(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0033261
(43) 공개일자 2011년03월30일

(51) Int. Cl.
B32B 27/28 (2006.01) *B32B 1/08* (2006.01)
F16L 11/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7002966(분할)
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년03월31일
심사청구일자 2011년03월02일
(62) 원출원 특허 10-2004-7016652
원출원일자(국제출원일자) 2003년03월31일
심사청구일자 2008년03월28일
(85) 번역문제출일자 2011년02월08일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/009964
(87) 국제공개번호 WO 2003/089232
국제공개일자 2003년10월30일
(30) 우선권주장
10/126,126 2002년04월18일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
후쿠시 타츠오
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
징 나이용
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
몰나 아틸라
미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427
(74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 불소중합체 물품

(57) 요 약

본 발명은, 실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제1 열가소성 중합체를 포함하는 제1층과 실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제2 열가소성 중합체를 포함하며 상기 제1층에 접착되어 있는 제2층을 포함(상기 제1 중합체 및 제2 중합체는 조성이 상이함)하는 물품에 관한 것이다. 본 발명은 또한 다층 물품 및 다층 물품을 제조하는 방법을 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제1 열가소성 중합체를 포함하는 제1층,

실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제2 열가소성 중합체를 포함하며, 상기 제1층에 결합되어 있는 제2층, 및

상기 제1층의 조성을 갖는 제1 물질 및 상기 제2층의 조성을 갖는 제2 물질을 포함하는, 제1층과 제2층 사이의 결합 계면

을 포함하는 불소중합체 물품으로서,

상기 제1 중합체 및 제2 중합체는 상이한 조성을 가지며, 여기서 각 조성은 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 비닐리덴 플루오라이드, 비닐 플루오라이드, 과불소화 알콕시 비닐 에테르, 과불소화 알킬 비닐 에테르, 비불소화 올레핀, pH가 비닐리덴 플루오라이드의 pH 이하인 수소-함유 단량체로부터 유도된 단위, 하기 화학식 I의 단위 및 이들의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 혼성중합 단위(interpolymerized unit)를 포함하는 것인 불소중합체 물품:

화학식 I

$$--CF(X)--CX_2--$$

상기 화학식에서, 각각의 X는 독립적으로 수소, 할로겐 원자 또는 불소화될 수 있는 C_1-C_8 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1층 및 제2층은 1 N/cm 이상의 층간 접착 레벨을 가지는 것인 불소중합체 물품.

청구항 3

제1항에 있어서,

(i) 상기 물품은 상기 제1층 또는 제2층에 결합되어 있고, 중합체를 포함하는 제3층을 더 포함하는 특성,

(ii) 상기 물품은 상기 제1층 또는 제2층에 결합되어 있고, 중합체를 포함하는 제3층을 더 포함하고, 제2층의 반대면상의 제1층에 또는 제3층에 결합되어 있고, 중합체를 포함하는 제4층을 더 포함하는 특성으로부터 선택되는 특성을 갖는 불소중합체 물품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항의 불소중합체 물품을 포함하고, 하기 (i)~(v)에서 선택되는 특성을 갖는 연료 호스:

(i) 연료 호스의 층은 전도성 물질을 더 포함하는 특성,

(ii) 연료 호스의 층은 전도성 물질을 더 포함하고, 연료 호스는 외층을 더 포함하는 특성,

(iii) 연료 호스의 층은 전도성 물질을 더 포함하고, 연료 호스는 외층을 더 포함하며, 외층은 외층 내부에 포함되거나 별개의 층으로서 보강 물질을 더 포함하는 특성,

(iv) 연료 호스의 층은 전도성 물질을 더 포함하고, 연료 호스는 외층을 더 포함하며, 외층은 외층 내부에 포함되거나 별개의 층으로서 보강 물질을 더 포함하고, 제1층은 외층에 결합되며, 연료 호스는 제2층에 결합되어 있는 부분적으로 불소화된 중합체를 포함하는 중간층을 더 포함하는 특성,

(v) 연료 호스의 한 층은 전도성 물질을 더 포함하고, 연료 호스는 외층을 더 포함하며, 외층은 외층 내부에 포함되거나 별개의 층으로서 보강 물질을 더 포함하고, 제1층은 외층에 결합되며, 연료 호스는 (a) 제2층에 결합되어 있는 부분적으로 불소화된 중합체를 포함하는 중간층을 더 포함하고, 연료 호스는 (b) 부분적으로 불소화된 탄성중합체 및 전도성 물질을 임의로 포함하며 중간층에 결합되어 있는 내층을 더 포함하는 특성.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 층상 시트, 예를 들어 연료 또는 화학약품 운반용 호스 등에 유용한 불소중합체-불소중합체 어셈블리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 불소중합체는 화학적 내성 및 저 연료 투과성과 같은 특성 때문에 사용된다. 연료 호스와 같은 자동차 부품은 증발성 배출물을 최소화하고 더 엄격해지는 환경 표준에 부합하기 위하여 점점 더 낮은 연료 투과성을 요한다. 이들 부품은 불소중합체를 필요로 한다. 불소중합체의 박층은 종종 탄성, 강도, 내구성 및 기타 소정 특성을 제공하는 다른 물질과 조합하여 복합물로 사용한다. 그러나, 불소중합체는 결합이 용이하지 않은 것으로 알려져 있다. 여러 가지 방법을 사용하여 불소중합체와 비불소중합체간 및 THV 및 FKM과 같은 두 불소중합체 간의 접착을 개선시켜왔다. 이들 방법은 THV와 폴리아미드와 같은 두 중합체 배합물을 사용하고 극성 작용성을 갖는 그래프트된 불소중합체 및 폴리아미드를 혼합시키고 연락층 및 접착제를 사용하여 한층 또는 양층의 표면을 처리하는 단계를 포함한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 발명의 개요

[0004] 간단하게는, 본 발명은 실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제1 열가소성 중합체를 포함하는 제1층 및 실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제2 열가소성 중합체를 포함하고 상기 제1층에 결합되어 있는 제2층(상기 제1 중합체 및 제2 중합체는 조성이 상이함)을 포함하는 물품을 제공한다.

[0005] 본 발명은 또한, 부분적으로 불소화된 중합체를 포함하는 제1층을 제공하는 단계, 부분적으로 불소화된 중합체를 포함하고 상기 제1층의 한면과 접촉하는 제2층을 제공하는 단계, 상기 층들을 결합시키기에 충분한 시간 동안 연화점 또는 융점 이상의 온도로 하나 이상의 층을 가열시키는 단계 및 임의로 제2층에 제1층을 압착시키는 단계를 포함하고, 상기 제1층 및 제2층 사이의 결합 계면은 제1층의 조성을 갖는 제1 물질 및 제2층의 조성을 갖는 제2 물질을 주성분으로 하는 층상 물품의 제조 방법을 제공한다.

[0006] 또다른 양상에서, 본 발명은 부분적으로 불소화된 열가소성 중합체를 포함하는 제1층을 압출하는 단계 및 부분적으로 불소화된 열가소성 중합체를 포함하는 제2층을 상기 제1층의 한면 상에서 압출하는 단계를 포함하는 층상 물품의 제조 방법으로서, 상기에서 제1층 및 제2층 사이의 결합 계면은 제1층의 조성을 갖는 제1 물질 및 제2층의 조성을 갖는 제2 물질을 주성분으로 하고, 상기 제1층 및 제2층 중 하나 이상의 층을 그 융점 또는 연화점 이상으로 하여 두 층을 결합시키는 것인 층상 물품의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 본 명세서에서, "불소화된 열가소성 물질"은 통상적으로 융점을 갖지 않는 불소화된 탄성중합체와 같은 무정질 물질과 구별되는 뚜렷한 융점을 가짐을 의미하며, "부분적으로 불소화된"이란 탄소 원자에 결합된 수소 원자 중 4분의 1 이상이 불소 원소로 치환된 것을 의미하며, "실질적으로 고체"란 대부분의 발포 구조에서 그러한 바와 같이 포함된 공극 또는 기체가 30 부피% 미만인 것을 의미한다.

[0008] 본 발명의 이점은 충분한 결합 강도를 얻기 위하여 접착제, 연락층, 중합체 그래프팅, 결합 등에 의존하지 않고 시트, 튜브, 호스 및 기타 성형 물품과 같이 결합하기가 용이하지 않다고 공지된 두 불소중합체 층을 갖는 다층 불소중합체 물품을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 특징 및 이점은 본 발명의 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명백해질 것이다. 상기의 본 발명 원리의 요약은 예시되는 각 구체예 또는 본 발명 개시 사항의 모든 실시를 개시하는 것으로 의도되지 않는다. 하기의 상세한 설명은 본원에 개시된 원칙을 사용하여 특정의 바람직한 구체예를 더 구체적으로 나타낸다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 테트라플루오로에틸렌-에틸렌(ETFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-에틸렌(HTE), 또는 미국 미네소타주 오우크데일 소재의 Dyneon LLC사에서 입수할 수 있는 THV 시리즈와 같은, 테트라플루오로에틸

렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP) 및 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유도된 공중합체와 같은 불소중합체의 층 및 상기 제1층에 사용된 불소중합체보다 융점이 낮은 THV와 같은 또다른 플루오로열가소성 층을 포함하는 다층 복합 구조를 제공한다. 이러한 저융점 불소계 열가소성 물질 및 ETFE, HTE 또는 고융점 THV와 같은 불소계 열가소성 물질간의 층간 접착은 양호 내지 우수이다. 유리하게는 이러한 구조를 탄화수소 중합체 커버 물질과 결합시켜 예를 들어 필름, 시트, 연료 호스, 충전재 넥, 튜브 등을 비롯한 여러 가지 유용한 물품을 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명은 결합이 용이하지 않다고 알려진 불소중합체 층을 갖는 다층 물품의 제조를 가능하게 한다. 또한, 본 발명은 임의의 공지된 접착제층, 연락층 또는 기타 결합계와 함께 사용할 수 있다.

[0011] 한 양상에서, 본 발명은 실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제1 열가소성 중합체를 포함하는 제1층과, 실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제2 열가소성 중합체를 포함하며 상기 제1층에 결합된 제2층(상기 제1 중합체 및 제2 중합체는 조성이 상이함)층을 포함하는 물품을 제공한다.

[0012] 본 발명 물품의 제1층 및 제2층은 실질적으로 고체인데, 발포 구조에서 발생하는 바와 같이 기체 또는 포함 공극이 층 부피의 30% 미만이다. 다른 구체예에서는 층 부피의 20% 미만, 10% 미만, 심지어 0%의 포함 공극 또는 기체를 포함한다.

[0013] 임의의 공지된 부분적으로 불소화된 열가소성 중합체를 본 발명에 사용할 수 있다. 예를 들어, 이들 중합체는 TFE, HFP, VDF, 과불소화 알킬 또는 알콕시 비닐 에테르(PAVE 또는 PAOVE) 및 불소화되지 않은 올레핀의 혼성중합 단위의 여러 가지 조합물을 포함한다. 이러한 부류의 물질에는 ETFE, HTE, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), TFE/P, 폴리에틸렌클로로트리플루오로에틸렌(ECTFE) 및 THV 물질로서 업계에 공지된 TFE/HFP/VDF의 공중합체가 포함된다.

[0014] 제1층 및/또는 제2층 중의 부분적으로 불소화된 중합체는 하기 화학식 I의 혼성중합 단위를 포함할 수 있다:

[0015] [화학식 I]

[0016] $-CF(X)-CX_2-$

[0017] 상기 화학식에서, 각 X는 독립적으로 수소, 할로겐 원자 또는 불소화될 수 있고 선형 또는 분지형일 수 있는 C_1-C_8 알킬기이다.

[0018] 여기에는 화학식 I의 상이한 혼성중합 단위를 둘 이상 갖는 공중합체 뿐만 아니라 단독중합체도 포함된다.

[0019] 한 구체예에서, 하나 이상의 불소중합체는 화학식 I로 표시되는 이의 혼성중합 단위를 35 중량% 이상 포함한다. 또다른 구체예에서, 하나 이상의 불소중합체는 화학식 I로 표시되는 이의 혼성중합 단위를 70 중량% 이상 포함한다. 또다른 구체예에서, 하나 이상의 불소중합체는 화학식 I로 표시되는 이의 혼성중합 단위를 80 중량% 이상 포함한다. 불소중합체는 다른 단량체로부터 유도된 혼성중합 단위를 여러 조합으로 더 포함할 수 있다.

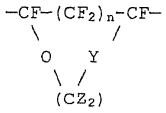
[0020] 한 양상에서, 하나 이상의 층은 비닐리덴 플루오라이드의 pH 또는 그 이하의 pH를 갖는 수소-함유 단량체의 혼성중합 단위를 포함한다.

[0021] VDF, HFP 및 TFE의 부분적으로 불소화된 중합체는 상 전달 촉매 존재하에 염기에 의하여 용이하게 탈히드로불소화된다고 알려져 있다. 이것은 VDF의 메틸렌기가 전자-유인기로 공지되어 있는 (혼성중합된 비닐리덴 플루오라이드 단량체로부터 얻어지는) 플루오로카본에 의해 둘러싸여 있어서 발생한다고 사료된다. 따라서, 메틸렌 단위의 수소는 더욱 산성이 되고, 염기에 취약하여 탈히드로불소화를 거치게 된다. 새로 형성되는 탄소-탄소 이중결합은 친핵 작용기를 갖는 유기 및 무기 기질에 결합할 수 있다. 이러한 점에서 VDF와 비슷한 본 발명 중합체에 유용한 단량체에는 $CFH=CF_2$, $CH_2=CHF$, $CH_2=CHR_f$, 퍼플루오로아릴 비닐 에테르, $CF_2=CHR_f$(여기서, R_f는 C_1-C_{10} 퍼플루오로알킬기임)가 포함된다. 부분적으로 불소화된 적당한 단량체의 구체적인 예로는 비닐 플루오라이드 및 VDF가 포함된다.

[0022] 한 양상에서, 제1층 및 제2층 중 더 낮은 pH를 갖는 층은 더 높은 pH를 갖는 층에 대하여 개선된 접착력으로 무기 기질 및 탄화수소 기질에 결합될 수 있다.

[0023] 부분적으로 불소화된 중합체는 또한 하기 화학식 II의 혼성중합 단위를 포함할 수 있다:

[0024] [화학식 II]

[0025] 

[0026] 상기 화학식에서, 각 Y는 독립적으로 결합, 산소 또는 CF_2이고, 각 Z는 독립적으로 F 또는 R_f(여기서, 각 R_f는 선형 또는 분지형일 수 있는 C_1-C_{10} 플루오로알킬기임)이며, n은 0~3이다.

[0027] 이러한 구체예에서, 부분적으로 불소화된 추가의 혼성중합 단위도 본 발명 불소중합체에 존재한다.

[0028] 부분적으로 불소화된 중합체는 또 하기 화학식 III의 과불소화된 비닐 에테르의 혼성중합 단위를 포함할 수 있다:

[0029] [화학식 III]

[0030] $CF_2=CFO(R_fO)_aR_f$

[0031] 상기 화학식에서, 각 R_f는 독립적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_6 퍼플루오알킬기이고, a는 0 또는 1~20의 정수이다.

[0032] 이들 과불소화된 알콕시 비닐 에테르 및 과불소화된 알킬 비닐 에테르는 본 발명의 불소중합체에서 추가의 부분적으로 불소화된 혼성중합 단위와 함께 사용된다.

[0033] 적당한 과불소화된 단량체의 구체적인 예에는 헥사플루오로프로필렌(HFP), 3-클로로펜타플루오로프로펜 및 과불소화된 비닐 에테르, 예를 들어, $CF_2=CFOCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 및 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$가 포함된다.

[0034] 본 발명의 또다른 양상에서, 제1층 및/또는 제2층 중의 부분적으로 불소화된 중합체는 테트라플루오로에틸렌 및 불소화되지 않은 올레핀, 예를 들어 에틸렌 및/또는 프로필렌, 임의로 헥사플루오로프로필렌 및 임의로 퍼플루오로 비닐 에테르, 예를 들어 퍼플루오로 알킬 비닐 에테르(PAVE) 또는 퍼플루오로 알콕시 비닐 에테르(PAOVE)로부터 유도되는 혼성중합 단위를 갖는 중합체를 포함한다. 본 발명의 또다른 양상에서, 제1층 및/또는 제2층 중의 부분적으로 불소화된 중합체는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 에틸렌과 임의로 PAOVE 또는 PAVE로부터 유도되는 혼성중합 단위를 갖는 중합체를 포함한다. 본 발명의 또다른 양상에서, 제1층 및/또는 제2층 중의 부분적으로 불소화된 중합체는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드와 임의로 퍼플루오로 알킬 또는 알콕시 비닐 에테르로부터 유도되는 혼성중합 단위를 갖는 중합체를 포함한다. 본 발명의 또다른 양상에서, 제1층 및/또는 제2층 중의 부분적으로 불소화된 중합체는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 비닐리덴 플루오라이드 및 임의로 퍼플루오로 비닐 에테르를 주성분으로 하는 혼성중합 단위를 갖는 중합체를 포함한다.

[0035] 본 발명의 또다른 양상에서, 제1층 및/또는 제2층 중 부분적으로 불소화된 중합체는 30 중량%(wt %) 미만의 VDF, 바람직하게는 VDF로부터 유도된 약 10~25 중량%의 혼성중합 단위를 갖는 중합체를 포함하고, 제2층 중의 부분적으로 불소화된 중합체는 VDF로부터 유도되는 100 중량% 이하의 혼성중합 단위(예를 들어 PVDF 단독중합체)를 갖는 중합체 또는 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 약 25~60 중량%의 혼성중합 단위를 갖는 VDF-함유 중합체를 포함한다. 이러한 카테고리의 중합체에는 상기한 바와 같은 불소화된 및/또는 과불소화된 혼성중합 단위와 더불어 C_1-C_5의 불소화되지 않은 올레핀의 혼성중합 단위를 갖는 것들, ETFE, HTE, TFE/P와 같은 중합체 및 이들의 조합물이 포함된다.

[0036] 본 발명의 여러 다층 물품은 제3층 및/또는 제4층을 포함하는데, 이러한 추가의 층(들)은 상기한 바와 같은 부분적으로 불소화된 중합체, 불소화되지 않은 중합체 및 이들의 조합물에서 선택되는 중합체를 포함한다. 이러한 제3층 및 제4층은 서로 결합하거나 본 발명의 코어 2층 물품의 반대면에 결합될 수 있다. 어떤 구체예에서는 5 또는 심지어 그 이상의 층이 유용하다.

[0037] 불소화되지 않은 중합체에는 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리케톤, 폴리우레아, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 아크릴로니트릴 부타디엔, 부타디엔 고무, 염소화된 및 클로로-설폰화된 폴리에틸렌, 클로로프렌, EPM, EPDM, PE-EPDM, PP-EPDM, EVOH, 에

피클로리히드린, 이소부틸렌 이소프렌, 이소프렌, 폴리설파이드, 실리콘, NBR/PVC, 스티렌 부타디엔, 비닐 아세테이트 에틸렌 및 이들의 조합물이 포함된다. 접착을 개선시키기 위하여 업계에 공지된 연락층, 접착제, 표면처리제, 탈히드로불소화제 등을 사용하여 본 발명의 층상 물품에 이러한 불소화되지 않은 중합체를 결합시키는 것을 도울 수 있다.

[0038] 보강 물질도 본 발명에 사용될 수 있다. 이러한 물질은 임의로 본 발명의 다층 구체예에서 한 층에 포함되거나 별개의 층으로서 사용될 수 있다. 이들에는 예를 들어 와이어 또는 유리섬유 합사가 포함된다.

[0039] 본 발명 다층 물품에서 하나의 층은 산화방지제, 전도 물질, 카본블랙, 그래파이트, 충전재, 윤활제, 안료, 가소제, 가공 조제, 안정화제 등(이들 물질의 조합물 포함)과 같은 공지된 보조 물질을 포함할 수 있다. 본 발명 물품의 제1층 및 제2층의 조성물을 주성분으로 하는 결합 계면이 포함된 어떤 구체예에서, 이들 보조 물질은 두 층간의 결합 특성을 물질적으로 개선시키지 못한다.

[0040] 본 발명 물품은 또한 상기 제1층 및 제2층 간에 결합 계면을 포함할 수 있다. 이러한 결합 계면은 상기 제1층의 조성을 갖는 제1 물질 및 상기 제2층의 조성을 갖는 제2 물질을 주성분으로 한다. 즉, 이러한 구체예는 에칭, 코로나 방전, 접착 촉진제, 또는 하나 이상의 화학종을 첨가하거나 하나 이상의 플루오르 또는 기타 원자를 제거하거나 층의 조성을 개질하는 다른 표면 처리제를 배제한다. 유사하게, 본 발명의 이러한 구체예의 물품 중 제1층 및 제2층은 불소중합체와 또다른 물질, 예를들어 연락층 및/또는 접착제 또는 하나 또는 양 층의 물질에 부속된 반응기 간의 접착을 개선시키기 위하여 공지된 다른 여러 원소를 포함하지 않는다.

[0041] 본 발명 물품의 제1층 및/또는 제2층의 층간 접착력은 약 1 N/cm 이상, 바람직하게는 약 2 N/cm 이상, 더 바람직하게는 약 5 N/cm 이상이다. 본 발명의 어떤 구체예에서는, 층간 접착력이 약 15 N/cm 이상 또는 심지어 약 30 또는 40 N/cm 이상이다. 이러한 층간 접착력 레벨은 하기에 개시되는 ASTM D 1876의 박리 테스트에 의하여 측정된다.

[0042] 또다른 양상에서 본 발명은 상기한 바와 같은 다층 물품을 포함하는 연료 호스를 제공한다. 또한, 외층은 제1층 또는 제2층 중 어느 것에 결합할 수 있다. 또한, 부분적으로 불소화된 중합체를 포함하는 중간층은 제2층에 결합될 수 있고, 임의로 이러한 중간층은 중간층에 결합될 수 있다. 내층은 부분적으로 불소화된 탄성중합체를 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 다층 불소중합체를 특징으로 하는 다층 물품을 제조하는 한 방법은 상기한 불소중합체를 포함하는 제1층을 제공하는 단계, 상기한 불소중합체를 포함하고 상기 제1층에 결합된 제2층을 제공하는 단계, 하나 이상의 층 및 층간 계면을 이들 층 중 적어도 하나의 연화점 또는 융점 이상의 온도로 가열하는 단계를 포함한다. 일반적으로, 본 발명의 배합물에 사용되는 모든 성분들의 최고 융점 또는 연화점은 다층 물품을 제조하기 위한 바람직한 최소 온도를 결정한다. 예를 들어, 불소계 열가소성 물질을 한 층에 사용할 경우, 이러한 층은 과불소계 열가소성 물질의 융점 또는 그 이상으로 가열시키는 것이 바람직하고, 불소탄성중합체를 한 층에 사용할 경우, 이러한 층은 불소탄성중합체의 연화점 또는 용융 가공 범위 또는 그 이상으로 가열하는 것이 바람직하다. 또한, 닙 또는 압반 또는 기타 공지된 수단을 통하여 층들을 함께 압착하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 시간, 온도 및/또는 압력을 증가시키는 것으로 층간 접착력을 개선시킬 수 있다. 일상적인 실험을 통하여 임의의 두 층을 결합시키는 조건을 최적화할 수 있다.

[0044] 본 발명의 불소중합체를 특징으로 하는 다층 물품을 제조하는 또다른 방법은 다이를 통하여 2 이상의 층을 동시 압출시켜 물품을 형성하는 것을 포함한다. 이러한 동시압출 방법은 예를 들어 시트, 튜브, 용기 등의 제조에 유용하다.

[0045] 본 발명의 불소중합체를 특징으로 하는 다층 물품을 제조하는 또다른 방법은 2 이상의 층을 다이를 통하여 압출시켜 튜브를 형성하는 것을 포함한다. 제2 압출기는 튜브의 표면에 또다른 용융된 불소중합체 층을 피복하기 위한 크로스헤드 다이를 제공한다. 비슷한 방법으로 추가층을 첨가할 수 있다. 압출 조작 후, 예를 들어 냉각조에 함침시킴으로써 다층 물품을 냉각시킬 수 있다. 이 방법을 사용하여 본 발명의 다층 시트를 형성할 수 있을 뿐만 아니라 업계에 공지된 압출 다이 형태를 사용함으로써 다른 형태를 형성할 수 있다.

[0046] 본 발명 물품의 한 층은 본 발명의 물품의 다른 층과 VF 또는 VDF 레벨이 상이하다. 어떤 구체예에서, 이러한 단량체 레벨의 차이는 약 5 중량% 이상, 바람직하게는 약 10 중량% 이상, 20 중량%, 또는 훨씬 더 크다. 불소중합체가 갖는 VF 또는 VDF 레벨이 낮거나 또는 없을 경우, 중합체의 나머지는 TFE 및 불소화되지 않은 올레핀으로 구성되는 것이 바람직하다. 이 경우, 다른 층의 불소중합체는 약 5~20 중량%를 가진다.

[0047] 본 발명에 따라 제조된 다층 물품은 시트, 필름, 용기, 호스, 튜브 등을 비롯한 광범위한 형태로 제공될 수 있

다. 이러한 물품은 화학적 내성 및/또는 차단 특성이 요구될 경우 특히 유용하다. 이러한 물품의 구체적인 사용 예에는 반사 물질, 페인트 대체막, 항력 감소 필름, 연료 라인 및 충전재 넥 호스, 연료 탱크, 배기 호스 등에서의 사용이 포함된다. 이 물품은 또한 화학적 취급 및 가공 용도에서 그리고 와이어 및 케이블 피막으로서도 유용하다.

[0048] 본 발명의 목적 및 이점은 하기 실시예에 의하여 더 예시되나, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 상세 사상이 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

발명의 효과

[0049] 본 발명은, 실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제1 열가소성 중합체를 포함하는 제1층과 실질적으로 고체이고 부분적으로 불소화된 제2 열가소성 중합체를 포함하며 상기 제1층에 접착되어 있는 제2층을 포함(상기 제1 중합체 및 제2 중합체는 조성이 상이함)하는 물품에 관한 것이다. 본 발명은 또한 다층 물품 및 다층 물품을 제조하는 방법을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] **물질**

[0051] A, 42.0 TFE, 20.0 HFP 및 38.0 VDF(중량%)의 공중합체, Tm 125℃

[0052] B, 60.0 TFE, 18.0 HFP 및 22.0 VDF(중량%)의 공중합체, Tm 165℃

[0053] C, TFE, HFP 및 에틸렌의 공중합체, 미국 미네소타주 오우크데일 소재 Dyneon LLC사로부터 Dyneon(등록상표) HTE-1500으로서 입수

[0054] D, 91.0 TFE and 9.0 프로필렌(중량%)의 공중합체

[0055] E, 73.0 TFE, 11.5 HFP, 11.5 VDF 및 4.0 PPVE(중량%)의 공중합체, Tm 222℃, MFI 4.8

[0056] F, Solef(등록상표) PVDF 1010, VDF의 단독중합체, 프랑스 파리 솔베이사로부터 입수

[0057] G, TFE 및 에틸렌의 공중합체, Daikin사로부터 ETFE-EP610으로서 입수

[0058] H, 59.9 TFE, 21.5 HFP 및 18.6 VDF(중량%)의 공중합체, Tm 185℃

[0059] **테스트 물질**

[0060] **열적 라미네이팅**

[0061] T-박리 테스트를 통한 층간 접착 테스트를 용이하게 하기 위하여, 두께 0.05 mm의 폴리이미드 필름(미국 텍사스주 파사데나 소재의 Kaneka High-Tech Materials, Inc.사로부터 Apical로서 입수)의 시트를 고온 프레스 전에 하기하는 두 필름 사이의 한 짧은 가장자리를 따라 약 0.25 인치(6.4 mm) 삽입하였다. 초기 샘플에서는 PTFE-피복된 섬유 시트가 사용되었는데, 이것은 본 발명 필름에 접착하였다. 일부 경우, 필름 사이에서 양호한 표면 접촉을 유지하기 위하여 약간의 힘이 필요하였다. 폴리이미드 시트는 각 물질로부터 박리되어 라미네이트 탭을 제조하는데만 사용하였다(이러한 탭은 차후 테스트 장치의 조에 삽입되었다).

[0062] 약 30 kPa의 압력을 사용하여 층을 결합하기 위하여 250~300℃ 압력하에 2~3분간 Wabash Hydraulic 프레스의 플라텐 사이에서 두층을 가열한 다음 즉시 저온 프레스로 이동시켰다. "저온 프레싱"에 의하여 실온으로 냉각후, 얻어진 샘플에 대하여 T-박리 측정을 하였다. 결과는 표 1에 나타낸다.

[0063] **박리 접착**

[0064] 층간 박리력을 ASTM D 1876 (T-박리 테스트)에 따라 측정하였다. T-박리 테스트를 통한 층간 접착 테스트를 용이하게 하기 위하여, 두께 0.05 mm의 폴리이미드 필름(미국 텍사스주 파사데나 소재 Kaneka High-Tech Materials, Inc.사로부터 Apical로 입수)의 시트를 압착 전에 라미네이트 샘플의 한 가장자리를 따라 필름 사이로 약 2.54 cm 삽입하였다. 각 물질로부터 폴리이미드 시트를 박리하여 생성되는 라미네이트의 탭(이것은 이후 테스트 장치의 조에 삽입됨)을 제조하는 데만 사용하였다. 샘플을 너비 25.4 mm, 길이 약 2~2.5 in.(5~6.3 cm)의 스트립으로 잘랐다.

[0065] Sintech Tester 20(미국 미네소타주 에덴 프레리 소재의 MTS Systems Corporation사에서 입수)이 장치된 크로스헤드 속도 4 in/분/(100 mm/분)의 Model 1125 테스터(미국 매사추세츠주 캔톤 소재 Instron Corp.사에서 입

수)를 테스트 장치로 사용하였다. 하기 표에 보고된 박리 강도 값은 2 이상의 샘플의 평균이었다.

[0066] 실시예

[0067] 표 1에 나타낸 물질의 중합체 필름을 표 1에 나타낸 바와 같은 온도 및 시간의 프레스 조건을 사용하여 상기 열적 라미네이팅 부분에 개시한 바와 같이 라미네이팅하였다.

표 1

접착 결과

실시예	온도 (C)	시간 (분)	층 1	층 2	박리(lb/in)	박리(N/cm)
1	300	2	G	B	8.0	14.1
2	300	2	G	A	13.0	22.9
3	300	2	G	E	0.7	1.2
4	300	2	G	F	0.2	0.4
5	300	2	G	C	>25	> 44.0
6	250	3	G	C	>20	> 35.2
7	250	3	G	B	2.5	4.4
8	250	3	G	A	3.0	5.3
9	300	2	E	H	10.0	17.6
10	300	2	E	B	12.0	21.1
11	300	2	E	A	15.0	26.4
12	250	2	E	H	2.0	3.5
13	250	2	E	A	1.5	2.6
14	250	2	H	B	16.0	28.2
15	250	2	H	A	15.0	26.4
16	250	2	B	A	24.0	42.2
17	250	3	C	E	1.2	2.1
18	250	3	C	B	25.0	44.0
19	250	3	C	A	>25	> 44.0
20	250	3	C	F	0.2	0.4
21	300	3	C	E	1.2	2.1
22	300	2	C	B	25.0	44.0
23	300	2	C	A	18.0	31.7
24	177	3	D	B	8.8	15.5

[0068]

[0069] 본 발명의 원칙 및 범위에서 일탈하지 않는 한 본 발명의 여러 가지 개질 및 변형은 당업자에 명백할 것이고 상기한 예시적 구체예에 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 할 것이다. 본원에 인용된 모든 공개 및 특허는 각 개별적 공개 또는 특허가 구체적 및 개별적으로 제시될 경우와 동일한 범위이다.