(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4545838号
(P4545838)
(45)発行日　平成22年9月15日(2010.9.15)　(24)登録日　平成22年7月9日(2010.7.9)

(51)Int.Cl.　　F I
B32B 15/082 (2006.01)　　B32B 15/08 102B
C08L 27/12 (2006.01)　　C08L 27/12

請求項の数 4　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平10-255793
(22)出願日　平成10年9月9日(1998.9.9)
(65)公開番号　特開平11-151781
(43)公開日　平成11年6月8日(1999.6.8)
審査請求日　平成17年8月19日(2005.8.19)
(31)優先権主張番号　60/058,227
(32)優先日　平成9年9月9日(1997.9.9)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　09/114,451
(32)優先日　平成10年7月13日(1998.7.13)
(33)優先権主張国　米国(US)

前置審査

(73)特許権者　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E．I．DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　１００７
(74)代理人　100077481
弁理士　谷　義一
(74)代理人　100088915
弁理士　阿部　和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フルオロポリマー積層品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属およびこれに接着された溶融加工性フルオロポリマー組成物を含む積層品であって、
前記組成物が官能基を含む官能基化フルオロポリマー樹脂、溶融加工性を有し、かつ、官能基を含まないフルオロポリマー樹脂、および１４０℃超の温度に耐性を有するサーモプラスチック樹脂接着促進剤を含み、
前記接着促進剤が、前記官能基化フルオロポリマー樹脂、官能基を含まないフルオロポリマー樹脂、および接着促進剤の合計重量に対して０．５～５重量％の量で存在し、
前記官能基化フルオロポリマー樹脂が、前記合計重量に対して１～３０重量％の量で存在することを特徴とする積層品。
【請求項２】
前記官能基が－ＣＨ$_2$－ＯＨであることを特徴とする請求項１に記載の積層品。
【請求項３】
前記官能基が－ＣＨ$_2$－ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$であることを特徴とする請求項１に記載の積層品。
【請求項４】
前記官能基が－ＣＨ$_2$－Ｏ－（ＣＯ）－ＮＨ$_2$であることを特徴とする請求項１に記載の積層品。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、溶融加工性フルオロポリマーの分野であり、さらに詳細には溶融加工性フルオロポリマー組成物および金属の積層品に関する。
【０００２】
【従来の技術】
本出願は、１９９７年９月９日に出願された出願第６０／０５８２２７号の利益を請求するものである。
【０００３】
フルオロポリマー樹脂、特に過フルオロポリマー樹脂は、その低い表面エネルギーおよび固着防止特性、ならびに耐熱性および耐薬品性で知られている。これらの共重合体は、いかなる実際的な程度の結合強さでもその他の材料、特に異種材料に固着しない。
【０００４】
ポリアミドイミド、ポリアリーレン硫化物、ポリエーテルスルホンなどのいくつかの高温耐性サーモプラスチック（ＨＴＲＰ）は、フルオロポリマー被覆の処方で接着促進剤として使用されている。例としては米国特許第５２３０９６１号（Tannenbaum）および第５０９３４０３号（Rau 等）を参照されたい。しかし、このような接着促進剤は、通常は比較的高い比率で使用され、フルオロポリマーの特性を損なう可能性がある。例えば、米国特許第５２３０９６１号（請求項７）は、プライマが１５～３０％のポリアミドイミドおよび２５～５５％の過フルオロポリマーを含む被覆した基板を記載し、米国特許第５０９３４０３号の表１４は１５～２０重量％のポリフェニレンスルフィドまたはポリエーテルエーテルケトンを含むプライマの処方を与える。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
フルオロポリマー成分が高いフルオロポリマー含有量で金属に対する良好な接着性を有し、積層品のフルオロポリマー成分がフルオロポリマーの耐熱性および耐薬品性をほぼ維持する、異種材料、特に金属へのメルトフロー可能なフルオロポリマーの積層品が必要である。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、金属およびそれに接着された溶融加工性フルオロポリマー組成物の積層品を提供し、この組成物は、官能基のあるフルオロポリマー樹脂および高温耐性サーモプラスチック樹脂接着促進剤を含む。この組成物は、小部分の官能基のあるフルオロポリマーおよび高温耐性サーモプラスチック樹脂接着促進剤と、大部分の官能基のないフルオロポリマーとを含むことが好ましい。この組成物は、金属に対する相互依存的な改善された接着性を有し、成分間の良好な接着性を有する積層品が、比較的低い濃度の高温耐性サーモプラスチック（接着促進剤）を有する、したがって主にフルオロポリマー特性を有するフルオロポリマー組成物で得られるようになっている。
【０００７】
【発明の実施の形態】
官能基のあるフルオロポリマーと高温耐性サーモプラスチック（ＨＴＲＰ）を組み合わせることで、その組成物の金属に対する接着性が相互依存的に増加することが分かっている。両成分がともに存在する場合には、接着結果は、これらの成分の一方しか存在しない場合に予見される接着結果より良好である。一つの態様では、特に、官能基のあるフルオロポリマーの存在は、ＨＴＲＰの接着促進を妨害するのではなく、改善する。結果として、比較的低い濃度のＨＴＲＰを使用して良好な接着性を達成できるので、この組成物は比較的高い比率のフルオロポリマーを有し、したがってフルオロポリマーの特徴を優勢にしている。
【０００８】
本明細書で使用する「官能基化フルオロポリマー（官能基のあるフルオロポリマー）」

は、側鎖官能基または側鎖に結合した官能基を有するフルオロポリマーを意味する。通常は、このような官能基単位はペンダント側鎖の末端にあるが、必ずしもそのようになる必要はない。本発明の文脈では、官能基は、官能基およびＨＴＲＰ接着促進剤がともにフルオロポリマー組成物中に存在するときにＨＴＲＰの接着促進剤の効果を改善し、フルオロポリマー組成物と金属表面との間の接着を達成して積層品を形成することができる基である。このような官能基は、例えばこのような官能基を有するモノマー単位すなわち官能性モノマーを、重合中にフルオロポリマー中に組み込むことによって導入することができる。

【０００９】

ＨＴＲＰ接着促進剤の効果を改善することができる官能基には、エステル、アルコール、酸（炭酸、硫酸、リン酸を含む）、および塩、ならびにそれらのハロゲン化物が含まれる。その他の官能基には、シアネート、カーバメート、ニトリルなどが含まれる。使用することができる特定の官能基には－SO_2Ｆ、－ＣＮ、－ＣＯＯＨ、および－CH_2－Ｚが含まれ、ここで－Ｚは－ＯＨ、－ＯＣＮ、－Ｏ－（ＣＯ）－NH_2、または－ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$である。好ましい官能基には、－SO_2Ｆおよび－CH_2－Ｚが含まれ、ここで－Ｚは－ＯＨ、－Ｏ－（ＣＯ）－NH_2、または－ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$である。－Ｚを－ＯＨ、－Ｏ－（ＣＯ）－NH_2、または－ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$とする官能基－CH_2－Ｚが特に好ましい。当業者なら分かるであろうが、複数のタイプの官能基が存在することができる。ただし通常は単一タイプの官能基を使用する。

【００１０】

本発明の積層品中で使用される溶融加工性フルオロポリマー組成物のフルオロポリマー樹脂の成分中、すなわち官能基のあるフルオロポリマーに、官能基のないフルオロポリマーが存在する場合にはこれを加えたフルオロポリマー中の官能基の濃度は、ＨＴＲＰ接着促進剤の効果を改善し、それにより低いＨＴＲＰ濃度でも金属への良好な接着を可能にするのに有効である。当業者なら分かるであろうが、ＨＴＲＰ接着促進剤の効果を改善するのに有効な官能基の濃度は、少なくとも官能基のタイプおよびＨＴＲＰのタイプによって変わる可能性がある。存在する官能基の濃度は、フルオロポリマー樹脂中の主鎖炭素原子の数に対して表すことができる。一般に、存在する官能基の濃度は、この組成物のフルオロポリマーの総数に対して、少なくとも主鎖炭素原子の約２５／１０６である。官能基の濃度は、存在するフルオロポリマーの総数に対して、通常は主鎖炭素原子１０６個あたり２５～２５００個の範囲であり、好ましくは主鎖炭素原子１０６個あたり５０～２０００個の範囲である。

【００１１】

官能基のあるフルオロポリマー樹脂中の官能基の所望の濃度は、官能基を有する単一のフルオロポリマー、またはこのようなフルオロポリマーの混合物で達成することができる。官能基の所望の濃度は、官能基の濃度がより高い官能基のあるフルオロポリマー（またはその混合物）と、官能基のないフルオロポリマー（またはその混合物）すなわち基本的に官能基を有さないフルオロポリマーとをブレンドすることによっても達成することができる。この実施形態では、官能基のあるフルオロポリマーは、官能基のないフルオロポリマーで低下させる（希釈する）ことができる官能基濃度として働く。この手法には、官能基のないフルオロポリマーとのブレンド比を変えることによって単一の官能基のあるフルオロポリマーの様々な官能基濃度を達成することができるという利点があり、本発明の好ましい実施形態である。ブレンドである官能基のあるフルオロポリマー中では、官能基のあるフルオロポリマーの成分は官能基のないフルオロポリマーの成分より少量であることが好ましい。

【００１２】

このようにして、本発明の好ましい実施形態では、溶融加工性フルオロポリマー組成物は、少量の官能基のあるフルオロポリマーおよび高温耐性サーモプラスチック樹脂と、大量の官能基のないフルオロポリマーとを含む。「大量」とは、官能基のないフルオロポリマーが、官能基のないフルオロポリマー、官能基のあるフルオロポリマー、およびＨＴＲＰ

接着促進剤の合計重量に対して少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも７０重量％であることを意味する。この実施形態では、組成物は、官能基のないフルオロポリマー、官能基のあるフルオロポリマー、およびＨＴＲＰの合計重量に対して、官能基のあるフルオロポリマーが１～３０重量％、より好ましくは１～２０重量％、最も好ましくは３～１５重量％であり、ＨＴＲＰ接着促進剤が０．５～１０重量％、より好ましくは１～５重量％であることが好ましい。本発明のこの実施形態では、官能基のあるフルオロポリマーの官能基濃度は、ブレンド中に存在する官能基のないフルオロポリマーの量に応じて、全てのフルオロポリマーについて上述した濃度より高くなる。

【００１３】

使用することができるフルオロポリマー樹脂は、３～８個の炭素原子を有する過フルオロオレフィン、および直鎖または分枝アルキル基が１～５個の炭素原子を含む過フルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）から選択した１つまたは複数の共重合モノマーを有するＴＦＥの共重合体を含む。好ましい過フルオロポリマーには、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）およびＰＡＶＥの少なくとも一方を有するＴＦＥの共重合体が含まれる。好ましいコモノマーには、アルキル基が１～３個の炭素原子、特に２～３個の炭素原子を含むＰＡＶＥ、すなわち過フルオロ（エチルビニルエーテル）（ＰＥＶＥ）および過フルオロ（プロピルビニルエーテル）（ＰＰＶＥ）が含まれる。使用することができるさらに別のフルオロポリマーには、過フルオロブチルエチレンなど１つまたは複数の変性コモノマーを任意に少量含むＴＦＥを有するエチレンの共重合体が含まれる。代表的なフルオロポリマーは、例えばＡＳＴＭ Standard Specification Ｄ－２１１６、Ｄ－３１５９、およびＤ－３３０７に記載されている。このようなフルオロポリマーは、それらが基本的に官能基を有さない場合には官能基のないフルオロポリマーであるが、例えばグラフト化や共重合によって官能基が付加された場合には官能基のあるフルオロポリマーである。好ましいフルオロポリマーは、官能基単位すなわち官能基を除けば過フルオロポリマーである。別法として、または追加として、好ましいフルオロポリマーはエラストマーと対称的な非エラストマーである。

【００１４】

官能基のあるフルオロポリマーには、前述の段落に記載したもの、およびさらに官能性モノマーに由来する共重合単位を含むものなどのフルオロポリマーが含まれる。ただし、官能性モノマーの濃度がＴＦＥ共重合体中で十分に高い場合には、その他のコモノマーが必要とされることはない。例えば以下の実施例１８を参照されたい。通常は、このようなモノマーによって導入された官能基はペンダント側鎖の末端にあるが、必ずしもそのようになる必要はない。このような官能性を有するペンダント側鎖を導入する官能性モノマーは、一般式CY_2＝ＣＹ－Ｚを有することができ、ここでＹはＨまたはＦであり、Ｚは官能基を含む。好ましくは、ＹがＦ、－Ｚが－R_f－Ｘであり、ここでR_fはフッ化ジラジカル、ＸはCH_2基を含むことができる官能基である。R_fが、２～２０個の炭素原子を有する直鎖または分枝過フルオロアルコキシであり、したがって官能性コモノマーがフッ化ビニルエーテルであることが好ましい。このようなフルオロビニルエーテルの例としては、米国特許第４９８２００９号に記載のCF_2＝ＣＦ［$OCF_2CF(CF_3)]_m$－Ｏ－$(CF_2)_n$－CH_2OH、および米国特許第５３１０８３８号に記載のアルコールエステルCF_2＝ＣＦ［$OCF_2CF(CF_3)]_m$－Ｏ－$(CF_2)_n$－$(CH_2)_p$－Ｏ－ＣＯＲがある。追加のフルオロビニルエーテルには、米国特許第４１３８４２６号に記載のCF_2＝ＣＦ［$OCF_2CF(CF_3)]_m$Ｏ$(CF_2)_n$ＣＯＯＨ、およびそのカルボキシルエステルCF_2＝ＣＦ［$OCF_2CF(CF_3)]_m$Ｏ$(CF_2)_n$ＣＯＯＲが含まれる。これらの化学式では、ｍ＝０～３、ｎ＝１～４、ｐ＝１～２であり、Ｒはメチルまたはエチルである。好ましいこれらのフルオロビニルエーテルとしては、CF_2＝ＣＦ－Ｏ－CF_2CF_2－SO_2F、および－Ｙを－SO_2Fまたは－ＣＮとするCF_2＝ＣＦ［$OCF_2CF(CF_3)]$Ｏ$(CF_2)_2$－Ｙ、ならびに－Ｚを－ＯＨ、－ＯＣＮ、－Ｏ－（ＣＯ）－NH_2または－ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$とするCF_2＝ＣＦ［$OCF_2CF(CF_3)]$Ｏ$(CF_2)_2$－CH_2－Ｚが含まれる。これらのフルオロビニル

エーテルが好ましいのは、ポリマー中に組み込むことができ、その結果生じた共重合体中に官能性を組み込むことができるためである。

【００１５】

Ｘを－ＯＣＮ（シアネート）、－Ｏ－（ＣＯ）－NH_2（カーバメート）または－ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$（ホスホネート）とする化学式CF_2＝ＣＦ－R_f－（CH_2）$_n$－Ｘを有する化合物は、以下のように合成することができる。シアネートは、ｎを１～３、R_fを１～２０個の炭素原子を含む過フルオロアルキルまたは過フルオロアルコキシとする一般式CF_2＝ＣＦ－R_f－（CH_2）$_n$－ＯＨ（Ｉ）を有する既知の化合物を、非求核塩基が存在する中で臭化シアン（ＣＮＢｒ）またはクロロシアン（ＣＮＣｌ）と反応させる一段プロセスによって、高い収量で調製することができる。カーバメートは、シアネートのカーバメートへの変換を完了するのに十分な時間だけ高温でシアネートを酸と接触させることによって、シアネートから調製することができる。リンを含む化合物は、化合物（Ｉ）をニートまたは非プロトン溶媒中のいずれかのＰ（Ｏ）Cl_3またはＰ（Ｏ）Br_3と反応させ、例えばCF_2＝ＣＦ－R_f－（CH_2）$_n$－ＯＰ（Ｏ）（Cl_2）などの塩化物または臭化物を得、その後加水分解して酸－ＯＰ（Ｏ）－（ＯＨ）$_2$を得るプロセスによって、高い収量で調製することができる。特定の条件を以下のモノマー調製１～２に開示する。これらの化合物の調製に関しては、欧州特許出願公開第０８２９４７１号およびＰＣＴ特許出願公開ＷＯ９８／１１１１４号を参照のこと。

【００１６】

官能基のあるフルオロポリマーが共重合によって達成されると、官能基のあるフルオロポリマーが官能基のないフルオロポリマーを含むブレンドであっても、本発明の官能基のあるフルオロポリマー中の官能性モノマーの量は所望の官能基の濃度を達成するには少ない。一般に、官能性モノマーの量は、官能基のあるフルオロポリマー、すなわち官能性モノマーを含むフルオロポリマーの成分の総重量に基づいて、せいぜい１０重量％、好ましくは５重量％である。ある例では、例えばステンレス鋼などの基板金属への良好な結合を達成するために、あるいは官能基のある溶融加工性フルオロポリマー中で非官能性モノマーを使用することが望ましくない場合には、１０重量％を超える、より高い濃度の官能性モノマーが望ましいこともある。官能基のあるフルオロポリマーは均一にすることができるが、官能基のあるフルオロポリマー全体にわたって官能性モノマーの濃度を均一にする必要はない。

【００１７】

本発明の積層品中のフルオロポリマー組成物は溶融加工性である。したがって、この組成物は一般に０．５～５０×10^3 Ｐａ・ｓの範囲の溶融粘性（ＭＶ）を有するが、この範囲外の粘性を使用することもできる。ＭＶは、この組成物の優勢なフルオロポリマー成分に適した温度で、ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８に従って測定される。ＭＶは１～２５×10^3 Ｐａ・ｓの範囲であることが好ましい。通常は各フルオロポリマー成分のＭＶは前述の範囲内であるが、当業者には理解されるように、ブレンドによって少ない方の成分がより広い範囲のＭＶを有することになる。

【００１８】

本発明で使用することができるＨＴＲＰはメルトフロー可能な耐熱性有機ポリマーから選択されるが、これらは接着促進剤であり、少なくともこの組成物の大部分に使用される最も高い温度で溶融するフルオロポリマーの使用温度程度に高い融点、またはアモルファスである場合にはガラス転移温度を有する。ＨＴＲＰは、この組成物のコンパウンド化および加工あるいは粉末または分散のフュージングに使用される温度でメルトフローを示すことが好ましい。一般に、ＨＴＲＰはKochによって「High Temperature Resistant Thermoplastics - Products and General Properties 」（Conference on High Temperature Thermoplastics、Ludwigshafen、1993）で定義されたものであり、１４０℃を超える連続使用温度を有する。接着促進剤であるサーモプラスチックには、例えばポリアリールエーテルケトンや、ポリアリーレンスルフィドや、芳香族ポリエーテルスルホンも含めたポリエーテルスルホンを含むポリスルホンや、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエ

ーテルイミドも含めたポリイミドや、芳香族ポリエーテルや、ポリアクリロニトリルが含まれる。好ましいＨＴＲＰには、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、およびポリアミドイミド（ＰＡＩ）が含まれる。このようなポリマーは当技術分野では周知である。本発明を例示するために使用する代表的なＨＴＲＰを以下の表２に列挙する。

本発明の積層品を調製するために使用する溶融加工性フルオロポリマー組成物は様々な形態を有することができる。これらは例えば、良好な混合能力を有するツインロータ・ミキサや押出機など、溶融温度でフルオロポリマーを処理するように適当に装備された従来の設計の溶融加工機器を使用してコンパウンド化した、溶融混合組成物にすることができる。この組成物は、パウダブレンド、あるいは分散またはスラリブレンドにすることもできる。

【００１９】

組成物の物理的形状に適した当技術分野では周知の手段によってフルオロポリマー組成物を処理して、積層品を形成する、または積層のフルオロポリマー成分を調製することができる。したがって、例えば、組成物が粉末である場合には、回転ライニングや静電吹付けなどの粉末被覆技術によって組成物を押し出す、または射出成形する、あるいは堆積させ、組成物が分散である場合にはロール・コーティングや吹付けなどの湿式被覆技術によって塗布し、その後に乾燥およびフュージングなどを行うことができる。したがって本発明の積層品は、被覆で覆われた基板（金属）を含み、この被覆が本明細書に記載の溶融加工性フルオロポリマー組成物であり、金属基板に直接接着される、被覆された物品として記述することもできる。

【００２０】

本発明の積層品は上述の溶融加工性フルオロポリマー組成物および金属を含む。この積層品は、一方がフルオロポリマーであり、もう一方が金属である２層のみから構成することも、フルオロポリマー組成物または金属の２つ以上の層を有することもできる。フルオロポリマー組成物または金属の２つ以上の層が存在する場合には、このような層は組成も厚さも同一である必要はない。当業者なら分かるであろうが、本発明の積層品は、金属でも、官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰ接着促進剤を含む溶融加工性フルオロポリマー組成物でもない成分を含むことができる。したがって例えば、１つの金属層および１つの溶融加工性フルオロポリマー組成物層を有する積層品は、本明細書で定義する溶融加工性フルオロポリマー組成物ではないフルオロポリマーの層を１つまたは複数有することもできる。このような場合には、例えば、溶融加工性フルオロポリマー組成物はプライマの役目を果たすことができる。

【００２１】

本発明の積層品は、多くのサイズおよび構成にすることができる。金属成分は厚くすることも薄くすることも、剛性にすることもたわみ性にすることも、平板にすることも起伏を付けることもできる。例えば、金属成分（基板）は、剛性のシートやたわみ性の箔、または容器（例えばタンク）、パイプ、調理器具などの構造にすることができる。溶融加工性フルオロポリマー組成物の成分は金属成分の厚さとは無関係に厚くすることも薄くすることもでき、当然、金属成分と同じ一般形状を有することになる。一般に、積層品は金属成分に従って剛性またはたわみ性になるが、たわみ性の金属成分および厚いフルオロポリマー組成物の成分を有する積層品は、金属のみの場合よりたわみ性が低くなる可能性がある。このように、積層品は剛性のシート、輪状にすることができるたわみ性のストリップ、容器（例えばタンク）、パイプ、調理器具などの構造にすることができる。当業者なら分かるであろうが、このような積層品の溶融加工性フルオロポリマー組成物の成分の厚さは、積層品の目的およびフルオロポリマー組成物の成分の役割に応じて変化することになる。例えば、積層品が化学処理容器であり、フルオロポリマー組成物が唯一の被覆である場合には、フルオロポリマー組成物の成分は比較的厚くなる可能性がある。他方、水性分散ブレンドから塗布された場合など、フルオロポリマー組成物の成分が追加のフルオロポリ

マーとともにプライマとして存在する場合には、フルオロポリマー組成物の成分が比較的薄くなる可能性がある。一般に、溶融加工性フルオロポリマー組成物の成分の厚さは、０．０１～５ｍｍの範囲となり、より一般的には０．０２～３ｍｍの範囲となる。

【００２２】

積層品の金属成分の金属は、積層の所期の用途に適したものにすることができる。以下の例の多くでは便宜上アルミニウムを使用するが、ステンレスや軟鋼など、その他の金属を使用することもできる。金属表面は粗くすることも滑らかにすることもできる。以下の例では、滑らかな金属表面を選択して本発明を説明する。当業者には周知の通り、金属に対する被覆の接着性は、例えばサンドブラストによって金属表面を粗くすることによって改善することができる。一般に、金属表面にはちりおよび油脂がないものとする。

【００２３】

以下の例が示すとおり、本発明の積層品は、積層品の溶融加工性フルオロポリマー組成物の成分と金属成分との間に良好な接着性を示す。剥離試験を以下に記載するように実行することができる積層品では、剥離強さは一般に少なくとも７００ｇ／ｃｍであり、好ましくは少なくとも１０００ｇ／ｃｍである。本発明の積層品の剥離強さは、通常は、官能基のあるフルオロポリマーまたはＨＴＲＰ接着促進剤のいずれかを組成物から除去して測定した剥離強さの合計より高い。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

１．　金属およびこれに接着された溶融加工性フルオロポリマー組成物を含む積層品であって、前記組成物が官能基を含む官能基化フルオロポリマー樹脂および高温耐性サーモプラスチック樹脂接着促進剤を含むことを特徴とする積層品。

２．　前記組成物が、官能基のない溶融加工性フルオロポリマー樹脂も含むことを特徴とする１．に記載の積層品。

３．　前記組成物が不活性充填剤も含むことを特徴とする１．に記載の積層品。

４．　前記の官能基のあるフルオロポリマーの官能基が、－Ｚを－ＯＨ、－Ｏ－（ＣＯ）－NH_2、または－ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$として、－SO_2Fおよび－CH_2－Ｚの少なくとも一方であることを特徴とする１．に記載の積層品。

５．　前記官能基が－CH_2－ＯＨであることを特徴とする４．に記載の積層品。

６．　前記官能基が－CH_2－ＯＰ（Ｏ）（ＯＨ）$_2$であることを特徴とする４．に記載の積層品。

７．　前記高温耐性サーモプラスチック樹脂接着促進剤が、高温耐性サーモプラスチック樹脂接着促進剤と存在する全てのフルオロポリマー樹脂の合計重量に対して０．５～１０重量％の量で存在することを特徴とする１．に記載の積層品。

８．　前記積層品が剛性であることを特徴とする１．に記載の積層品。

９．　前記積層品がたわみ性であることを特徴とする１．に記載の積層品。

１０．　前記官能基が－CH_2 －Ｏ－（ＣＯ）－NH_2であることを特徴とする４．に記載の積層品。

【００２４】

【実施例】

Haake 製Rheocord（登録商標）４０マイクロプロセッサが制御するトルク・レオメータによって制御および駆動されるローラ・タイプ・ロータを有する実験室用ツインロータ・ミキサ（Rheomix(登録商標) 3000、Haake Buechler）、または２８ｍｍツイン・スクリュー押出機（Werner & Pfleiderer)のいずれかでフルオロポリマー樹脂と添加物とを溶融コンパウンド化することによって、積層品中で試験のために組成物を調製した。ツインロータ・ミキサを使用する場合には、全ての成分をまとめて混合チャンバに充填する。温度およびロータ速度は、マイクロプロセッサ内の調整によって制御した。溶融ブレンド後にミキサから除去した生成物は比較的量が多く、成形に適した小さな部片に切断する、または場合によっては成形する前に粉砕して粉末にする。押出機システムを使用する場合には、全ての成分をプラスチック・バッグ（またはドラム）中で組み合わせ、押出機の供給ホッパに混合物を導入する前に、振とうおよび混練（またはドラム中でのタンブル・ブレンド）

によって事前にブレンドする。押出機システムはストランドを生じ、これを切断して性能試験用のサンプルを直接成形するために使用されるペレットにする。組成物中の各成分の量は、前述の成分を合成した総重量に基づく重量％で表される。

【００２５】

特に記述がない限り、以下の例では官能性モノマーを含むＴＦＥ／ＰＰＶＥ共重合体を使用して本発明を例示する。こうした官能基のあるフルオロポリマーは、一般にGresham およびVogelpohl （米国特許第３６３５９２６号）に開示の方法による、連鎖移動剤（１例ではクロロホルム）としてエタンを使用する水性分散重合によって調製した。ただし官能性モノマーは反応器への初期装入物に含まれ、緩衝剤は常に使用されるわけではない。利用した官能性モノマーを表１に定義する。官能基のあるフルオロポリマー固体は、機械的せん断凝析させ、濾過し、その後で乾燥させることによって生の分散液から分離した。官能基のあるフルオロポリマーの組成は、フーリエ変換赤外線分光によって決定した。

【００２６】

【表１】

官能性モノマーの識別

符号	識別または説明
EVE-OH	CF_2=CF-[$OCF_2CF(CF_3)$]-O-CF_2CF_2-CH_2-OH ９，９－ジヒドロ－９－ヒドロキシ－過フルオロ（３，６－ジオキサ－５－メチル－１－ノナン）
EVE-P	CF_2=CF-[$OCF_2CF(CF_3)$]-O-CF_2CF_2-CH_2-OP(O)$(OH)_2$ ９－ホスホン酸－９，９－ジヒドロ－過フルオロ（３，６－ジオキサ－５－メチル－１－ノナン）
EVE-COOH	CF_2=CF-[$OCF_2CF(CF_3)$]-O-CF_2CF_2-COOH ８－カルボキシル－過フルオロ（３，６－ジオキサ－５－メチル－１－オクテン）
EVE-カーバメート	CF_2=CF-[$OCF_2CF(CF_3)$]-O-CF_2CF_2-CH_2-O-(CO)-NH_2 ９－カーバメート－９，９－ジヒドロ－過フルオロ（３，６－ジオキサ－５－メチル－１－ノナン）
PDMOF	CF_2=CF-[$OCF_2CF(CF_3)$]-O-CF_2CF_2-SO_2F ８－フルオロスルホニル－過フルオロ（３，６－ジオキサ－５－メチル－１－オクテン）

特に記述がない限り、以下の例で調製した組成物は、供給された立方体型で使用される官能基のないＴＦＥ－ＰＰＶＥ共重合体（ＰＦＡ）を含む（Teflon（登録商標）ＰＦＡ　フルオロポリマー樹脂　グレード３４０、DuPont）。以下に記載する、アルミニウムに対して測定されたこの樹脂のみについての剥離強さは、１８５～３４５ｇ／ｃｍの範囲であった。

【００２７】

利用するＨＴＲＰ接着促進剤を表２に定義する。全てのＨＴＲＰは、グラニュールまたは微小に分割された粉末として得られ、そのように使用される。

【００２８】

【表２】

ＨＴＲＰ識別

符号	名称	識別または参照
ＰＥＥＫ	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙｴｰﾃﾙｹﾄﾝ	Victrex*grade 380,ICI Ltd
ＰＰＳ	ﾎﾟﾘﾌｪﾆﾚﾝｽﾙﾌｨﾄﾞ	Ryton*grade VI,Phillips Petroleum
ＰＥＳ	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙｽﾙﾎﾝ	Victrex*grade 3600P,ICI Ltd
ＰＥＫＫ	ﾎﾟﾘｴｰﾃﾙｹﾄﾝｹﾄﾝ	Gay 他による米国特許第4816556
ＰＡＩ	ﾎﾟﾘｱﾐﾄﾞｲﾐﾄﾞ	Torlon*grade 4203L,Amoco

特に記述がない限り、メルトフロー・レート（ＭＦＲ）は、米国特許第４３８０６１８号に記載されるように修正されたＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８の方法で３７２℃で測定される。このようなＭＦＲ測定では、ＭＦＲは、関係ＭＶ＝５３．１５／ＭＦＲで溶融粘度（ＭＶ）に関係し、ＭＦＲの単位はｇ／１０分、ＭＶの単位は１０３Ｐａ・ｓである。

【００２９】

特に記述がない限り、以下のように剥離強さ試験のためにサンプルを調製した。厚さ０．０６０インチ（１．５ｍｍ）、８インチ（２０．３ｃｍ）平方の鋼板を積層加工の基礎として使用した。６インチ（１５．２ｃｍ）平方の開口を有する厚さ０．０４０インチ（１．０ｍｍ）、８インチ平方のチェースをこの鋼板上に配置した。製造業者（A．J．Oster Co．）から入手した厚さ０．００５インチ（０．１３ｍｍ）、８インチ平方のアルミニウム・シートでこのチェースを覆い、厚さ０．００２インチ（０．０５ｍｍ）のポリイミド・フィルム（Kapton(登録商標) 、DuPont Co.）の２．５インチ（６．４ｃｍ）幅のストリップを、約０．５インチ（１．３ｃｍ）だけチェースの開口と重なるようにアルミニウムの１つの縁部に沿って位置決めする。次いで、約６５ｇの試験樹脂組成物をアルミニウム箔上のチェースの開口の輪郭内に配置する。この樹脂を別のアルミニウム・シートで覆い、次に別の鋼板で覆う。次いでこの構造を、使用するフルオロポリマーに適した温度および圧力でプラテン・プレス中で圧縮する。プレスから除去した後で、冷えるまで室温で積層品を重い鋼板の間に配置し、次いで１インチ（２．５ｃｍ）幅のストリップに切断する。

【００３０】

本明細書で報告する剥離強さの値は以下のように決定した。積層ストリップの層をポリイミド離型フィルムで分離し、 Instron（登録商標）引張りテスタのジョーで固定する。移動ジョーは１または２インチ／分（２．５または５．１ｃｍ／分）の速度で駆動されて層を剥離し、積層の自由端は引張り中にジョーのラインと１８０度の角度をなす。３０秒～１００秒の引張りの時間間隔の間のストリップを引き剥がす力の平均を記録し、ストリップの単位幅あたりの力として報告する。

【００３１】

実施例１～５および対照

これらの実施例は、いくつかのタイプのＨＴＲＰを含むフルオロポリマー組成物に基づく積層品について本発明を説明するものである。官能基のあるフルオロポリマー中で利用した官能性モノマーはＥＶＥ－ＯＨ（表１）である。上記のように調製した、ＥＶＥ－ＯＨを含む３つの官能基のあるフルオロポリマーを利用する。Ｆｃｎ－ＦＰ－１は、３．１重量％のＰＰＶＥおよび７．３重量％のＥＶＥ－ＯＨを含み、高すぎて測定することができないＭＶを有する。Ｆｃｎ－ＦＰ－２は、３．６重量％のＰＰＶＥおよび３．１重量％のＥＶＥ－ＯＨを含み、６．８×１０３Ｐａ・ｓのＭＶを有する。Ｆｃｎ－ＦＰ－３は、４．５重量％のＰＰＶＥおよび１．６重量％のＥＶＥ－ＯＨを含み、３．３×１０３Ｐａ・ｓのＭＶを有する。表３に示す組成（重量％）は、表３にはそれぞれＥまたはＭで示す押出機またはツインロータ・ミキサのいずれかをコンパウンド装置として使用して調製した。各組成物について、アルミニウムに対する剥離強さを上記のように測定した。やはり表

３に与えたその結果は、官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰが両方とも積層品のフルオロポリマー組成物の成分中に存在する場合に、接着性が驚くほど高いことを示している。例えば、実施例２に示した剥離強さは、官能基のあるフルオロポリマーまたはＨＴＲＰの一方のみがフルオロポリマー組成物中に存在する場合の剥離強さの合計の３００％を超える。

【００３２】

【表３】

実施例１～５の組成物および結果ならびに対照

実施例／対照	A	B	1	C	D	2	E	3	F	4	G	H	5
組成（重量％）													
Fcn-FP-1	10	--	10	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fcn-FP-2	--	--	--	10	--	10	--	10	--	10	--	--	--
Fcn-FP-3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10	--	10
PPS	--	3	3	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
PES	--	--	--	--	3	3	--	--	--	--	--	--	--
PEKK	--	--	--	--	--	--	3	3	--	--	--	--	--
PEEK	--	--	--	--	--	--	--	--	3	3	--	--	3
PAI	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	3	--
PFA	90	97	87	90	97	87	97	87	97	87	90	97	87
装置	M	M	E	E	E	E	E	E	E	E	E	M	M
特性													
MV (10^3 Pa·s)	6.8	4.1	4.6	3.9	4.3	3.8	3.7	4.1	3.8*	3.9	3.6	4.4	10.1
剥離強さ（g／cm）	0	138	2056	135	433	1780	468	1504	386*	2104	0	703	1198

＊２つ調製した組成物Ｆの平均

【００３３】

実施例６～９および対照

これらの例は、様々な比率の官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰについて本発明を例示するものである。官能基のあるフルオロポリマーは、Ｆｃｎ－ＦＰ－３（実施例１～５）である。組成および結果を表４に示す。ツインローター・ミキサで調製した対照Ｊを除いて、全ての組成物を押出機で調製した。表４のデータが示すとおり、官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む全ての組成物は接着性が高い。

【００３４】

【表４】

実施例６～９の組成および結果

実施例／対照	I	J	K	6	7	8	9
組成（重量%）							
Fcn-FP-3	2.5	10.0	---	2.5	2.5	10.0	20.0
PEEK	---	---	2.0	0.5	4.0	2.0	4.0
PFA	97.5	90.0	98.0	97.0	93.5	88.0	76.0
特性							
MV (10^3 Pa·s)	3.5	4.6	3.9	3.8	3.8	4.2	4.1
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	264	217	290	1532	1998	2121	2840

【００３５】

実施例１０～１１および対照

これらの実施例は、様々な官能性モノマー（ＥＶＥ－ＣＯＯＨ）を含む官能基のあるフルオロポリマーについて本発明を例示するものである。官能基のあるフルオロポリマー（Ｆｃｎ－ＦＰ－４）は、４．５重量%のＰＰＶＥおよび１．０重量%のＥＶＥ－ＣＯＯＨを含み、０．２×10^3 Ｐａ・ｓのＭＶを有する。組成および結果を表５に示す。このデータが示すとおり、官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む組成物では接着性が高い。

【００３６】

【表５】

実施例１０～１１の組成および結果

実施例／対照	L	M	N	O	10	11
組成（重量%）						
Fcn-FP-4	20	25	---	---	20	25
PEEK	---	---	3	5	3	5
PFA	80	75	97	95	77	70
装置	E	M	E	M	E	M
特性						
MV (10^3 Pa·s)	2.9	2.4	3.9	4.3	2.9	2.7
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	562	220	507	620	908	1380

【００３７】

モノマー調製１

CF_2＝ＣＦＯ－CF_2 ＣＦ（CF_3）Ｏ－CF_2 CF_2 －CH_2 －ＯＰ（Ｏ）－Cl_2

事前に乾燥させたフラスコにＥＶＥ－ＯＨ（２５７ｇ、０．６５２モル）、塩化ホスホリル（５００ｇ、３．２５７モル）、および無水塩化カルシウム（３．６ｇ、０．０３２４モル）を充填する。この反応混合物を、６～８時間またはＥＶＥ－ＯＨの出発材料が消費されるまで、１１０℃で加熱する。過剰な塩化ホスホリルは常圧での蒸留によって回収した。次いで残留液体を減圧蒸留し、９－ホスホノクロライド－９，９－ジヒドロ－過フルオロ（３，６－ジオキサ－５－メチル－１－ノナン）（ＥＶＥ－Ｐ－クロライド、上記式）生成物が、５ｍｍＨｇで８５℃～９０℃の沸点（または２ｍｍＨｇで６７～７２℃）を

有する無色透明の液体として得られる。収量：２００ｇ（６０％）
モノマー調製２
$CF_2=CFO-CF_2CF(CF_3)O-CF_2CF_2-CH_2-OP(O)-(OH)_2$
丸底フラスコに７００ｇ（１．３７モル）のＥＶＥ－Ｐ－クロライドを充填し、水（４９．４ｇ、２．７５モル）をゆっくりと追加する。全ての水を追加した後で、この反応混合物を、室温で一晩勢いよく攪拌し、次いで６０℃で高真空下に配置して残留水を除去し、９－ホスホノ－９，９－ジヒドロ－過フルオロ（３，６－ジオキサ－５－メチル－１－ノナン）（ＥＶＥ－Ｐ、上記式）生成物が、透明な粘性液体として得られる（６４０ｇ、収率９８．６％）。

【００３８】
実施例１２
この実施例は、様々な官能性モノマー（ＥＶＥ－Ｐ）を含む官能基のあるフルオロポリマーについて本発明を例示するものである。官能基のあるフルオロポリマー（Ｆｃｎ－ＦＰ－５）は、４．１重量％のＰＰＶＥおよび０．８重量％のＥＶＥ－Ｐを含み、０．７×１０^3 Ｐａ・ｓのＭＶを有する。全ての組成物はツインロータ・ミキサで調製した。組成および結果を表６に示す。このデータが示すとおり、官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む組成物では接着性が高い。

【００３９】
【表６】

実施例１２の組成および結果

実施例／対照	P	Q	12
組成（重量%）			
Fcn-FP-5	10	---	10
PEEK	---	3	3
PFA	90	97	87
特性			
MV (10^3 Pa·s)	3.4	2.8	3.5
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	0	211	1086

【００４０】
実施例１３～１４および対照
これらの実施例は、ＰＦＡ以外の官能基のないフルオロポリマーを含む積層品について本発明を例示するものである。官能基のないフルオロポリマーは、ＡＳＴＭ　Ｄ－２１１６　Type　Ｉを満たすＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体（ＦＥＰ）（Teflon（登録商標）ＦＥＰ　フルオロポリマー樹脂　グレード１００、DuPont）、および過フルオロブチルエチレンで変性したＴＦＥ／エチレン共重合体（ＥＴＦＥ）（Tefzel（登録商標）ＥＴＦＥフルオロポリマー　グレード２００、DuPont）である。官能基のあるフルオロポリマーはＦｃｎ－ＦＰ－２（実施例１～５）、または４．３重量％のＰＰＶＥおよび１．６重量％のＥＶＥ－ＯＨを含み、０．７×１０３Ｐａ・ｓのＭＶを有するＦｃｎ－ＦＰ－６である。ＨＴＲＰはＰＰＳまたはＰＥＥＫである。全ての組成物はツインロータ・ミキサで調製した。組成および結果を表７に示す。実施例１４ならびに対照ＴおよびＵのＭＶは、上記と同様の方法で決定したが、２９０℃で３６．０（５３．１５ではない）を換算係数として使用した。このデータが示すとおり、官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む組成物では接着性が高く、本発明の組成物では様々なフルオロポリマーを使用することができること、および官能基のあるフルオロポリマーが官能基のないフルオロポリマーと同じタイプである必要がないことを示している。

【００４１】
【表７】

実施例１３～１４の組成および結果

実施例／対照	R	S	13	T	U	14
組成（重量%）						
Fcn-FP-2	10	---	10	---	---	---
Fcn-FP-6	---	---	---	10	---	10
PPS	---	3	3	---	---	---
PEEK	---	---	---	---	3	3
FEP	90	97	87	---	---	---
ETFE	---	---	---	90	97	87
特性						
MV (10^3 Pa·s)	7.2	6.8	6.2	4.6	5.1	2.5
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	122	56	1720	411	1300	1698

【００４２】

実施例１５および対照

この例は、純度を向上させ、熱安定性を改善するように化学的に変性された官能基のないフルオロポリマーを含む（ＰＦＡ－１）（Teflon（登録商標）ＰＦＡフルオロポリマー樹脂　グレード４４０ＨＰ、DuPont）積層品について、本発明を例示するものである。官能基のあるフルオロポリマー（Ｆｃｎ－ＦＰ－７）は３．５重量%のＰＰＶＥおよび６．２重量%のＥＶＥ－ＯＨを含み、２８×１０^3 Ｐａ・ｓのＭＶを有する。組成物は押出機で調製した。組成および結果を表８に示す。このデータが示すとおり、官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む組成物では接着性が高い。

【００４３】

【表８】

実施例１５の組成および結果

実施例／対照	V	W	15
組成（重量%） t%):			
Fcn-FP-7	---	10.3	10.1
PEEK	---	---	1.7
PFA-1	100.0	89.7	88.2
装置	---	E	E
特性			
MV (10^3 Pa·s)	---	4.1	4.2
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	0	0	1977

【００４４】

実施例１６および対照

この実施例は、黒鉛を含む官能基のあるフルオロポリマー組成物について本発明を例示するものである。官能基のあるフルオロポリマー（Ｆｃｎ－ＦＰ－８）は、３．７重量%のＰＰＶＥおよび６．５重量%のＥＶＥ－ＯＨを含み、１．３×１０^3 Ｐａ・ｓのＭＶを有する。この実施例の官能基のないフルオロポリマー（ＰＦＡ－２）は、供給された立方体型で使用される異なるＴＦＥ／ＰＰＶＥ共重合体である（Teflon（登録商標）ＰＦＡ　フルオロポリマー樹脂　グレード３４５、DuPont）。全ての組成物はツインローター・ミキサで調製した。組成および結果を表９に示す。官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む組成物では剥離強さが高く、不活性充填剤を含むフルオロポリマー組成物から本発明の積層品を調製することができることを示している。

【００４５】

【表９】

実施例１６の組成および結果

実施例／対照	X	Y	Z	16
組成（重量%）				
Fcn-FP-8	---	16	---	16
PEEK	---	---	3	3
PFA-2	80	64	77	59
黒鉛	20	20	20	22
特性　es:				
MV (10^3 Pa·s)	29	195	31	52
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	143	180	196	1965

【００４６】

実施例１７～１８および対照

この例は、金属として、アルミニウムの代わりに厚さ０．００２インチ（０．０５１ｍｍ）のタイプ３２１のステンレス鋼箔（ＰＴＰ－５１２、Lyon Industries ）を使用する本発明を例示するものである。この箔は製造業者から入手した時点で清浄であり、入手したままで使用した。組成および結果を表１０に示す。Ｆｃｎ－ＦＰ－９は、１０．６重量％のＥＶＥ－ＯＨを含み、ＰＰＶＥを含まず、１．７×10^3 Ｐａ・ｓのＭＶを有するＴＦＥ共重合体である。すなわち、官能性モノマーの濃度は、官能基のないコモノマーをＦｃｎ－ＦＰ－９から除去することができる程度に十分に高い。このデータが示すとおり、官能性モノマーの濃度が比較的高い官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む組成物では接着性が高い。

【００４７】

【表１０】

実施例１７～１８の組成および結果

実施例／対照	AA	BB	17	CC	DD	18
組成（重量%）						
Fcn-FP-7	10	---	10	---	---	---
Fcn-FP-9	---	---	---	10	---	10
PEEK	---	2	2	---	4	4
PFA	---	---	---	90	96	86
PFA-1	90	97	88	---	---	---
装置	E	M	E	M	M	M
特性						
MV (10^3 Pa·s)	4.1	---	4.2	3.1	---	8.1
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	124	90	1092	322	375	1787

【００４８】

実施例１９および対照

この例は、金属として、アルミニウムの代わりに厚さ０．００３インチ（０．０７６ｍｍ）の軟鋼箔を使用する本発明を例示するものである。この箔はLyon Industries から入手した低炭素シムストック（ＱＱ－Ｓ－６９８）である。使用時に、受領時の箔の表面上の潤滑油または保護油を除去した。全ての組成物はツインローター・ミキサで調製した。組成および結果を表１１に示す。官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む組成物では接着性が高い。

【００４９】

【表１１】

実施例１９の組成および結果

実施例／対照	EE	FF	19
組成（重量%）			
Fcn-FP-9	10	---	10
PEEK	---	3	3
PFA	90	97	87
特性			
MV (10^3 Pa·s)	3.1	---	8.1
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	45	241	1690

【００５０】

実施例２０～２１および対照

これらの実施例は、様々な官能性モノマー（ＥＶＥ－カーバメートおよびＰＤＭＯＦ）を含み、ＰＰＶＥの代わりにＰＥＶＥを含む、官能基のあるフルオロポリマーについて本発明を例示するものである。官能基のあるフルオロポリマーＦｃｎ－ＦＰ－１０は、６．７重量%のＰＥＶＥおよび１．１重量%のＥＶＥ－カーバメートを含み、１．６×10^3 Ｐａ・ｓのＭＶを有する。官能基のあるフルオロポリマーＦｃｎ－ＦＰ－１１は、１４．９重量%のＰＥＶＥおよび２．０重量%のＰＤＭＯＦを含み、０．１×10^3 Ｐａ・ｓのＭＶを有する。全ての組成物はツインローラ・ミキサで調製した。組成および結果を表１２に示す。このデータが示すとおり、官能基のあるフルオロポリマーおよびＨＴＲＰを両方とも含む組成物では接着性が高い。

【００５１】

【表１２】

実施例２０～２１の組成および結果

実施例／対照 I	GG	HH	20	II	JJ	21
組成（重量%）						
Fcn-FP-10	2.5	---	2.5	---	---	---
Fcn-FP-11	---	---	---	2.5	---	2.5
PEEK	---	4.0	4.0	---	4.0	4.0
PFA	97.5	96.0	93.5	97.5	96.0	93.5
特性						
MV (10^3 Pa·s)	4.2	4.3	3.5	4.0	4.3	3.6
剥離強さ（ｇ／ｃｍ）	268	518	2514	13	518	1070

フロントページの続き

(72)発明者　ロバート　ジョーゼフ　コローフ
アメリカ合衆国　２６１０５　ウエスト　ヴァージニア州　ヴィエンナ　フォレスト　ドライブ　１７３４

審査官　山本　晋也

(56)参考文献　国際公開第９５／０３３７８２（WO，Ａ１）
特開昭５６－００４４３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１１８８０２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９５／０２９９５６（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B　1/00- 43/00
C08K　3/00- 13/08
C08L　1/00-101/14