Temperatur von 220°C eingestellter Rheomix-600-Mischer mit Innengefäß, der mit Scheibenmessern ausgestattet war, und eine Mischrotor-Einstellung von 50 U./min verwendet wurden. Die Pellets der beiden Komponenten wurden zum Mischgefäß gegeben und 3 min lang vermischt. Der im Innengefäß gemischte Compound wurde dann aus dem Mischer entfernt und mittels eines 10-mil-Unterlegscheibenstapels und einer Heizplattenpresse von der Wabash Hydraulic Pess Co. bei 230°C zu einer Folie von etwa 0,00254 cm (10 mil) geformt. Nach dem Abkühlen wurde ein Verbundwerkstoff wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die mittlere Klebstoffsicht aus einer Folie von 1,25 cm × 5,04 cm (0,5 inch × 2 inch) des oben beschriebenen, im Innengefäß gemischten Elends aus dem aminmodifizierten Nylon und dem HDPE-Elend bestand. Die Testergebnisse für Beispiel 27 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 28

[0088] In Beispiel 28 wurde eine Verbundwerkstoff-Probe wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die im Extruder gemischte Folie aus 0,33 kg Grilamid 4943 und 1,0 kg Bynel 4003 hergestellt wurde. Die Testergebnisse für Beispiel 28 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 29

[0089] In Beispiel 29 wurde eine Verbundwerkstoff-Probe wie in Beispiel 23 hergestellt und getestet mit der Ausnahme, dass die im Extruder gemischte Folie aus 1,0 kg Grilamid 4943 und 0,3 kg Bynel 4003 bestand. Die Testergebnisse für Beispiel 29 sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Verbundwerkstoff-Konstruktion	Abschälen (kg/2,54 cm)	Grenzflächen-Versagen
23	1: THV 500 2: 53% Grilamid™ + 47% MA-HDPE 3: HDPE	5,2	HDPE
24	1: THV 500 2: 52% Grilamid + 46% Bynel + 1% FX5166 + 1% Calciumhydroxid 3: HDPE	9,1	HDPE
C-6	1: THV 500 2: 50% PA12 + 50% HDPE 3: HDPE	0	-
C-7	1: THV 500 2: Grilamide 4943 3: HDPE	0	HDPE
C-8	1: THV 500 2: MA-HDPE + 0,5% DDDA 3: HDPE	2,9	THV
25	1: THV 500 2: 50% Grilamid 4943 + 50% Admer nf500A 3: HDPE	5,1	THV
26	1: THV 500 2: 50% Grilamid 4943 + 50% Admer sf600 3: HDPE	3,9	THV
27	1: THV 500 2: 50% Grilamid 4943 + 50% HDPE 3: HDPE	3,4	THV
28	1: THV 500 2: 25% Grilamid 4943 + 75% HDPE 3: HDPE	4,3	THV
29	1: THV 500 2: 75% Grilamid 4943 + 25% HDPE 3: HDPE	0,5	HDPE

[0090] Verschiedene Modifikationen und Änderungen dieser Erfindung sind für die Fachleute ersichtlich, ohne vom Rahmen dieser Erfindung abzuweichen, und es gilt als vereinbart, dass diese Erfindung nicht auf die hier aufgeführten veranschaulichenden Ausführungsformen beschränkt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Kleben eines Fluorpolymers an polymeres Material, bei dem weniger als 10 seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:
 - (a) Bereitstellen einer Klebezusammensetzung, umfassend ein primäres oder sekundäres Di- oder Polyamin und ein schmelzverarbeitbares erstes Grundpolymer, bei dem weniger als 10 seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, wobei das erste Grundpolymer gegenüber dem Di- oder Polyamin reaktiv ist und aus der aus Polyamiden, Polyamidimiden, Polyetherimiden, Polyester, Polycarbonaten, Polyketonen und Polyharnstoffen bestehenden Gruppe ausgewählt ist;

- (b) Reagierenlassen der Klebezusammensetzung unter Bildung eines aminfunktionellen Grundpolymers;
- (c) Compoundieren des aminfunktionellen Grundpolymers mit einem zweiten Polymer, bei dem weniger als 10 seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das von dem ersten Grundpolymer der Klebezusammensetzung verschieden ist und aus der aus Polyurethanen, Polyolefinen, funktionalisierten Polyolefinen, Polyester, Polycarbonaten, Polyketonen, Polyharnstoffen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wodurch ein im wesentlichen nichtfluoriertes, polymeres Blendmaterial gebildet wird;
- (d) Bereitstellen eines Fluorpolymers und
- (e) Bilden eines mehrschichtigen Gegenstands, umfassend eine Schicht aus dem polymeren Blendmaterial in Kontakt mit einer fluorierten Schicht, die aus dem Fluorpolymer besteht, wobei das aminfunktionelle Grundpolymer an der Grenzfläche der im wesentlichen nichtfluorierten Schicht in einer Menge vorhanden ist, die ausreichend ist, um die beiden Schichten zu verkleben.

2. Verfahren zum Kleben von Fluorpolymer an polymeres Material, bei dem weniger als 10 seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Bereitstellen einer Klebezusammensetzung, umfassend primäres oder sekundäres Di- oder Polyamin und ein schmelzverarbeitbares erstes Grundpolymer, bei dem weniger als 10 seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind, wobei das erste Grundpolymer gegenüber dem Di- oder Polyamin reaktiv ist und aus der aus Polyamiden, Polyamidimiden, Polyetherimiden, Polyester, Polycarbonaten, Polyketonen und Polyharnstoffen bestehenden Gruppe ausgewählt ist;
- (b) Vereinigen der Klebezusammensetzung mit einem zweiten Polymer, bei dem weniger als 10 seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das vom ersten, die Klebezusammensetzung umfassenden Grundpolymer verschieden ist, wobei das zweite Polymer durch das Di- oder Polyamin nicht chemisch zerstört wird und aus der aus Polyolefinen, funktionalisierten Polyolefinen, Polyester, Polycarbonaten, Polyketonen, Polyharnstoffen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten bestehenden Gruppe ausgewählt ist, wodurch ein polymeres Blendmaterial gebildet wird;
- (c) Bereitstellen eines Fluorpolymers und
- (d) Bilden eines mehrschichtigen Gegenstands, umfassend eine Schicht aus dem polymeren Blendmaterial in Kontakt mit einer fluorierten Schicht, die aus dem Fluorpolymer besteht, wobei die Klebezusammensetzung an der Grenzfläche zwischen der Schicht aus dem polymeren Blendmaterial und der fluorierten Schicht in einer Menge vorhanden ist, die ausreichend ist, um die beiden Schichten zu verkleben.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiterhin umfassend den Schritt des Auftragens wenigstens einer zusätzlichen Schicht auf wenigstens eine Seite der resultierenden mehrschichtigen Zusammensetzung.

4. Mehrschichtiger Klebstoffgegenstand, umfassend:

- (a) eine erste, Fluorpolymer umfassende Schicht und
 - (b) eine zweite Schicht, umfassend:
 - (1) ein aminfunktionelles, im wesentlichen nichtfluoriertes Grundpolymer, das hergestellt wird, indem ein primäres oder sekundäres aliphatisches Di- oder Polyamin mit einem schmelzverarbeitbaren ersten Polymer, bei dem weniger als 10% seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das aus der aus Polyamiden, Polyamidimiden, Polyetherimiden, Polyester, Polycarbonaten, Polyketonen und Polyharnstoffen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, umgesetzt wird, und weiterhin umfassend einen Katalysator aus einer Organoonium-Verbindung; und
 - (2) ein zweites Polymer, bei dem weniger als 10% seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das von dem ersten Polymer verschieden ist und das aus der aus Polyurethanen, Polyolefinen, funktionalisierten Polyolefinen, Polyester, Polycarbonaten, Polyketonen, Polyharnstoffen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten bestehenden Gruppe ausgewählt ist,
- wobei das aminfunktionelle Grundpolymer in der zweiten Schicht in einer Menge vorhanden ist, die ausreichend ist, um die erste und zweite Schicht zu verkleben.

5. Mehrschichtiger Klebstoffgegenstand, umfassend:

- (a) eine erste, Fluorpolymer umfassende Schicht und
- (b) eine zweite Schicht, umfassend:
 - (1) ein aminfunktionelles, im wesentlichen nichtfluoriertes Grundpolymer, das hergestellt wird, indem ein primäres oder sekundäres aliphatisches Di- oder Polyamin mit einem schmelzverarbeitbaren ersten Polymer, bei dem weniger als 10% seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das aus der aus Polyamidimiden, Polyetherimiden, Polyester, Polycarbonaten, Polyketonen und Polyharnstoffen bestehenden Gruppe ausgewählt ist, umgesetzt wird; und (2) ein zweites Polymer, bei dem weniger als

10% seiner an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind und das von dem ersten Polymer verschieden ist und das aus der aus Polyurethanen, Polyolefinen, funktionalisierten Polyolefinen, Polyestern, Polycarbonaten, Polyketonen, Polyharnstoffen, Polyacrylaten und Polymethacrylaten bestehenden Gruppe ausgewählt ist,

wobei das aminfunktionelle Grundpolymer in der zweiten Schicht in einer Menge vorhanden ist, die ausreichend ist, um die erste und zweite Schicht zu verkleben.

6. Gegenstand nach Anspruch 4 oder 5, weiterhin umfassend wenigstens eine zusätzliche Schicht auf wenigstens einer Seite des Gegenstandes.

7. Gegenstand nach Anspruch 4, 5 oder 6, wobei es sich bei dem Gegenstand um einen Schlauch, Behälter, eine Folie oder einen Film handelt.

8. Gegenstand nach Anspruch 4, 5 oder 6, weiterhin umfassend eine rückstrahlende Grundfolie.

9. Verfahren oder Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Klebezusammensetzung weiterhin einen Klebrigmacher umfasst.

10. Verfahren oder Gegenstand nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Fluorpolymer ein Polymer umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus einem oder mehreren Homopolymeren von Vinylidenfluorid; einem Copolymer oder Terpolymer, das von Vinylidenfluorid und einem oder mehreren aus der aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen bestehenden Gruppe ausgewählten Monomeren stammt; einem oder mehreren Polymeren, die interpolymerisierte Einheiten umfasst, die von Monomeren stammen, die ein oder mehrere der Monomere Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen und Chlortrifluorethylen und ein oder mehrere nichtfluorierte, olefinisch ungesättigte Monomere umfasst; einem oder mehreren Polymeren, die interpolymerisierte monomere Einheiten umfassen, die von Monomeren stammen, die Tetrafluorethylen, Ethylen und Hexafluorpropylen umfassen; einem oder mehreren Polymeren, die interpolymerisierte Monomereinheiten umfassen, die von Monomeren stammen, die Tetrafluorethylen und Propylen umfassen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen