

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-180531

(P2012-180531A)

(43) 公開日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 14/26 (2006.01)	C O 8 F 14/26	4 J O O 2
C O 8 L 27/18 (2006.01)	C O 8 L 27/18	4 J 1 O O

審査請求 有 請求項の数 11 O L 外国語出願 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2012-135563 (P2012-135563)	(71) 出願人	501052409
(22) 出願日	平成24年6月15日 (2012.6.15)		オムリドン テクノロジーズ エルエルシー
(62) 分割の表示	特願2000-563702 (P2000-563702) の分割		アメリカ合衆国、カリフォルニア、ロスアルトス、ルナダ コート 343
原出願日	平成11年8月6日 (1999.8.6)	(74) 代理人	100066692
(31) 優先権主張番号	60/095,583		弁理士 浅村 皓
(32) 優先日	平成10年8月6日 (1998.8.6)	(74) 代理人	100072040
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘
		(74) 代理人	100088926
			弁理士 長沼 暉夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融加工性ポリ (テトラフルオロエチレン)

(57) 【要約】

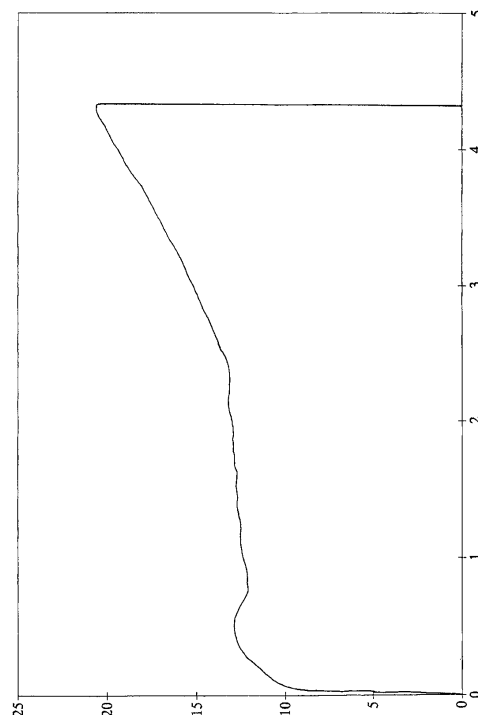
【課題】

溶融加工性テトラフルオロエチレンポリマー、又は2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性ブレンドを含む組成物の提供。

【解決手段】

溶融加工性テトラフルオロエチレンポリマー、又は2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性ブレンドを含む組成物であって、該ポリマー又は該2種類以上のポリマーのブレンドは10%より大きい破断点伸びを有し、該ポリマー又は該2種類以上のポリマーのブレンドの少なくとも1種類のポリマーは、テトラフルオロエチレンモノマー単位とは異なる少なくとも1種類以上のフルオロ-モノマー単位を少量含み、該ポリマー中の又は該2種類以上のポリマーのブレンドの少なくとも1種類のポリマー中の、該少なくとも1種類以上のフルオロ-モノマー単位の量が3モル%未満である、上記組成物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピーク融解温度が少なくとも 320 であり、良好な機械特性を有する、熔融加工性フルオロポリマー。

【請求項 2】

フルオロポリマーの破断点伸びが 10 % より大きい、請求項 1 に記載のフルオロポリマー。

【請求項 3】

上記のフルオロポリマーのメルトフローインデックスが 0.2 g / 10 分より大きく 2.5 g / 10 分未満である、請求項 1 または 2 に記載のフルオロポリマー。

10

【請求項 4】

上記のフルオロポリマーがテトラフルオロエチレンである、請求項 1 - 3 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

【請求項 5】

フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンモノマー単位とは異なる少なくとも 1 種類以上のフルオロ - モノマー単位を少量含んでなる、請求項 1 - 4 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

【請求項 6】

上記のフルオロポリマーが、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）、および / またはペルフルオロ - （2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール）から誘導される少なくとも 1 種類以上のフルオロ - モノマー単位を含んでなる、請求項 1 - 5 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

20

【請求項 7】

上記のフルオロポリマー中の少なくとも 1 種類以上のフルオロ - モノマー単位の量が 3 モル % 未満である、請求項 5 - 6 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

【請求項 8】

上記のフルオロポリマー中のペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）から誘導されるフルオロ - モノマー単位の量が 0.5 モル % 未満である、請求項 5 - 6 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

【請求項 9】

一旦融解した後のフルオロポリマーの結晶化度が 1 % - 60 % である、請求項 1 - 8 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

30

【請求項 10】

フルオロポリマーの 0.01 rad/s で測定した複素粘性率の絶対値が $1.5 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s} - 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、請求項 1 - 9 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

【請求項 11】

フルオロポリマーがボイドなしである、請求項 1 - 10 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

【請求項 12】

上記フルオロポリマーの厚みが 1 mm のフィルムがその結晶化温度以下の温度で十分透明であり、このフィルムを通して観察したイメージを容易に認識することができる、請求項 1 - 11 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

40

【請求項 13】

請求項 1 - 12 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマーを含んでなる連続的ポリマー相を含んでなる組成物。

【請求項 14】

組成物が、上記フルオロポリマーを少なくとも約 15 重量 % 含む連続相を含んでなる、請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

請求項 1 - 14 のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマーを含んでなる製品。

50

【請求項 16】

製品が、少なくとも部分的には上記フルオロポリマーの溶融加工によって形成される、請求項 15 に記載の製品。

【請求項 17】

上記製品がワイヤー、光学繊維、ケーブル、プリント回路板、半導体、自動車部品、屋外製品、食品、生物医学的中間体または生成物、複合材料、溶融紡糸したモノ-またはマルチ-フィラメント繊維、配向または未配向繊維、中空、多孔性または稠密成分、織布または不織布、フィルター、膜、フィルム、多層および/または多成分フィルム、バリアーフィルム、容器、バッグ、ボトル、棒材、ライナー、器、パイプ、ポンプ、弁、O-リング、伸縮継手、ガasket、熱交換器、射出成形品、透視製品、密封性包装材料、形材、および/または熱可塑性溶接部品である、請求項 15 または 16 に記載の製品。

10

【請求項 18】

上記フルオロポリマーが 2 つの部分相互に接着し、上記部分の少なくとも一つがテトラフルオロエチレンポリマーを含んでなる、請求項 15 - 17 のいずれか 1 項に記載の製品。

【請求項 19】

溶融加工性のテトラフルオロエチレンポリマー、または

2 種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物を含んでなる組成物であって、上記ポリマーまたは 2 種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とする、組成物。

20

【請求項 20】

上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物のピーク融解温度が少なくとも 320 である、請求項 19 に記載の組成物。

【請求項 21】

上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物のメルトフローインデックスが 0.2g / 10 分より大きく 2.5g / 10 分未満である、請求項 19 または 20 に記載の組成物。

【請求項 22】

上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物の破断点伸びが 10 % より大きい、請求項 19 - 21 のいずれか 1 項に記載の組成物。

30

【請求項 23】

上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物の少なくとも 1 つのポリマーが、テトラフルオロエチレンモノマー単位とは異なる少なくとも 1 種類以上のフルオロ-モノマー単位を少量含んでなる、請求項 19 - 22 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 24】

上記の少なくとも 1 種類以上のフルオロ-モノマー単位が、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびペルフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)から誘導される、請求項 23 に記載の組成物。

【請求項 25】

上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物の少なくとも 1 つのポリマーにおける上記の少なくとも 1 種類以上のフルオロモノマー単位の量が 3 モル % 未満である、請求項 23 または 24 に記載の組成物。

40

【請求項 26】

上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物の少なくとも 1 つのポリマーにおけるペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)から誘導されるフルオロ-モノマー単位の量が 0.5 モル % 未満である、請求項 23 - 25 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 27】

一旦融解した後の上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物の結晶化度が 1 % - 60 % である、請求項 19 - 26 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 28】

50

上記ポリマーまたは上記の２種類以上のポリマーの配合物のメルトフローインデックスが $0.25\text{ g}/10\text{分} - 2\text{ g}/10\text{分}$ である、請求項 19 - 27 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 29】

上記ポリマーまたは上記の２種類以上のポリマーの配合物の 0.01 rad/s で測定した複素粘性率の絶対値が $1.5 \times 10^7\text{ Pa}\cdot\text{s} - 10^9\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である、請求項 19 - 28 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 30】

組成物が、他のポリマー、充填剤、添加剤、薬剤、および／または着色料をも含んでなる、請求項 19 - 29 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10

【請求項 31】

組成物が、他のフッ素化ポリマーおよび／またはコポリマー、ポリオレフィンポリマーおよび／またはコポリマー、および／またはゴムおよび／または熱可塑性ゴム配合物をも含んでなる、請求項 19 - 30 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 32】

組成物がボイドなしである、請求項 19 - 31 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 33】

組成物の厚みが 1 mm のフィルムがその結晶化温度以下の温度で十分透明である、請求項 19 - 32 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 34】

請求項 19 - 33 のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物を形成することを含んでなる、溶融加工性組成物の製造法。

20

【請求項 35】

上記ポリマーまたは上記の２種類以上のポリマーの配合物の少なくとも１つが、少なくとも部分的にはテトラフルオロエチレンを重合することによって形成される、請求項 34 に記載の方法。

【請求項 36】

上記ポリマーまたは上記の２種類以上のポリマーの配合物の少なくとも１つが、少なくとも部分的にはテトラフルオロエチレンポリマーを分解することによって形成される、請求項 34 または 35 に記載の方法。

30

【請求項 37】

上記ポリマーまたは上記ポリマーの配合物が、少なくとも部分的には２種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーを配合することによって形成される、請求項 34 - 36 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 38】

ポリマー組成物が、少なくとも部分的にはメルトフローインデックスが $0.5\text{ g}/10\text{分}$ 未満である１種類以上のポリマーまたはポリマー混合物を配合することによって形成される、請求項 34 - 37 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 39】

溶融加工性組成物を成形して製品とする、請求項 34 - 38 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 40】

溶融加工性テトラフルオロエチレンポリマー、または

２種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物

を含んでなる組成物を溶融加工することを含んでなる製品の製造法であって、

上記ポリマーまたは上記の２種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とする、方法。

【請求項 41】

上記ポリマーまたは上記の２種類以上のポリマーの配合物の破断点伸びが 10% より大きい、請求項 40 に記載の方法。

50

【請求項 4 2】

上記ポリマー組成物のメルトフローインデックスが $0\text{ g} / 10\text{ 分}$ より大きくかつ $25\text{ g} / 10\text{ 分}$ 未満である、請求項 4 0 または 4 1 に記載の方法。

【請求項 4 3】

溶融加工性組成物の 0.01 rad/s で測定した複素粘性率が $4 \times 10^5\text{ Pa}\cdot\text{s} - 10^9\text{ Pa}\cdot\text{s}$ である、請求項 4 0 - 4 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 4】

一旦融解した後の溶融加工性組成物の結晶化度が $1\% - 60\%$ である、請求項 4 0 - 4 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 5】

溶融加工が、造粒、ペレット化、溶融配合、溶融ブレンディング、射出成形、溶融吹込成形、溶融圧縮成形、溶融押出、溶融注入成形、溶融紡糸、吹込成形、溶融コーティング、溶融接着、溶接、溶融回転、成形、浸漬吹込成形、溶融含浸、押出吹込成形、溶融ロールコーティング、型押、真空成形、溶融同時押出、発泡、カレンダーリング、および/または圧延を包含する、請求項 4 0 - 4 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 4 6】

請求項 1 9 - 3 3 のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて部品を少なくとも 1 個の別の部品に接着することを含んでなる、部品の接統法。

【請求項 4 7】

上記部品の少なくとも 1 個がフルオロポリマーを含んでなる、請求項 4 6 に記載の方法。

【請求項 4 8】

上記部品の少なくとも 1 個がテトラフルオロエチレンポリマーを含んでなる、請求項 4 6 または 4 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、溶融加工性のポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)、その組成物、それから成形される製品、およびそれらの製造法に関する。更に詳細には、本発明は、良好/適当な機械特性を保持したまま容易に溶融加工することができる特定の範囲のポリ(テトラフルオロエチレン)ポリマーに関する。更に、本発明は、溶融加工性の熱可塑性 PTFE 組成物から製造される生成物に関する。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)は、取り分けその耐薬品性、高温安定性、耐紫外線性、低摩擦係数、および低誘電率のために周知である。その結果、過酷な物理化学的環境および他の要求条件での多くの用途が見出されている。この重要なポリマーが加工し難いことも周知である。多くの教科書、研究文献、製品パンフレット、および特許明細書には、PTFE は加工し難いが、その結晶融解温度より高い温度では、大抵の熱可塑性ポリマーに普通に用いられる標準的溶融加工技術処理を行うことができる粘度の流動相を形成しないからである(最新フルオロポリマー(Modern Fluoropolymers), J. Scheirs 監修, Wiley (ニューヨーク), 1997; 最新材料百科辞典(The Encyclopedia of Advanced Materials), 第 2 巻, D. Bloor et al. 監修, Pergamon (オックスフォード), 1994; WO 94 / 02547 号明細書; WO 97 / 43102 号明細書)。標準的溶融加工技術に対するポリマーの適合性は、例えばその材料のメルトフローインデックスの測定によって評価することができる(ASTM D1238 - 88 参照)。溶融加工性ポリマーは、この広く用いられている方法によれば、少なくともゼロ以外の値のメルトフローインデックスを示し、これは標準的なポリマー溶融加工で見られるものに典型的でかつこれに匹敵する試験条件下で普通に見られる PTFE についての問題ではない。ポリマーの粘度が極

10

20

30

40

50

めて高く、 380 で $10^{10} - 10^{13} \text{Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあることが報告されていることは、取り分け $1,000,000 \text{g/mol}$ を十分上回りかつ多くの場合に $10,000,000 \text{g/mol}$ の次数であることが引用されているポリマーの超高分子量と関連していると考えられる。実際に、「機械強度と靱性を得るには、PTFEの分子量が $10^7 - 10^8 \text{g/mol}$ の範囲にあることが必要である...」と述べられている(最新フルオロポリマー(Modern Fluoropolymers), J. Scheirs監修, Wiley(ニューヨーク), 1997, p. 240)。この高粘度のため、通常のPTFEは、標準的溶融加工法とは類似していない手法により有用な形状および物体に加工される。PTFEの棒材、シート、膜、繊維、およびコーティングは、例えば圧縮した粉末のラム押出、予備成形および焼結の後、場合によっては機械加工またはスライシング、ペースト押出、高平衡圧加工(high isostatic pressure processing)、懸濁紡糸など、および直接プラズマ重合によって製造される。不運なことには、これらの方法は一般には通常の溶融加工より経済的ではなく、またこの独特なポリマーを用いて製造することができる物体および生成物の種類および特徴が厳密に限定されている。例えば、ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、ナイロン、ポリ(メチルメタクリレート)ポリエステルなどの普通の熱可塑性ポリマーを容易に溶融加工して、複雑な形状であり、および/または例えば稠密、ポイドなし、薄い、透明または半透明の特徴の幾つか、すなわちPTFEから製造した生成物と容易には関連しない特性を示す様々な形態および生成物に容易に溶融加工することができる。

【0003】

PTFEの上記の欠点は、その発明以来実質的に認識されてきており、それ以来ずっと、このポリマーの加工し難さを回避するための方法が開発されてきている。例えば、コポリマーの粘度および融解温度を低下させる様々なコモノマーがPTFE高分子鎖に導入されてきている。コポリマーは、テトラフルオロエチレンモノマーの他に、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)、またはペルフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、部分フッ素化モノマー、およびそれらの組合せなどと重合するものである。生成するコポリマーの幾つか(例えば、FEP、MFA、PFAおよびTeflonTM AFとしてあらわされるもの)は加工性を改良し、よく用いられる熱可塑性ポリマーの手法で加工することができる(WO98/58105号明細書)。しかしながら、融解温度、および熱および化学的安定性低いといったホモポリマーPTFEの顕著な特性の幾つかまたはすべてが不利である。

【0004】

PTFEホモポリマーを加工するための特別な方法としては、例えば滑沢剤、可塑剤および加工助剤、並びにオリゴマー性ポリフッ素化物質およびヒドロカルビル末端TFEオリゴマー(例えば、VydaxTM 1000)が挙げられる(米国特許第4,360,488号、第4,385,026号明細書、およびWO94/02547号明細書)。しかしながら、後者の方法は、普通のPTFEのクリープ抵抗を改良しようとするものであり、2つの別個な融解温度を有する二方式形態学を生じかつ一般には標準的方法によって溶融加工することができる均質なPTFE組成物を生じない。例えば、熱間圧縮成形のみが、標準的PTFEとVydaxTM 1000との混合物についてこれまでに知られており、これは約 $330 - 338$ の狭い温度範囲で好ましく行われる。他の上記した滑沢剤、可塑剤、および加工助剤の添加も、真に溶融加工性PTFE組成物は生じない。2-20個の炭素原子を含むペルフルオロアルカンからのPTFEの超内生圧(superautogeneous pressure)での溶液加工は、WO94/15998号明細書に開示されている。後者の方法は、溶融加工法とは明らかに異なっている。また、標準的PTFEの分散および引き続いてポリエーテルエーテルケトンおよびポリフェニレンスルフィド(WO97/43102号明細書)およびポリ(DE4112248A1号明細書)のような熱可塑性(ホスト-)ポリマーへ溶融加工することも開示されている。後者の方法は、ニートのPTFEと比較して、生成する組成物の重要な物理化学的特性に欠陥を生じ、または不経済で厄介なホスト材料の除去が必要である。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

低分子量で低粘度の P T F E の等級がある。これらの等級はマイクロパウダーと呼ばれることが多く、通常はインキ、コーティング、および成核、内部潤滑、または部分的にはニートな P T F E の独特な物理化学的特性に由来する他の所望な特性などを損なう熱可塑性および他のポリマーにおいて添加剤として用いられる。低分子量 P T F E 等級は、その固形形態では、不運なことには、極端な脆性を示し、供給業者の少なくとも 1 社によれば、これらの P T F E の等級は . . . 「成形または押出粉末として用いられない」(Du Pont, Zonyl™データシート、および[url:http://www.dupont.com/teflon/fluoroadditives/about.html](http://www.dupont.com/teflon/fluoroadditives/about.html), 1998年7月7日)。

【 0 0 0 6 】

従って、溶融加工性の熱可塑性ポリ(テトラフルオロエチレン)を開発して、生成物形態のより広いスペクトルにおいてこのポリマーの顕著な特性を利用し、この独特な材料の更に経済的な加工を行うことができるようにするための要望が続いている。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

(発明の概要)

意外なことには、特定の組の物理的特徴を有するポリ(テトラフルオロエチレン)は、上記のような不満足な状況を解決することを見出した。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明の目的は、ゼロ以外の特定の範囲のメルトフローインデックスを有することを特徴とする P T F E 等級を含んでなる良好な機械的特性の溶融加工性の熱可塑性 P T F E 組成物を提供することである。以後に用いられる「良好な機械特性」という表示は、ポリマーが、熱可塑性用途、好ましくは毎分 100% の伸び率で標準的周囲条件下で測定した破断点伸びが少なくとも 10% である未配向の固形繊維またはフィルムに成形された溶融加工した熱可塑性樹脂のような用途で使用するのに適した特性を有することを意味する。

【 0 0 0 9 】

更にもう一つの本発明の目的は、加工に好都合な範囲の約 0 . 0 1 rad/s 以下の振動数および 380 の温度で測定した複素粘性率の平坦値を示す良好な機械特性を有する溶融加工性 PTFE を提供することである。

【 0 0 1 0 】

本発明のもう一つの目的は、未配向固形形態で結晶化度が約 1% - 約 60% であり、良好な機械特性を有する溶融加工性 PTFE を提供することである。

【 0 0 1 1 】

本発明の更にもう一つの目的は、特定の範囲のゼロ以外のメルトフローインデックスを有することを特徴とする P T F E 等級を含んでなる良好な機械特性の溶融加工性の熱可塑性 P T F E 組成物を生成する溶融配合法を提供することである。

【 0 0 1 2 】

更に、本発明の目的は、特定の範囲のゼロ以外のメルトフローインデックスを有することを特徴とする P T F E 等級を含んでなる P T F E 組成物を溶融加工して、良好な機械特性を有する有用な形状および製品とする方法を提供することである。

【 0 0 1 3 】

本発明の更にもう一つの目的は、特定の範囲のゼロ以外のメルトフローインデックスを有することを特徴とする P T F E 等級を含んでなる P T F E 組成物を溶融加工することによって製造される良好な機械特性を有する有用な形状および製品を提供することである。

【 0 0 1 4 】

本発明の更にもう一つの目的は、P T F E を含んでなる新規な有用形状および製品を提供することである。

【 0 0 1 5 】

本発明の追加の目的、利点および新規な特徴は、部分的には以下の説明に記載され、また部分的には当業者には以下の検討を行う辞典で明らかになり、または本発明の実施によって習得することができる。本発明の目的および利点は、特許請求範囲に具体的に示した手段および組合せによって実現し、達成することができる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、ピーク融解温度が少なくとも320 であり、良好な機械特性を有する溶融加工性フルオロポリマーを提供する。また、ピーク融解温度が少なくとも320 であり、良好な機械特性を有する溶融加工性フルオロポリマーを含んでなる連続ポリマー相を少なくとも部分的に含んでなる組成物および製品。

10

【0017】

本発明は、溶融加工性のテトラフルオロエチレンポリマー、または2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物を含んでなる組成物であって、上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とするものも提供する。また、溶融加工性のテトラフルオロエチレンポリマー、または2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物を含んでなる溶融加工性組成物の製造法であって、上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とする方法。また、溶融加工性のテトラフルオロエチレンポリマー、または2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物を含んでなる組成物を溶融加工することを含んでなる製品の製造法であって、上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とする方法。

20

【0018】

本発明のもう一つの態様としては、溶融加工性ポリマーまたはポリマー組成物の接着剤としての使用が挙げられる。本発明は、本発明のポリマーまたは組成物を用いて部品を少なくとも1個の他の部品に接着することを含んでなる部品の結合法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明によるPTFEの溶融加工フィルムの応力 - 歪曲線。

【図2】標準的（超高分子量）PTFEの従来技術による市販の焼結したスカイブドフィルム。

30

【発明を実施するための形態】

【0020】

（発明の詳細な説明）

下記のもの、本発明で用いる定義した用語のリストである。

ボイドなし - 結晶化温度以下で、PPVEで0.1重量%まで改質した焼結テトラフルオロエチレンポリマーなどの焼結テトラフルオロエチレンポリマー（最新フルオロポリマー(Modern Fluoropolymers), J. Scheirs監修, Wiley（ニューヨーク, 1997）, p. 253に、ボイド含量が2.6%以上であることが報告されている）より低いボイド含量を有するポリマーまたはポリマー組成物を表す。好ましくは、ボイドなしとは、その結晶化温度以下において、標本の（見掛け）密度および固有密度をそのIRスペクトル分析法で測定した非晶質含量を介して重量測定法によって測定して決定した2%未満のボイド含量を有するポリマーまたはポリマー組成物を表す（最新フルオロポリマー(Modern Fluoropolymers), J. Scheirs監修, Wiley（ニューヨーク, 1997）, pp. 240-255、特にp. 253に記載されており、その全体的開示は、1997, p. 240）。

40

モノマー単位 - ポリマーの形成に用いたモノマー反応体に相当するポリマーの部分を表す。例えば、 $-CF_2CF_2-$ は、モノマー反応体テトラフルオロエチレンから誘導されるモノマー単位を表す。

【0021】

ポリ（テトラフルオロエチレン）

50

本発明による P T F E は、一般的にはテトラフルオロエチレンのポリマーである。しかしながら、本発明の範囲内では、P T F E は、例えばヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（2，2 - ジメチル - 1，3 - ジオキソール）などのコモノマーが、P T F E ホモポリマーの熱および化学安定性のような独特の特性にあまり悪影響を与えないという条件で、少量の 1 種類以上のコモノマーを含んでなることもできると考えられる。好ましくは、このようなコモノマーの量は、約 3 モルパーセント（本明細書では「モル%」）を超過せず、更に好ましくは約 1 モル%未満であり、特に好ましくは、0.5 モル%未満のコモノマー含量である。全コモノマー含量が 0.5 モル%より大きい場合には、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）コモノマーの量が約 0.5 モル%未満であり、更に好ましくは約 0.2 モル%未満であるのが好ましい。適当なポリマーとしては、標準的条件下で測定したところ、約 320、好ましくは約 325、更に好ましくは約 327 を上回るピーク融解温度を有するものが挙げられる。好ましくは、ポリマーは 320 以下のピーク融解温度を持たず、更に好ましくはポリマーは 320 を上回る単一ピーク融解点を有する。最も好ましくは、P T F E ホモポリマーである。

10

【0022】

更に、本発明による適当なポリ（テトラフルオロエチレン）としては、例えば極めて有利な熱可塑性流動性のような良好な機械特性を有するものが挙げられる。ポリマーの熱可塑性流動性という表示は、一般に用いられるメルトフローインデックス（M F I）の測定法で容易に分析することができる。本発明の P T F E についての後者の方法は、21.6 kg の荷重で 380 で A S T M 試験 D 1238 - 88 に準じて好都合かつ再現性を持って行われ、本明細書ではメルトフローインデックス、あるいは M F I（380 / 21.6）と表される。これらの実験条件下および 1 時間の最大押出品収集時間では、従来の超高分子量 P T F E 等級の M F I は 0 である。

20

【0023】

好ましくは、本発明による P T F E 等級は、最大押出品収集時間が 1 時間では非ゼロ M F I（380 / 21.6）が約 2.5 g / 10 分未満である。更に好ましくは、P T F E は M F I（380 / 21.6）が約 0.0005 - 約 2.5 g / 10 分であり、更に好ましくは約 0.2 g / 10 分 - 約 2.5 g / 10 分であり、最も好ましくは 0.25 g / 10 分 - 約 2.5 g / 10 分であることを特徴とする。用いる P T F E 等級の選択はある程度までは特定の最終生成物によって変化するが、約 0.25 - 約 2 g / 10 分がほとんどの応用に好ましい。本発明による P T F E 等級が比較的高いコモノマー含量を含んでなる場合には、好ましい等級の M F I 範囲の上限を更に高くすることができる。例えば、P T F E が 3 モル%までのコモノマーを含むときには、M F I 範囲の上限は約 25 g / 10 分まで延長することができ、好ましい範囲は 0.1 - 約 15 であり、コモノマー含量が約 1 モル%以下であるときには、M F I 範囲は約 15 g / 10 分まで延長することができ、更に好ましくは M F I 範囲は 0.1 - 約 10 であり、0.3 モル%以下の含量では、適当な M F I は次に約 5 g / 10 分を超過し、更に好ましくは P T F E ポリマーについて上記範囲の M F I 値を有する。

30

【0024】

本発明によるポリ（テトラフルオロエチレン）のきわめて有利な熱可塑性流動性は、複素粘性率の絶対値として好都合に表されるその直線的粘弾性を特徴とする。好ましくは、本発明による P T F E 等級は、約 0.01 rad/s 以下の振動数および 380 の温度で測定した複素粘性率の絶対値は、約 $4 \cdot 10^5$ - 約 $10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、好ましくは約 $7 \cdot 10^5$ - 約 10^8 であり、更に好ましくは少なくとも $1.5 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、最も好ましくは約 10^6 - 約 $5 \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。

40

【0025】

本発明によるポリ（テトラフルオロエチレン）は、良好な機械特性を有することに加えて、それから製造した生成物の靱性にとって有利な比較的低い結晶化度を特徴とする。この結晶化度は、ポリマー分析の当業者に知られている標準的方法によって示差走査熱量分

50

析法 (DSC) によって好都合に測定される。好ましくは、未配向形態で周囲圧力下、10 / 分の冷却速度で冷却することによって再結晶される本発明による一旦融解した PTFE 等級は、100% 結晶性 PTFE について 102.1 J/g の値に対して約 1% - 約 60%、好ましくは約 5% - 約 60%、更に好ましくは少なくとも約 45% - 55% の結晶化度を有する (Starkweather, H.W., Jr. et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., Vol. 20, 751 (1982))。

【0026】

好ましくは、本発明による PTFE 等級は、MFI (380 / 21.6) が約 0.25 - 約 2 g / 10 分であり、一旦融解して再結晶した未配向材料の結晶化度が約 5% であり、好ましくは 45% を上回りかつ約 60% 未満であり、好ましくは 55% 未満であることを特徴とする。更に好ましくは、PTFE ポリマーは、単一ピーク融解点温度が 325 を上回るポリマーであり、好ましくはポリマーの均質な配合物および / またはホモポリマーである。

10

【0027】

本発明の PTFE 等級は、文献 (例えば、W.H. Tuminello et al., Macromolecules, Vol. 21, pp. 2606-2610 (1988)) に詳細に記載されており、当該技術分野で実施されているテトラフルオロエチレンの重合のための標準的な化学的方法によって合成することができる。更に、本発明による PTFE 等級は、通常の高分子量 PTFE の制御分解、例えば制御熱分解、電子線、ガンマまたは他の放射線などによって調製することができる (最新フルオロポリマー (Modern Fluoropolymers), J. Scheirs 監修, Wiley (ニューヨーク), 1997; 上記文献の全開示内容は、参考として本明細書に引用される)。更に、本発明において明らかにされるように、本発明の PTFE 等級は例えば高メルトフローインデックス等級をより低い、例えば 0.5 g / 10 分以下またはゼロのメルトフローインデックスを有する等級のものの適量と配合して、所望な範囲のメルトフローインデックス、粘度または結晶化度を有する混合材料を得ることによって製造することができる。例えばこれらの分析手段を用いる MFI - 試験法、粘度測定および結晶化度測定の性質が比較的単純であるため、ポリマー配合の当業者であれば、様々な PTFE 等級の相対比を容易に調節し、本発明による溶融加工性の熱可塑性 PTFE 組成物を得ることができる。

20

【0028】

本発明は、2 種類以上の本発明のテトラフルオロエチレンポリマーを配合することによって形成されるポリマーなどの溶融加工性テトラフルオロエチレンポリマーを少なくとも 15 重量%、好ましくは少なくとも 45 重量%、更に好ましくは少なくとも 95 重量% 含む連続相を含んでなる組成物および製品も考慮している。典型的な組成物としては、連続相が、タルク、ガラスおよび / または他の無機または有機粒子のような充填剤を充填した PTFE ホモポリマーを少なくとも 99 重量% 含んでなる組成物または製品が挙げられる。充填剤は、総組成物 (連続相および充填剤を包含する) の 10 - 90 重量% であり、好ましくは 10 - 45 重量% であり、更に好ましくは 30 重量% 未満であることができる。

30

【0029】

本発明による組成物は、場合によっては他のポリマー、添加剤、薬剤、着色料、充填剤 (例えば、補強および / または経費節減用)、特性向上用などの補強物質、例えばガラス - 、アラミド - 、炭素繊維など、可塑剤、滑沢剤、加工助剤、発泡剤または起泡剤、電氣的導体、他のポリマー、例えばポリ (テトラフルオロエチレン)、フッ素化ポリマーおよびコポリマー、ポリオレフィンポリマーおよびコポリマー、およびゴムおよび熱可塑性ゴム配合物などを挙げることができる。特定の用途によっては、上記の任意の添加成分およびそれぞれの量は、標準的ポリマー加工、配合および応用の当業者に知られている標準的実施法によって選択される。

40

【0030】

加工

本発明による PTFE 組成物を、当該技術分野で周知の熱可塑性ポリマーに用いられる一般的な溶融加工法を用いて有用な材料のシートまたは配合した、単一 - および多 - 成分形

50

状および製品に加工することができる。このような方法の典型的例は、造粒、ペレット化、（溶融 - ）配合、溶融混合、射出成形、溶融吹込成形、溶融圧縮成形、溶融押出、溶融注入成形、溶融紡糸、吹込成形、溶融コーティング、溶融接着、溶接、溶融回転成形、浸漬吹込成形、溶融含浸、押出吹込成形、溶融ロールコーティング、型押、真空成形、溶融同時押出、発泡、カレンダーリング、圧延などである。

【0031】

本発明による P T F E 組成物の溶融加工は、その最も一般的形態では、組成物を P T F E の結晶融解温度より高い温度に加熱し、一旦融解した材料は典型的には約 3 2 0 - 3 3 5 （好ましくは 4 0 0 未満）の範囲であるが、これより幾らか低いまたは高い温度でもよく、粘稠なポリマー流動相を生じることを含んでなる。結晶融解温度を上回る標準的（超高分子量）とは異なり、本発明による P T F E 等級は最初のポリマー粒子の形態のボイドおよびメモリーから除くことができる均質溶融体を形成する。後者の溶融体は、通常的手段によって所望な形態に造形した後、またはこれと同時に P T F E の結晶融解温度以下の温度に冷却し、良好かつ有用な機械特性を有する物体または製品を生じる。好ましい態様では、造形した P T F E 溶融体を 1 0 / 分を上回り、更に好ましくは 5 0 / 分を上回る冷却速度で結晶化温度以下まで急冷し、靱性が一層高い繊維およびフィルムのような物体を生成する。

【0032】

本発明によって製造されたある種の製品、例えば繊維およびフィルムのようなこれらに限定されないものを、次に延伸し、または 1 以上の方向に変形させ、型押などを行い、物理化学的、機械的、バリアー、光学および / または表面特性を更に改良し、または後処理（例えば、急冷、熱処理、圧力処理、および / または化学的処理）を行うことができる。上記の方法およびそれらの多数の改質法、および他の成形および造形および後加工法は、周知であり、一般に実施されている。熱可塑性ポリマー加工の当業者は、極めて経済的でありかつ所望な最終生成物または生成物中間体にとって適当な溶融加工および任意の後加工技術を選択することができる。

【0033】

生成物および応用

本発明により考慮される生成物は多数であり、広汎な様々な応用分野を包含する。これは、P T F E が食品接触および生物医学的用途に承認されているので、特に真実である。本発明の範囲および用途を限定することなく、幾つかの実例生成物を以下に説明する。一般的には、本発明による生成物および材料は、標準的（超高分子量）P T F E、およびその改質した溶融加工性コポリマーの多くによって現在包含されているほとんどまたはすべての用途を包含する。従って、取り分けワイヤーおよびケーブル産業、プリント回路板産業、化学的加工産業、半導体産業、自動車産業、屋外製品およびコーティング産業、食品産業、生物医学的産業のような産業での応用が考えられ、更に一般的には高放出、非付着性、高温安定性、高耐薬品性、難燃性、防汚性、耐紫外線性、低摩擦および低誘電率の任意の組合せを必要とする産業および用途での応用が考えられる。

【0034】

特に、P T F E は、例えばワイヤー（および / またはワイヤーコーティング）、光学繊維（および / またはコーティング）、ケーブル、プリント回路板、半導体、自動車部品、屋外製品、食品、生物医学的中间体または生成物、複合材料、溶融紡糸したモノ - またはマルチ - フィラメント繊維、配向または未配向繊維、中空、多孔性または稠密成分、織布または不織布、フィルター、膜、フィルム、多層および / または多成分フィルム、バリアーフィルム、容器、バッグ、ボトル、棒材、ライナー、器、パイプ、ポンプ、弁、O - リング、伸縮継手、ガスケット、熱交換器、射出成形品、透視製品、密封性包装材料、形材、および / または熱可塑性溶接部品である、製品の少なくとも部分を形成するのに用いることができる。好ましい製品としては、繊維、フィルム、コーティング、およびこれらを含んでなる製品を挙げることができる。

【0035】

本発明によって製造することができる中間体および最終使用者生成物の典型的例としては、粒質物、熱可塑性複合体、溶融防止したモノ - およびマルチ - マルチ - フィラメント繊維、配向または未配向繊維、中空、多孔性または稠密な単一 - および多 - 成分、布帛、布、フェルト、ガスハウス濾過バッグ(gas house filtration bags)、シート、膜、フィルム（薄いおよび厚い、稠密および多孔性）、容器、バッグ、ボトル、一般的に単純および複雑な部品、棒材、チューブ、型材、容器のライナーおよび内部成分、タンク、カラム、パイプ、管継手、ポンプおよび弁、O - リング、シール、ガasket、熱交換器、ホース、伸縮継手、収縮性チューブ、コーティング、例えば保護コーティング、静電塗装、ケーブルおよびワイヤーコーティング、光学繊維コーティングなどが挙げられるが、これらに限定されない。上記の生成物および製品は、部分的または全体的に本発明による P T F E 組成物を含んでなることができ、または場合によっては非類似材料、例えば多層および多成分フィルム、コーティング、射出成形品、容器、パイプ、型材などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

本発明による P T F E 等級は容易に加工して、機械的凝集性で、強靱で薄く稠密および / または半透明な物体とすることができることにより、標準的（超高分子量）等級が加工し難いため、いやしくも容易または経済的に得ることができなかつた P T F E の新規な応用分野、特に粉末形態の残渣およびボイドがないことにより後者の材料の使用が禁止されてきた分野が考えられる。好ましくは、本発明のポリマーは、1 mm の厚みのフィルムに成形され、その結晶化温度以下の温度で試験を行うと、フィルムを通してイメージを透視することができる十分な半透明性を有し、好ましくは歪みなしに容易に認識することができるような十分な透明性を有する。

【 0 0 3 7 】

これらの有益な特性の幾つかを利用する本発明のポリマーまたはポリマー組成物の典型的な用途としては、透視、密封性包装材料、バリアーフィルムおよびキャップ、相似被覆、稠密なチューブおよびライナー、薄壁の複雑な射出成形部品などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

本発明による P T F E 等級は、その熱可塑性により、最終製品および中間体生成物の簡単かつ経済的な生産に用いることができるだけでなく、他の機能についても有用である。本発明の範囲を限定するものではないこのような機能の典型的例は、接着および溶接である。後者は、通常の P T F E に関連して十分に認識されている困難を有する（最新フルオロポリマー (Modern Fluoropolymers), J. Scheirs 監修, Wiley (ニューヨーク), 1997, p. 251)。本発明による P T F E 等級は、例えばそれ自身並びに他のフルオロポリマー、好ましくは通常の高分子量 P T F E 生成物、例えばフィルム、シートなどに優れた接着剤であることが分かった。本発明による P T F E 等級の少量を互いに接着しようとする 2 個以上の表面間の粉末、フィルムまたは他の形態に挿入し、前者の材料を液化した後、僅かなまたは適度な圧力下で固化することにより、本発明の P T F E 等級によって提供された極めて強力な接着結合を生じることが分かった。

【 0 0 3 9 】

下記の具体例は、本発明の様々な態様を例示する目的で提示するものであり、本発明を制限するものと解釈すべきではない。

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

下記の例は、本発明の特定の態様として、本発明の実施および利点を示す目的で示される。これらの例は、例示のために提供され、以下の明細書または特許請求の範囲を如何なるやり方でも制限しようとするものではないことが理解される。

【 0 0 4 1 】

一般的方法および材料

メルトフローインデックス 本明細書記載のメルトフローインデックス (M F I) の値は、Zweick 4106 装置を用いて 1 時間の最大押出物収集時間中に 3 8 0 の温度および 2 1 . 6 kg の荷重で A S T M スタンドラード D 1 2 3 8 - 8 8 に従って測定される。

【 0 0 4 2 】

粘度 様々な P T F E 等級の複素粘性率の絶対値を、標準的プレート - プレートジオメトリ (plate-plate geometry) を用いて 3 8 0 で 1 0 0 rad/s および $3 \cdot 10^{-3}$ rad/s の数個の振動数について小振幅振動子剪断実験 (Rheometrics Dynamic Spectrometer RDS-II) から測定した。直線範囲を、1 0 0 rad/s での歪み - 掃引実験から推定した。

【 0 0 4 3 】

熱分析 熱分析は、Netzsch 示差走査型熱量計 (D S C、2 0 0 型) を用いて行った。約 5 m g の試料を、1 0 / 分の標準的速度で加熱した。以後に示す融解温度は、一旦融解して (3 8 0) 冷却した (1 0 / 分) 材料の吸熱性ピーク温度を表す。結晶化度は、1 0 0 % 結晶性 P T F E について 1 0 2 . 1 J/g の値を有する同じ標本の融合エンタルピーから測定した (Starkweather, H.W., Jr. et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., Vol. 20, 751 (1982))。

10

【 0 0 4 4 】

機械的データ 引張試験を、Intron Tensile Tester (4 4 1 1 型) を用いて、室温にて 1 2 m m ゲージ長および 2 m m 幅の垂鈴型標本および繊維上で行った。ゲージ繊維長は、2 0 m m であった。標準的伸び率は、1 0 0 % / 分であった。

【 0 0 4 5 】

材料 Du Pont (Teflon™, Zonyl™)、Ausimont (Algoflon™)、および Dyneon から購入した様々な等級の PTFE を用いた。下記の表 I は、3 8 0 で一旦融解して 1 0 / 分で冷却することによって再結晶した材料の融解温度および結晶化度、および本発明以外のおよび本発明による等級を包含する様々な等級の MFI (3 8 0 / 2 1 . 6) の概要を示す。

20

【 0 0 4 6 】

【表 1】

表 I

PTFE 等級	融解温度* (°C)	結 晶 化 度 (%)	MFI (380/21.6) (g/10 分)
I Zonyl® 1200	325.9	64.8	>>1,000
II Zonyl® 1100	325.0	67.2	>1,000
III Zonyl® 1600	329.0	68.9	150
IV Dyneon® 9207	329.8	65.1	55
V Zonyl® 1000	329.3	59.5	52
VI 配合物 V/XX**	331.6	60.5	35
VII Dyneon® 9201	330.5	60.9	22
VIII 配合物 V/XX**	331.4	59.9	15
IX Zonyl® 1300	329.9	60.5	10
X Algoflon® F5AEX	330.7	61.7	9
XI Zonyl® 1400	330.8	57.3	2.8
XII Algoflon® L206	332.3	60.8	2.6
XIII 配合物 IX/XX**	331.2	51.9	1.8
XIV 配合物 XI/XIX**	329.3	49.9	1.2
XV 配合物 V/XIX**	329.4	51.4	1.0
XVI 配合物 XI/XIX**	329.7	47.6	0.8
XVII 配合物 IX/XX**	330.5	50.9	0.8
XVIII 配合物 IX/XX**	331.5	47.5	0.6
XIX Zonyl® 1500	327.5	44.2	0.2
XX Teflon® 6	328.6	33.7	0

30

40

50

*注：総ての等級は、PTFEに典型的な室温付近での周知の熱転移および上記の高温で1個だけの主要な融解吸熱量を示した。

** 配合物の組成および調製については、例7を参照されたい。

【0047】

比較例A

PTFE等級I-XII(表I)を、380℃にてCarverプレス(M型、25T)を用いて1メートルトン(t)で5分間、10tで10分間熔融圧縮成形した後、4tで4分間室温まで冷却し、約4×4×0.1cmのブラックとした。総ての等級は、脆性生成物を生じ、そのほとんどは破断なしに金型から取り出すことができないことが分かった。この例は、MFI値が約2.5より大きいPTFEのシート等級は有用な機械特性を有する熔融加工製品に用いることができないことを示している。

10

【0048】

例1

例1を、PTFE等級XIII-XVIIIを用いて繰返した。材料を、380℃にてCarverプレス(M型、25T)を用いて1メートルトン(t)で5分間、10tで10分間熔融圧縮成形した後、4tで4分間室温まで冷却し、約4×4×0.1cmのブラックとした。これらの等級は、機械的に凝集性の半透明試料を生じ、これは金型から容易に取り出し、破断なしに折り曲げることができることが分かった。この例は、MFI値がゼロではないが約2.5未満の等級を、有用な機械特性を有するPTFEの熔融加工製品に用いることができることを示している。

20

【0049】

比較例B

PTFE等級I-XIIのフィルムを、380℃にてCarverプレス(M型、25T)を用いて熔融圧縮成形する試みを行った。総ての等級は、脆性生成物を生じ、破断なしに金型から機械的に取り出すことができなかった。この例は、MFI値が約2.5より大きいシート等級は有用な機械特性を有する熔融加工自立フィルムの製造に用いることができないことを示している。

【0050】

例2

例Bを、PTFE等級XIII-XVIIIを用いて繰返した。材料を、380℃にてCarverプレス(M型、25T)を用いて1メートルトン(t)で5分間、10tで10分間熔融圧縮成形した後、4tで4分間室温まで冷却し、約15×15×約0.025cmの薄フィルムとした。これらの等級は、機械的に凝集性の半透明で柔軟なフィルムを生じ、金型から容易に取り出すことができることが分かった。この例は、MFI値がゼロではないが約2.5未満の等級を、PTFEの薄い機械的に凝集性フィルムの熔融加工に用いることができることを示している。

30

【0051】

熔融加工したPTFEフィルムの機械特性を、上記の標準的方法に準じて測定した。典型的な応力-歪み曲線(A)を、比較の目的で厚みが0.40mmの市販の前成形/焼結したスカイブドフィルム(B)の試料の曲線と共に図1に示す。この形状は、熔融加工したPTFEフィルム(ここでは、等級XVI(表I))が明確な降伏点および歪硬化を有する熱可塑性の半結晶性ポリマーの典型的な変形特性を有することを示している。応力-歪み曲線AおよびBは互いに似ており、これらの熔融加工したPTFEフィルムは超高分子量を有する通常のPTFEと比較するとき、機械特性が実質的に劣っていないことを示唆している。これら2種類の生成物の機械的データを、表IIにまとめる。

40

【0052】

【表 2】

表 II

PTFE フィルム	降伏応力 (Mpa)	引張強度 (名目, Mpa)	破断点伸び (%)
スカイブドフィルム	12.8	36.1	476
PTFE 等級 XVI の 熔融加工フィルム	12.6	20.9	427

10

【0053】

本発明によるフィルムの優れた機械特性は、この試料を 200 以上の温度で 15 時間を上回る期間保管することによって影響を受けなかった。

【0054】

更に、熔融加工した PTFE フィルムは、市販のスカイブド材料と異なり、稠密かつ半透明であり、これを通して約 1 mm のフィルム厚みまで字句を読み取ることができた。

【0055】

比較例 C

PTFE 等級 I - XII および XX を、温度を 380 に保持し、直径が 1 mm (長さ / 直径比 1) のダイを備えた実験室用の熔融紡糸装置 (SpinLine, DACA Instruments) に導入した。PTFE 等級 I - XII は、押出物が脆くて早期に破断を生じるため、モノフィラメントとして収集することはできなかった。超高分子量 PTFE 等級 XX は、材料の粘度が高いため (MFI がゼロ)、5 kN (装置の限界) までの荷重でも熔融紡糸することができなかった。

20

【0056】

例 3

例 C を、PTFE 等級を用いて繰返した。PTFE モノフィラメントを、ポビンに集めた。フィラメントは強靱であり、室温で 4 を上回る延伸比まで容易に延伸することができた。

30

【0057】

熔融紡糸繊維の機械特性を、上記で詳説した方法によって測定した。その引張強度は、0.1 GPa を超過した。

【0058】

比較例 D

PTFE 等級 I - XII および XX を、温度を 380 に保持し、直径が 2 mm の出口ダイを備えた実験室用の再循環二軸スクルー押出機 (MicroCompounder, DACA Instruments) に導入した。PTFE 等級 I - XII は、押出物が極めて脆く、早期に破断を生じるため、連続押出物として収集することはできなかった。超高分子量 PTFE 等級 XX は、材料の粘度が高いため (MFI がゼロ)、押出すことができなかった。

40

【0059】

例 4

例 D を、PTFE 等級 XIII - XVIII を用いて繰返した。連続 PTFE 押出物を容易に集めた。押出物は、容易に切り刻んで粒質物とし、または延伸してモノフィラメントとすることができた。

【0060】

例 5

PTFE 等級 XV を、380 でブラベンダー DSK 25 のセグメント化された同時回転押出機 (直径 25 mm、アスペクト比 22) 中で、それぞれ各種染料 (Amaplast™ Blue HB, Red RP, Yellow NX, ColorChem Int. Corp.) 0.1 重量%、TiO₂ (Fluka) 10%、ア

50

ラミドパルプ(TwarsonTM, Akzo Nobel) 10重量%、および切り刻んだ15mmの長さの炭素繊維20重量%と溶融混合した。次いで、得られた混合材料を、例1の方法に準じて溶融加工してブラックとした。薄片(約0.1mm)について光学顕微鏡観察を行ったところ、いずれの場合にも極めて均質な混合物および複合体が得られることが分かった。この例は、本発明によるPTFEを溶融混合することができることを示している。

【0061】

比較例E

高分子量PTFEの市販のスカイブフィルム(skived film)の約7×1×0.04cmの2枚のストリップを、一緒にCarverプレス(M型、25T)で380の温度にて1t未満の荷重で2分間プレスした後、室温まで冷却した。これらのストリップは、大して力を加えることなく互いに分離することができ、これは接着力に乏しいことを示唆しており、通常のPTFEの容積で見られる問題点を示している。

【0062】

例6

例Eを繰返した。しかしながら、PTFE等級XVの溶融加工したフィルムの小片(約1×1×0.02)を、高分子量PTFEの市販のスカイブフィルムの約7×1×0.04cmの2枚のストリップの間に置いた。このサンドイッチ構造も、一緒にCarverプレス(M型、25T)で380の温度にて1t未満の荷重で2分間プレスした後、室温まで冷却した。これらのストリップは、スカイブ材料ストリップの一方または両方が過度の可塑性変形を示した後にのみ互いに分離することができ、これは、この等級が例えば通常のPTFEに対して顕著な接着特性を有することを示唆している。

【0063】

例7

PTFE等級VおよびXIX、XIおよびXIX、およびIXおよびXXの様々な量(総量90g)をそれぞれ(表1参照)プラベンダー溶融ニーダー(Plasti-corder PL 2000型)に導入し、約380の温度で60rpmに保持した。約1分後、通常の熱可塑性樹脂の溶融体のように作用する透明な均質溶融体を形成した。混合を10分間継続した後、配合生成物を取り出した。様々な配合物のMFI値を測定した。結果を、表IIIに示す。

【0064】

【表3】

表 III

PTFE 等級	重量比 (-)	MFI (380/21.6) (g/10 分)
IX+XX	45-55	0.6
IX+XX	50-50	0.8
XI+XIX	10-90	0.8
V+XIX	12.5-87.5	1.0
XI+XIX	25-75	1.2
IX+XX	60-40	1.8

【0065】

この例は、MFI値が所望な範囲にあるPTFE等級は、1個以上のそれぞれのMFIの値が高すぎるまたは/および低すぎるPTFE等級の溶融混合によって調製することができることを示している。

【0066】

例8

P T F E 等級VおよびXIX、およびIXおよびXXの様々な量（総量 9 0 g）をそれぞれ（表 1 参照）プラベンダー溶融ニーダー（Plasti-corder PL 2000型）に導入し、約 3 8 0 の温度で 6 0 rpmに保持した。約 1 分後、通常の熱可塑性樹脂の溶融体のように作用する透明な均質溶融体を形成した。混合を 1 0 分間継続した後、配合生成物を取り出した。様々な P T F E 試料の複素粘性率の絶対値を、小振幅振動子剪断実験から測定した。結果を、表 IVに示す。

【 0 0 6 7 】

【表 4】

表 IV

PTFE 等級	重量比 (-)	粘度 (Pa.s)
V+XIX	60-40	9.3×10^5
V+XIX	40-60	5.5×10^6
V+XIX	20-80	8.4×10^6
V+XIX	10-90	1.3×10^7
IX+XX	60-40	1.2×10^7
IX+XX	50-50	1.8×10^7
IX+XX	45-55	2.4×10^7

10

20

【 0 0 6 8 】

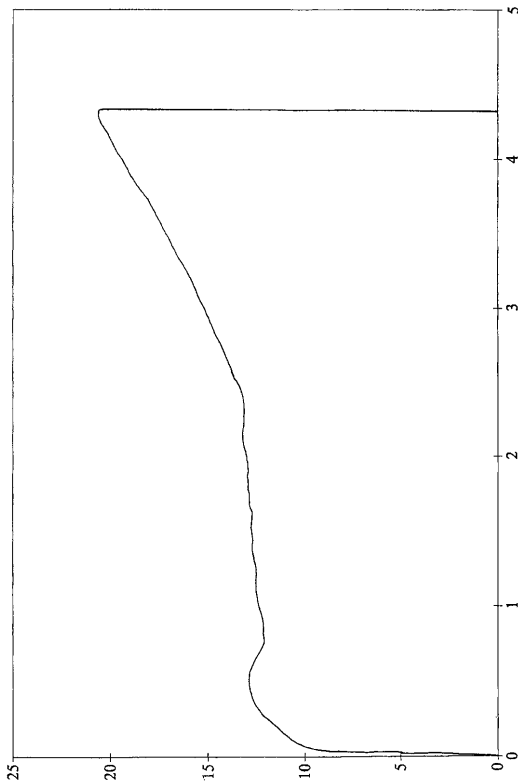
同じ P T F E 試料を、例 2 の方法に準じて、フィルムに加工した。総てのフィルムは、良好な機械特性を示すことが分かった。

【 0 0 6 9 】

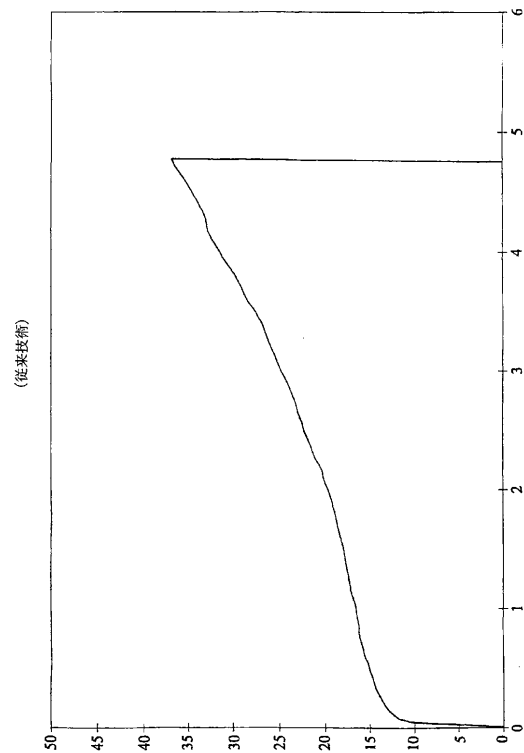
本発明の特定の態様を説明したが、それらの多くの改質は容易に現れ、または当業者に示唆することができ、従って、本発明は特許請求の範囲の精神および範囲によってのみ制限されるものである。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成24年6月20日 (2012.6.20)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

溶融加工性テトラフルオロエチレンポリマー、又は2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性ブレンドを含む組成物であって、該ポリマー又は該2種類以上のポリマーのブレンドは10%より大きい破断点伸びを有し、該ポリマー又は該2種類以上のポリマーのブレンドの少なくとも1種類のポリマーは、テトラフルオロエチレンモノマー単位とは異なる少なくとも1種類以上のフルオロ - モノマー単位を少量含み、該ポリマー中の又は該2種類以上のポリマーのブレンドの少なくとも1種類のポリマー中の、該少なくとも1種類以上のフルオロ - モノマー単位の量が3モル%未満である、上記組成物。

【 請求項 2 】

前記少なくとも1種類以上のフルオロ - モノマー単位は、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）、およびペルフルオロ - （2，2 - ジメチル - 1，3 - ジオキソール）から誘導される、請求項1記載の組成物。

【 請求項 3 】

前記ポリマー中の又は前記2種類以上のポリマーのブレンドの少なくとも1種類のポリマー中の、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）から誘導されるフルオロ - モノマー単位の量が0.5モル%未満である、請求項1又は2記載の組成物。

【 請求項 4 】

一旦融解した後の、該ポリマー又は該２種類以上のポリマーのブレンドが１％～６０％の結晶化度を有する、請求項１～３のいずれか１項に記載の組成物。

【請求項５】

更に、他のポリマー、充填剤、添加剤、薬剤、および／または着色料を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の組成物。

【請求項６】

更に、他のフッ素化ポリマーおよび／またはコポリマー、ポリオレフィンポリマーおよび／またはコポリマー、および／または熱可塑性ゴム配合物を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の組成物。

【請求項７】

ボイドなしである、請求項１～６のいずれか１項に記載の組成物。

【請求項８】

組成物の厚みが１mmのフィルムがその結晶化温度以下の温度で透明である、請求項１～７のいずれか１項に記載の組成物。

【請求項９】

溶融加工性テトラフルオロエチレンポリマー、又は２種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性ブレンドを含む組成物であって、該ポリマー又は該２種類以上のポリマーのブレンドは１０％より大きい破断点伸びを有し、該ポリマー又は該２種類以上のポリマーのブレンドの少なくとも１種類のポリマーは、テトラフルオロエチレンモノマー単位とは異なる少なくとも１種類以上のフルオロ－モノマー単位を少量含み、該ポリマー中の又は該２種類以上のポリマーのブレンドの少なくとも１種類のポリマー中の、該少なくとも１種類以上のフルオロ－モノマー単位の量が３モル％未満である、上記組成物を溶融加工することを含む、製品の製造方法。

【請求項１０】

前記ポリマー組成物が０g／１０分より大きく２５g／１０分未満のメルトフローインデックスを有する、請求項９記載の方法。

【請求項１１】

溶融加工が、造粒、ペレット化、溶融配合、溶融ブレンディング、射出成形、溶融吹込成形、溶融圧縮成形、溶融押出、溶融注入成形、溶融紡糸、吹込成形、溶融コーティング、溶融接着、溶接、溶融回転、成形、浸漬吹込成形、溶融含浸、押出吹込成形、溶融ロールコーティング、型押、真空成形、溶融同時押出、発泡、カレンダーリング、および／または圧延を包含する、請求項９又は１０記載の方法。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

（発明の分野）

本発明は、溶融加工性のポリ（テトラフルオロエチレン）（ＰＴＦＥ）、その組成物、それから成形される製品、およびそれらの製造法に関する。更に詳細には、本発明は、良好／適当な機械特性を保持したまま容易に溶融加工することができる特定の範囲のポリ（テトラフルオロエチレン）ポリマーに関する。更に、本発明は、溶融加工性の熱可塑性ＰＴＦＥ組成物から製造される生成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

（発明の背景）

ポリ（テトラフルオロエチレン）（ＰＴＦＥ）は、取り分けその耐薬品性、高温安定性

、耐紫外線性、低摩擦係数、および低誘電率のために周知である。その結果、過酷な物理化学的環境および他の要求条件での多くの用途が見出されている。この重要なポリマーが加工し難いことも周知である。多くの教科書、研究文献、製品パンフレット、および特許明細書には、PTFEは加工し難いが、その結晶融解温度より高い温度では、大抵の熱可塑性ポリマーに普通に用いられる標準的溶融加工技術処理を行うことができる粘度の流動相を形成しないからである（最新フルオロポリマー(Modern Fluoropolymers), J. Scheirs監修, Wiley(ニューヨーク), 1997; 最新材料百科辞典(The Encyclopedia of Advanced Materials), 第2巻, D. Bloor et al.監修, Pergamon(オックスフォード), 1994; WO 94 / 02547号明細書; WO 97 / 43102号明細書)。標準的溶融加工技術に対するポリマーの適合性は、例えばその材料のメルトフローインデックスの測定によって評価することができる(ASTM D1238 - 88参照)。溶融加工性ポリマーは、この広く用いられている方法によれば、少なくともゼロ以外の値のメルトフローインデックスを示し、これは標準的なポリマー溶融加工で見られるものに典型的でかつこれに匹敵する試験条件下で普通に見られるPTFEについての問題ではない。ポリマーの粘度が極めて高く、 $380 \times 10^{10} - 10^{13} \text{Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあることが報告されていることは、取り分け1,000,000g/モルを十分上回りかつ多くの場合に10,000,000g/モルの次数であることが引用されているポリマーの超高分子量と関連していると考えられる。実際に、「機械強度と靱性を得るには、PTFEの分子量が $10^7 - 10^8 \text{g/モル}$ の範囲にあることが必要である…」と述べられている（最新フルオロポリマー(Modern Fluoropolymers), J. Scheirs監修, Wiley(ニューヨーク), 1997, p. 240)。この高粘度のため、通常のPTFEは、標準的溶融加工法とは類似していない手法により有用な形状および物体に加工される。PTFEの棒材、シート、膜、繊維、およびコーティングは、例えば圧縮した粉末のラム押出、予備成形および焼結の後、場合によっては機械加工またはスライシング、ペースト押出、高平衡圧加工(high isostatic pressure processing)、懸濁紡糸など、および直接プラズマ重合によって製造される。不運なことには、これらの方法は一般には通常の溶融加工より経済的ではなく、またこの独特なポリマーを用いて製造することができる物体および生成物の種類および特徴が厳密に限定されている。例えば、ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、ナイロン、ポリ(メチルメタクリレート)ポリエステルなどの普通の熱可塑性ポリマーを容易に溶融加工して、複雑な形状であり、および/または例えば稠密、ボイドなし、薄い、透明または半透明の特徴の幾つか、すなわちPTFEから製造した生成物と容易には関連しない特性を示す様々な形態および生成物に容易に溶融加工することができる。

【0003】

PTFEの上記の欠点は、その発明以来実質的に認識されてきており、それ以来ずっと、このポリマーの加工し難さを回避するための方法が開発されてきている。例えば、コポリマーの粘度および融解温度を低下させる様々なコモノマーがPTFE高分子鎖に導入されてきている。コポリマーは、テトラフルオロエチレンモノマーの他に、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)、またはペルフルオロ-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、部分フッ素化モノマー、およびそれらの組合せなどと重合するものである。生成するコポリマーの幾つか(例えば、FEP、MFA, PFAおよびTeflonTM AFとしてあらわされるもの)は加工性を改良し、よく用いられる熱可塑性ポリマーの手法で加工することができる(WO 98 / 58105号明細書)。しかしながら、融解温度、および熱および化学的安定性低いといったホモポリマーPTFEの顕著な特性の幾つかまたはすべてが不利である。

【0004】

PTFEホモポリマーを加工するための特別な方法としては、例えば滑沢剤、可塑剤および加工助剤、並びにオリゴマー性ポリフッ素化物質およびヒドロカルビル末端TFEオリゴマー(例えば、VydaxTM 1000)が挙げられる(米国特許第4,360,488号、第4,385,026号明細書、およびWO 94 / 02547号明細書)。しかしながら、後

者の方法は、普通の P T F E のクリープ抵抗を改良しようとするものであり、2つの別個な融解温度を有する二方式形態学を生じかつ一般には標準的方法によって熔融加工することができる均質な P T F E 組成物を生じない。例えば、熱間圧縮成形のみが、標準的 P T F E と VydaxTM 1000 との混合物についてこれまでに知られており、これは約 330 - 338 の狭い温度範囲で好ましく行われる。他の上記した滑沢剤、可塑剤、および加工助剤の添加も、真に熔融加工性 P T F E 組成物は生じない。2 - 20 個の炭素原子を含むペルフルオロアルカンからの P T F E の超内生圧 (superautogeneous pressure) での溶液加工は、WO 94 / 15998 号明細書に開示されている。後者の方法は、熔融加工法とは明らかに異なっている。また、標準的 P T F E の分散および引き続いてポリエーテルエーテルケトンおよびポリフェニレンスルフィド (WO 97 / 43102 号明細書) およびポリ (DE 4112248 A1 号明細書) のような熱可塑性 (ホスト -) ポリマーへ熔融加工することも開示されている。後者の方法は、ニートの P T F E と比較して、生成する組成物の重要な物理化学的特性に欠陥を生じ、または不経済で厄介なホスト材料の除去が必要である。

【0005】

低分子量で低粘度の P T F E の等級がある。これらの等級はマイクロパウダーと呼ばれることが多く、通常はインキ、コーティング、および成核、内部潤滑、または部分的にはニートな P T F E の独特な物理化学的特性に由来する他の所望な特性などを損なう熱可塑性および他のポリマーにおいて添加剤として用いられる。低分子量 P T F E 等級は、その固形形態では、不運なことには、極端な脆性を示し、供給業者の少なくとも 1 社によれば、これらの P T F E の等級は . . . 「成形または押出粉末として用いられない」(Du Pont, ZonylTM データシート、および [url:http://www.dupont.com/teflon/fluoroadditives/about.html](http://www.dupont.com/teflon/fluoroadditives/about.html), 1998 年 7 月 7 日)。

従って、熔融加工性の熱可塑性ポリ (テトラフルオロエチレン) を開発して、生成物形態のより広いスペクトルにおいてこのポリマーの顕著な特性を利用し、この独特な材料の更に経済的な加工を行うことができるようにするための要望が続いている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】WO 94 / 02547 号明細書

【特許文献 2】WO 97 / 43102 号明細書

【特許文献 3】WO 98 / 58105 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4,360,488 号

【特許文献 5】米国第 4,385,026 号明細書

【特許文献 6】WO 94 / 15998 号明細書

【特許文献 7】DE 4112248 A1 号明細書

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】最新フルオロポリマー (Modern Fluoropolymers), J. Scheirs 監修, Wiley (ニューヨーク), 1997

【非特許文献 2】最新材料百科辞典 (The Encyclopedia of Advanced Materials), 第 2 巻, D. Bloor et al. 監修, Pergamon (オックスフォード), 1994

【非特許文献 3】Du Pont, ZonylTM データシート、および [url:http://www.dupont.com/teflon/fluoroadditives/about.html](http://www.dupont.com/teflon/fluoroadditives/about.html), 1998 年 7 月 7 日

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

(発明の概要)

意外なことには、特定の組の物理的特徴を有するポリ (テトラフルオロエチレン) は、上記のような不満足な状況を解決することを見出した。

従って、本発明の目的は、ゼロ以外の特定の範囲のメルトフローインデックスを有することを特徴とするPTFE等級を含んでなる良好な機械特性の溶融加工性の熱可塑性PTFE組成物を提供することである。以後に用いられる「良好な機械特性」という表示は、ポリマーが、熱可塑性用途、好ましくは毎分100%の伸び率で標準的周囲条件下で測定した破断点伸びが少なくとも10%である未配向の固形繊維またはフィルムに成形された溶融加工した熱可塑性樹脂のような用途で使用するのに適した特性を有することを意味する。

【0009】

更にもう一つの本発明の目的は、加工に好都合な範囲の約0.01 rad/s以下の振動数および380の温度で測定した複素粘性率の平坦値を示す良好な機械特性を有する溶融加工性PTFEを提供することである。

【0010】

本発明のもう一つの目的は、未配向固形形態で結晶化度が約1%-約60%であり、良好な機械特性を有する溶融加工性PTFEを提供することである。

【0011】

本発明の更にもう一つの目的は、特定の範囲のゼロ以外のメルトフローインデックスを有することを特徴とするPTFE等級を含んでなる良好な機械特性の溶融加工性の熱可塑性PTFE組成物を生成する溶融配合法を提供することである。

【0012】

更に、本発明の目的は、特定の範囲のゼロ以外のメルトフローインデックスを有することを特徴とするPTFE等級を含んでなるPTFE組成物を溶融加工して、良好な機械特性を有する有用な形状および製品とする方法を提供することである。

【0013】

本発明の更にもう一つの目的は、特定の範囲のゼロ以外のメルトフローインデックスを有することを特徴とするPTFE等級を含んでなるPTFE組成物を溶融加工することによって製造される良好な機械特性を有する有用な形状および製品を提供することである。

【0014】

本発明の更にもう一つの目的は、PTFEを含んでなる新規な有用形状および製品を提供することである。

【0015】

本発明の追加の目的、利点および新規な特徴は、部分的には以下の説明に記載され、また部分的には当業者には以下の検討を行う辞典で明らかになり、または本発明の実施によって習得することができる。本発明の目的および利点は、特許請求範囲に具体的に示した手段および組合せによって実現し、達成することができる。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、ピーク融解温度が少なくとも320であり、良好な機械特性を有する溶融加工性フルオロポリマーを提供する。また、ピーク融解温度が少なくとも320であり、良好な機械特性を有する溶融加工性フルオロポリマーを含んでなる連続ポリマー相を少なくとも部分的に含んでなる組成物および製品。

【0017】

本発明は、溶融加工性のテトラフルオロエチレンポリマー、または2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物を含んでなる組成物であって、上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とするものも提供する。また、溶融加工性のテトラフルオロエチレンポリマー、または2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物を含んでなる溶融加工性組成物の製造法であって、上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とする方法。また、溶融加工性のテトラフルオロエチレンポリマー、または2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物を含ん

でなる組成物を溶融加工することを含んでなる製品の製造法であって、上記ポリマーまたは上記の２種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とする方法。

【 0 0 1 8 】

本発明のもう一つの態様としては、溶融加工性ポリマーまたはポリマー組成物の接着剤としての使用が挙げられる。本発明は、本発明のポリマーまたは組成物を用いて部品を少なくとも１個の他の部品に接着することを含んでなる部品の結合法を提供する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本発明による P T F E の溶融加工フィルム of 応力 - 歪曲線。

【 図 2 】 標準的（超高分子量）P T F E の従来技術による市販の焼結したスカイブドフィルム。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

（ 発明の詳細な説明 ）

下記のもは、本発明で用いる定義した用語のリストである。

ボイドなし - 結晶化温度以下で、P P V E で 0 . 1 重量 % まで改質した焼結テトラフルオロエチレンポリマーなどの焼結テトラフルオロエチレンポリマー（最新フルオロポリマー (Modern Fluoropolymers), J. Scheirs 監修, Wiley (ニューヨーク, 1997), p. 253 に、ボイド含量が 2 . 6 % 以上であることが報告されている）より低いボイド含量を有するポリマーまたはポリマー組成物を表す。好ましくは、ボイドなしとは、その結晶化温度以下において、標本の（見掛け）密度および固有密度をその I R スペクトル分析法で測定した非晶質含量を介して重量測定法によって測定して決定した 2 % 未満のボイド含量を有するポリマーまたはポリマー組成物を表す（最新フルオロポリマー (Modern Fluoropolymers), J. Scheirs 監修, Wiley (ニューヨーク, 1997), pp. 240-255、特に p. 253 に記載されており、その全体的開示は、1997, p. 240 ）。

モノマー単位 - ポリマーの形成に用いたモノマー反応体に相当するポリマーの部分を表す。例えば、 $-C F_2 C F_2-$ は、モノマー反応体テトラフルオロエチレンから誘導されるモノマー単位を表す。

【 0 0 2 1 】

ポリ（テトラフルオロエチレン）

本発明による P T F E は、一般的にはテトラフルオロエチレンのポリマーである。しながら、本発明の範囲内では、P T F E は、例えばヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ - （ 2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール ） などのコモノマーが、P T F E ホモポリマーの熱および化学安定性のような独特の特性にあまり悪影響を与えないという条件で、少量の 1 種類以上のコモノマーを含んでなることもできると考えられる。好ましくは、このようなコモノマーの量は、約 3 モルパーセント（本明細書では「モル %」）を超過せず、更に好ましくは約 1 モル % 未満であり、特に好ましくは、0 . 5 モル % 未満のコモノマー含量である。全コモノマー含量が 0 . 5 モル % より大きい場合には、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）コモノマーの量が約 0 . 5 モル % 未満であり、更に好ましくは約 0 . 2 モル % 未満であるのが好ましい。適当なポリマーとしては、標準的条件下で測定したところ、約 3 2 0 、好ましくは約 3 2 5 、更に好ましくは約 3 2 7 を上回るピーク融解温度を有するものが挙げられる。好ましくは、ポリマーは 3 2 0 以下のピーク融解温度を持たず、更に好ましくはポリマーは 3 2 0 を上回る単一ピーク融解点を有する。最も好ましくは、P T F E ホモポリマーである。

【 0 0 2 2 】

更に、本発明による適当なポリ（テトラフルオロエチレン）としては、例えば極めて有利な熱可塑性流動性のような良好な機械特性を有するものが挙げられる。ポリマーの熱可塑性流動性という表示は、一般に用いられるメルトフローインデックス（M F I）の測定

法で容易に分析することができる。本発明の P T F E についての後者の方法は、21.6 kgの荷重で380 で A S T M 試験 D 1 2 3 8 - 8 8 に準じて好都合かつ再現性を持って行われ、本明細書ではメルトフローインデックス、あるいは M F I (3 8 0 / 2 1 . 6) と表される。これらの実験条件下および1時間の最大押出品収集時間では、従来の超高分子量 P T F E 等級の M F I は0である。

【0023】

好ましくは、本発明による P T F E 等級は、最大押出品収集時間が1時間では非ゼロ M F I (3 8 0 / 2 1 . 6) が約 2 . 5 g / 1 0 分未満である。更に好ましくは、P T F E は M F I (3 8 0 / 2 1 . 6) が約 0 . 0 0 0 5 - 約 2 . 5 g / 1 0 分であり、更に好ましくは約 0 . 2 g / 1 0 分 - 約 2 . 5 g / 1 0 分であり、最も好ましくは 0 . 2 5 g / 1 0 分 - 約 2 . 5 g / 1 0 分であることを特徴とする。用いる P T F E 等級の選択はある程度までは特定の最終生成物によって変化するが、約 0 . 2 5 - 約 2 g / 1 0 分がほとんどの応用に好ましい。本発明による P T F E 等級が比較的高いコモノマー含量を含んだ場合には、好ましい等級の M F I 範囲の上限を更に高くすることができる。例えば、P T F E が3モル%までのコモノマーを含むときには、M F I 範囲の上限は約 2 5 g / 1 0 分まで延長することができ、好ましい範囲は 0 . 1 - 約 1 5 であり、コモノマー含量が約 1 モル%以下であるときには、M F I 範囲は約 1 5 g / 1 0 分まで延長することができ、更に好ましくは M F I 範囲は 0 . 1 - 約 1 0 であり、0 . 3 モル%以下の含量では、適当な M F I は次に約 5 g / 1 0 分を超過し、更に好ましくは P T F E ポリマーについて上記範囲の M F I 値を有する。

【0024】

本発明によるポリ(テトラフルオロエチレン)のきわめて有利な熱可塑性流動性は、複素粘性率の絶対値として好都合に表されるその直線的粘弾性を特徴とする。好ましくは、本発明による P T F E 等級は、約 0 . 0 1 rad/s以下の振動数および380 の温度で測定した複素粘性率の絶対値は、約 $4 \cdot 10^5$ - 約 10^9 Pa·s であり、好ましくは約 $7 \cdot 10^5$ - 約 10^8 であり、更に好ましくは少なくとも $1 \cdot 5 \times 10^7$ Pa·s であり、最も好ましくは約 10^6 - 約 $5 \cdot 10^7$ Pa·s である。

【0025】

本発明によるポリ(テトラフルオロエチレン)は、良好な機械特性を有することに加えて、それから製造した生成物の靱性にとって有利な比較的低い結晶化度を特徴とする。この結晶化度は、ポリマー分析の当業者に知られている標準的方法によって示差走査熱量分析法(DSC)によって好都合に測定される。好ましくは、未配向形態で周囲圧力下、10 / 分の冷却速度で冷却することによって再結晶される本発明による一旦融解した P T F E 等級は、100%結晶性 P T F E について 102 . 1 J / g の値に対して約 1 % - 約 6 0 %、好ましくは約 5 % - 約 6 0 %、更に好ましくは少なくとも約 4 5 % - 5 5 % の結晶化度を有する(Starkweather, H.W., Jr. et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., Vol. 20, 751 (1982))。

【0026】

好ましくは、本発明による P T F E 等級は、M F I (3 8 0 / 2 1 . 6) が約 0 . 2 5 - 約 2 g / 1 0 分であり、一旦融解して再結晶した未配向材料の結晶化度が約 5 % であり、好ましくは 4 5 % を上回りかつ約 6 0 % 未満であり、好ましくは 5 5 % 未満であることを特徴とする。更に好ましくは、P T F E ポリマーは、単一ピーク融解点温度が 3 2 5 を上回るポリマーであり、好ましくはポリマーの均質な配合物および/またはホモポリマーである。

【0027】

本発明の P T F E 等級は、文献(例えば、W.H. Tuminello et al., Macromolecules, Vol. 21, pp. 2606-2610 (1988))に詳細に記載されており、当該技術分野で実施されているテトラフルオロエチレンの重合のための標準的な化学的方法によって合成することができる。更に、本発明による P T F E 等級は、通常の高分子量 P T F E の制御分解、例えば制御熱分解、電子線、ガンマーまたは他の放射線などによって調製することができる(最

新フルオロポリマー(Modern Fluoropolymers), J. Scheirs監修, Wiley(ニューヨーク), 1997;上記文献の全開示内容は、参考として本明細書に引用される)。更に、本発明において明らかにされるように、本発明のPTFE等級は例えば高メルトフローインデックス等級をより低い、例えば0.5g/10分以下またはゼロのメルトフローインデックスを有する等級のものの適量と配合して、所望な範囲のメルトフローインデックス、粘度または結晶化度を有する混合材料を得ることによって製造することができる。例えばこれらの分析手段を用いるMFI-試験法、粘度測定および結晶化度測定の性質が比較的単純であるため、ポリマー配合の当業者であれば、様々なPTFE等級の相対比を容易に調節し、本発明による溶融加工性の熱可塑性PTFE組成物を得ることができる。

【0028】

本発明は、2種類以上の本発明のテトラフルオロエチレンポリマーを配合することによって形成されるポリマーなどの溶融加工性テトラフルオロエチレンポリマーを少なくとも15重量%、好ましくは少なくとも45重量%、更に好ましくは少なくとも95重量%含む連続相を含んでなる組成物および製品も考慮している。典型的な組成物としては、連続相が、タルク、ガラスおよび/または他の無機または有機粒子のような充填剤を充填したPTFEホモポリマーを少なくとも99重量%含んでなる組成物または製品が挙げられる。充填剤は、総組成物(連続相および充填剤を包含する)の10-90重量%であり、好ましくは10-45重量%であり、更に好ましくは30重量%未満であることができる。

【0029】

本発明による組成物は、場合によっては他のポリマー、添加剤、薬剤、着色料、充填剤(例えば、補強および/または経費節減用)、特性向上用などの補強物質、例えばガラス、アラミド、炭素繊維など、可塑剤、滑沢剤、加工助剤、発泡剤または起泡剤、電氣的導体、他のポリマー、例えばポリ(テトラフルオロエチレン)、フッ素化ポリマーおよびコポリマー、ポリオレフィンポリマーおよびコポリマー、およびゴムおよび熱可塑性ゴム配合物などを挙げることができる。特定の用途によっては、上記の任意の添加成分およびそれぞれの量は、標準的ポリマー加工、配合および応用の当業者に知られている標準的実施法によって選択される。

【0030】

加工

本発明によるPTFE組成物を、当該技術分野で周知の熱可塑性ポリマーに用いられる一般的な溶融加工法を用いて有用な材料のシートまたは配合した、単一および多成分形状および製品に加工することができる。このような方法の典型的例は、造粒、ペレット化、(溶融)配合、溶融混合、射出成形、溶融吹込成形、溶融圧縮成形、溶融押出、溶融注入成形、溶融紡糸、吹込成形、溶融コーティング、溶融接着、溶接、溶融回転成形、浸漬吹込成形、溶融含浸、押出吹込成形、溶融ロールコーティング、型押、真空成形、溶融同時押出、発泡、カレンダーリング、圧延などである。

【0031】

本発明によるPTFE組成物の溶融加工は、その最も一般的形態では、組成物をPTFEの結晶融解温度より高い温度に加熱し、一旦融解した材料は典型的には約320-335(好ましくは400未満)の範囲であるが、これより幾らか低いまたは高い温度でもよく、粘稠なポリマー流動相を生じることを含んでなる。結晶融解温度を上回る標準的(超高分子量)とは異なり、本発明によるPTFE等級は最初のポリマー粒子の形態のボイドおよびメモリーから除くことができる均質溶融体を形成する。後者の溶融体は、通常的手段によって所望な形態に造形した後、またはこれと同時にPTFEの結晶融解温度以下の温度に冷却し、良好かつ有用な機械特性を有する物体または製品を生じる。好ましい態様では、造形したPTFE溶融体を10/分を上回り、更に好ましくは50/分を上回る冷却速度で結晶化温度以下まで急冷し、靱性が一層高い繊維およびフィルムのような物体を生成する。

【0032】

本発明によって製造されたある種の製品、例えば繊維およびフィルムのようなこれらに

限定されないものを、次に延伸し、または１以上の方向に変形させ、型押などを行い、物理化学的、機械的、バリアー、光学のおよび／または表面特性を更に改良し、または後処理（例えば、急冷、熱処理、圧力処理、および／または化学的処理）を行うことができる。上記の方法およびそれらの多数の改質法、および他の成形および造形および後加工法は、周知であり、一般に実施されている。熱可塑性ポリマー加工の当業者は、極めて経済的でありかつ所望な最終生成物または生成物中間体にとって適当な溶融加工および任意の後加工技術を選択することができる。

【００３３】

生成物および応用

本発明により考慮される生成物は多数であり、広汎な様々な応用分野を包含する。これは、ＰＴＦＥが食品接触および生物医学的用途に承認されているので、特に真実である。本発明の範囲および用途を限定することなく、幾つかの実例生成物を以下に説明する。一般的には、本発明による生成物および材料は、標準的（超高分子量）ＰＴＦＥ、およびその改質した溶融加工性コポリマーの多くによって現在包含されているほとんどまたはすべての用途を包含する。従って、取り分けワイヤーおよびケーブル産業、プリント回路板産業、化学的加工産業、半導体産業、自動車産業、屋外製品およびコーティング産業、食品産業、生物医学的産業のような産業での応用が考えられ、更に一般的には高放出、非付着性、高温安定性、高耐薬品性、難燃性、防汚性、耐紫外線性、低摩擦および低誘電率の任意の組合せを必要とする産業および用途での応用が考えられる。

【００３４】

特に、ＰＴＦＥは、例えばワイヤー（および／またはワイヤーコーティング）、光学繊維（および／またはコーティング）、ケーブル、プリント回路板、半導体、自動車部品、屋外製品、食品、生物医学的中間体または生成物、複合材料、溶融紡糸したモノ-またはマルチ-フィラメント繊維、配向または未配向繊維、中空、多孔性または稠密成分、織布または不織布、フィルター、膜、フィルム、多層および／または多成分フィルム、バリアーフィルム、容器、バッグ、ボトル、棒材、ライナー、器、パイプ、ポンプ、弁、Ｏ-リング、伸縮継手、ガスケット、熱交換器、射出成形品、透視製品、密封性包装材料、形材、および／または熱可塑性溶接部品である、製品の少なくとも部分を形成するのに用いることができる。好ましい製品としては、繊維、フィルム、コーティング、およびこれらを含んでなる製品を挙げることができる。

【００３５】

本発明によって製造することができる中間体および最終使用者生成物の典型的例としては、粒質物、熱可塑性複合体、溶融防止したモノ-およびマルチ-マルチ-フィラメント繊維、配向または未配向繊維、中空、多孔性または稠密な単一-および多-成分、布帛、布、フェルト、ガスハウス濾過バッグ(gas house filtration bags)、シート、膜、フィルム（薄いおよび厚い、稠密および多孔性）、容器、バッグ、ボトル、一般的に単純および複雑な部品、棒材、チューブ、形材、容器のライナーおよび内部成分、タンク、カラム、パイプ、管継手、ポンプおよび弁、Ｏ-リング、シール、ガスケット、熱交換器、ホース、伸縮継手、収縮性チューブ、コーティング、例えば保護コーティング、静電塗装、ケーブルおよびワイヤーコーティング、光学繊維コーティングなどが挙げられるが、これらに限定されない。上記の生成物および製品は、部分的または全体的に本発明によるＰＴＦＥ組成物を含んでなることができ、または場合によっては非類似材料、例えば多層および多成分フィルム、コーティング、射出成形品、容器、パイプ、形材などが挙げられる。

【００３６】

本発明によるＰＴＦＥ等級は容易に加工して、機械的凝集性で、強靱で薄く稠密および／または半透明な物体とすることができることにより、標準的（超高分子量）等級が加工し難いため、いやしくも容易または経済的に得ることができなかったＰＴＦＥの新規な応用分野、特に粉末形態の残渣およびボイドがないことにより後者の材料の使用が禁止されてきた分野が考えられる。好ましくは、本発明のポリマーは、１mmの厚みのフィルムに成形され、その結晶化温度以下の温度で試験を行うと、フィルムを通してイメージを透視す

ることができる十分な半透明性を有し、好ましくは歪みなしに容易に認識することができるような十分な透明性を有する。

【0037】

これらの有益な特性の幾つかを利用する本発明のポリマーまたはポリマー組成物の典型的な用途としては、透視、密封性包装材料、バリヤーフィルムおよびキャップ、相似被覆、稠密なチューブおよびライナー、薄壁の複雑な射出成形部品などが挙げられる。

【0038】

本発明によるPTFE等級は、その熱可塑性により、最終製品および中間体生成物の簡単かつ経済的な生産に用いることができるだけでなく、他の機能についても有用である。本発明の範囲を限定するものではないこのような機能の典型的例は、接着および溶接である。後者は、通常のPTFEに関連して十分に認識されている困難を有する（最新フルオロポリマー(Modern Fluoropolymers), J. Scheirs監修, Wiley(ニューヨーク), 1997, p. 251)。本発明によるPTFE等級は、例えばそれ自身並びに他のフルオロポリマー、好ましくは通常の高分子量PTFE生成物、例えばフィルム、シートなどに優れた接着剤であることが分かった。本発明によるPTFE等級の少量を互いに接着しようとする2個以上の表面間の粉末、フィルムまたは他の形態に挿入し、前者の材料を液化した後、僅かなまたは適度な圧力下で固化することにより、本発明のPTFE等級によって提供された極めて強力な接着結合を生じることが分かった。

【0039】

下記の具体例は、本発明の様々な態様を例示する目的で提示するものであり、本発明を制限するものと解釈すべきではない。

【実施例】

【0040】

下記の例は、本発明の特定の態様として、本発明の実施および利点を示す目的で示される。これらの例は、例示のために提供され、以下の明細書または特許請求の範囲を如何なるやり方でも制限しようとするものではないことが理解される。

【0041】

一般的方法および材料

メルトフローインデックス 本明細書記載のメルトフローインデックス(MFI)の値は、Zweick 4106装置を用いて1時間の最大押出物収集時間中に380 の温度および21.6 kgの荷重でASTMスタンダードD1238-88に従って測定される。

【0042】

粘度 様々なPTFE等級の複素粘性率の絶対値を、標準的プレート-プレートジオメトリ(plate-plate geometry)を用いて380 で100 rad/sおよび $3 \cdot 10^{-3}$ rad/sの数個の振動数について小振幅振動子剪断実験(Rheometrics Dynamic Spectrometer RDS-II)から測定した。直線範囲を、100 rad/sでの歪み-掃引実験から推定した。

【0043】

熱分析 熱分析は、Netzsch示差走査型熱量計(DSC、200型)を用いて行った。約5 mgの試料を、10 /分の標準的速度で加熱した。以後に示す融解温度は、一旦融解して(380)冷却した(10 /分)材料の吸熱性ピーク温度を表す。結晶化度は、100%結晶性PTFEについて102.1 J/gの値を有する同じ標本の融合エンタルピーから測定した(Starkweather, H.W., Jr. et al., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., Vol. 20, 751 (1982))。

【0044】

機械的データ 引張試験を、Intron Tensile Tester(4411型)を用いて、室温にて12 mmゲージ長および2 mm幅の垂鈴型標本および繊維上で行った。ゲージ繊維長は、20 mmであった。標準的伸び率は、100%/分であった。

【0045】

材料 Du Pont (TeflonTM, ZonylTM)、Ausimont(AlgoflonTM)、およびDyneonから購入した様々な等級のPTFEを用いた。下記の表Iは、380 で一旦融解して10 /分で冷却

することによって再結晶した材料の融解温度および結晶化度、および本発明以外のおよび本発明による等級を包含する様々な等級のMFI (380/21.6) の概要を示す。

【0046】

【表1】

表 I

PTFE 等級	融解温度* (℃)	結 晶 化 度 (%)	MFI (380/21.6) (g/10 分)
I Zonyl® 1200	325.9	64.8	>>1,000
II Zonyl® 1100	325.0	67.2	>1,000
III Zonyl® 1600	329.0	68.9	150
IV Dyneon® 9207	329.8	65.1	55
V Zonyl® 1000	329.3	59.5	52
VI 配合物 V/XX**	331.6	60.5	35
VII Dyneon® 9201	330.5	60.9	22
VIII 配合物 V/XX**	331.4	59.9	15
IX Zonyl® 1300	329.9	60.5	10
X Algoflon® F5AEX	330.7	61.7	9
XI Zonyl® 1400	330.8	57.3	2.8
XII Algoflon® L206	332.3	60.8	2.6
XIII 配合物 IX/XX**	331.2	51.9	1.8
XIV 配合物 XI/XIX**	329.3	49.9	1.2
XV 配合物 V/XIX**	329.4	51.4	1.0
XVI 配合物 XI/XIX**	329.7	47.6	0.8
XVII 配合物 IX/XX**	330.5	50.9	0.8
XVIII 配合物 IX/XX**	331.5	47.5	0.6
XIX Zonyl® 1500	327.5	44.2	0.2
XX Teflon® 6	328.6	33.7	0

* 注：総ての等級は、PTFE に典型的な室温付近での周知の熱転移および上記の高温で1個だけの主要な融解吸熱量を示した。

** 配合物の組成および調製については、例7を参照されたい。

【0047】

比較例 A

PTFE 等級 I - XII (表 I) を、380 にてCarverプレス (M型、25T) を用いて1メートルトン (t) で5分間、10tで10分間溶融圧縮成形した後、4tで4分間室温まで冷却し、約4×4×0.1cmのブラックとした。総ての等級は、脆性生成物を生じ、そのほとんどは破断なしに金型から取り出すことができないことが分かった。この例は、MFI値が約2.5より大きいPTFEのニート等級は有用な機械特性を有する溶融加工製品に用いることができないことを示している。

【0048】

例 1

例1を、PTFE 等級XIII - XVIIIを用いて繰返した。材料を、380 にてCarverプレス (M型、25T) を用いて1メートルトン (t) で5分間、10tで10分間溶融圧縮成形した後、4tで4分間室温まで冷却し、約4×4×0.1cmのブラックとした。これらの等級は、機械的に凝集性の半透明試料を生じ、これは金型から容易に取り出し、破断なしに折り曲げることができることが分かった。この例は、MFI値がゼロではないが約2.5未満の等級を、有用な機械特性を有するPTFEの溶融加工製品に用いることがで

きることを示している。

【0049】

比較例 B

P T F E 等級 I - XII のフィルムを、380 にて Carver プレス (M 型、25 T) を用いて溶融圧縮成形する試みを行った。総ての等級は、脆性生成物を生じ、破断なしに金型から機械的に取り出すことができなかった。この例は、M F I 値が約 2.5 より大きいニート等級は有用な機械特性を有する溶融加工自立フィルムの製造に用いることができないことを示している。

【0050】

例 2

例 B を、P T F E 等級 XIII - XVIII を用いて繰返した。材料を、380 にて Carver プレス (M 型、25 T) を用いて 1 メートルトン (t) で 5 分間、10 t で 10 分間溶融圧縮成形した後、4 t で 4 分間室温まで冷却し、約 15 × 15 × 約 0.025 cm の薄フィルムとした。これらの等級は、機械的に凝集性の半透明で柔軟なフィルムを生じ、金型から容易に取り出すことができることが分かった。この例は、M F I 値がゼロではないが約 2.5 未満の等級を、P T F E の薄い機械的に凝集性フィルムの溶融加工に用いることができることを示している。

【0051】

溶融加工した P T F E フィルムの機械特性を、上記の標準的方法に準じて測定した。典型的な応力 - 歪み曲線 (A) を、比較の目的で厚みが 0.40 mm の市販の前成形 / 焼結したスカイブドフィルム (B) の試料の曲線と共に図 1 に示す。この形状は、溶融加工した P T F E フィルム (ここでは、等級 XVI (表 I)) が明確な降伏点および歪硬化を有する熱可塑性の半結晶性ポリマーの典型的な変形特性を有することを示している。応力 - 歪曲線 A および B は互いに似ており、これらの溶融加工した P T F E フィルムは超高分子量を有する通常の P T F E と比較するとき、機械特性が実質的に劣っていないことを示唆している。これら 2 種類の生成物の機械的データを、表 II にまとめる。

【0052】

【表 2】

表 II

PTFE フィルム	降伏応力 (Mpa)	引張強度 (名目, Mpa)	破断点伸び (%)
スカイブドフィルム	12.8	36.1	476
PTFE 等級 XVI の 溶融加工フィルム	12.6	20.9	427

【0053】

本発明によるフィルムの優れた機械特性は、この試料を 200 以上の温度で 15 時間を上回る期間保管することによって影響を受けなかった。

【0054】

更に、溶融加工した P T F E フィルムは、市販のスカイブド材料と異なり、稠密かつ半透明であり、これを通して約 1 mm のフィルム厚みまで字句を読み取ることができた。

【0055】

比較例 C

P T F E 等級 I - XII および XX を、温度を 380 に保持し、直径が 1 mm (長さ / 直径比 1) のダイを備えた実験室用の溶融紡糸装置 (SpinLine, DACA Instruments) に導入した。P T F E 等級 I - XII は、押出物が脆くて早期に破断を生じるため、モノフィラメントとして収集することはできなかった。超高分子量 P T F E 等級 XX は、材料の粘度が高いた

め (M F I がゼロ)、5 kN (装置の限界) までの荷重でも溶融紡糸することができなかった。

【 0 0 5 6 】

例 3

例 C を、P T F E 等級を用いて繰返した。P T F E モノフィラメントを、ボビンに集めた。フィラメントは強靱であり、室温で 4 を上回る延伸比まで容易に延伸することができた。

【 0 0 5 7 】

溶融紡糸繊維の機械特性を、上記で詳説した方法によって測定した。その引張強度は、0 . 1 G P a を超過した。

【 0 0 5 8 】

比較例 D

P T F E 等級 I - XII および XX を、温度を 3 8 0 に保持し、直径が 2 mm の出口ダイを備えた実験室用の再循環二軸スクリー押出機 (MicroCompounder, DACA Instruments) に導入した。P T F E 等級 I - XII は、押出物が極めて脆く、早期に破断を生じるため、連続押出物として収集することはできなかった。超高分子量 P T F E 等級 XX は、材料の粘度が高いため (M F I がゼロ)、押出すことができなかった。

【 0 0 5 9 】

例 4

例 D を、P T F E 等級 XIII - XVIII を用いて繰返した。連続 P T F E 押出物を容易に集めた。押出物は、容易に切り刻んで粒質物とし、または延伸してモノフィラメントとすることができた。

【 0 0 6 0 】

例 5

P T F E 等級 XV を、3 8 0 でブラベンダー D S K 2 5 のセグメント化された同時回転押出機 (直径 2 5 mm、アスペクト比 2 2) 中で、それぞれ各種染料 (AmaplastTMBlue HB, Red RP, Yellow NX, ColorChem Int. Corp.) 0 . 1 重量 %、T i O₂ (Fluka) 1 0 %、アラミドパルプ (TwaronTM, Akzo Nobel) 1 0 重量 %、および切り刻んだ 1 5 mm の長さの炭素繊維 2 0 重量 % と溶融混合した。次いで、得られた混合材料を、例 1 の方法に準じて溶融加工してブラックとした。薄片 (約 0 . 1 mm) について光学顕微鏡観察を行ったところ、いずれの場合にも極めて均質な混合物および複合体が得られることが分かった。この例は、本発明による P T F E を溶融混合することができることを示している。

【 0 0 6 1 】

比較例 E

高分子量 P T F E の市販のスカイブドフィルム (skived film) の約 7 × 1 × 0 . 0 4 cm の 2 枚のストリップを、一緒に Carver プレス (M 型、2 5 T) で 3 8 0 の温度にて 1 t 未満の荷重で 2 分間プレスした後、室温まで冷却した。これらのストリップは、大して力を加えることなく互いに分離することができ、これは接着力に乏しいことを示唆しており、通常の P T F E の容積で見られる問題点を示している。

【 0 0 6 2 】

例 6

例 E を繰返した。しかしながら、P T F E 等級 X V の溶融加工したフィルムの小片 (約 1 × 1 × 0 . 0 2) を、高分子量 P T F E の市販のスカイブドフィルムの約 7 × 1 × 0 . 0 4 c m の 2 枚のストリップの間に置いた。このサンドイッチ構造も、一緒に Carver プレス (M 型、2 5 T) で 3 8 0 の温度にて 1 t 未満の荷重で 2 分間プレスした後、室温まで冷却した。これらのストリップは、スカイブド材料ストリップの一方または両方が過度の可塑性変形を示した後にのみ互いに分離することができ、これは、この等級が例えば通常の P T F E に対して顕著な接着特性を有することを示唆している。

【 0 0 6 3 】

例 7

P T F E 等級VおよびXIX、XIおよびXIX、およびIXおよびXXの様々な量（総量 9 0 g）をそれぞれ（表 1 参照）プラベンダー溶融ニーダー（Plasti-corder PL 2000型）に導入し、約 3 8 0 の温度で 6 0 rpmに保持した。約 1 分後、通常の熱可塑性樹脂の溶融体のように作用する透明な均質溶融体を形成した。混合を 1 0 分間継続した後、配合生成物を取り出した。様々な配合物のMFI値を測定した。結果を、表IIIに示す。

【 0 0 6 4 】

【表 3】

表 III

PTFE 等級	重量比 (-)	MFI (380/21.6) (g/10 分)
IX+XX	45-55	0.6
IX+XX	50-50	0.8
XI+XIX	10-90	0.8
V+XIX	12.5-87.5	1.0
XI+XIX	25-75	1.2
IX+XX	60-40	1.8

【 0 0 6 5 】

この例は、MFI値が所望な範囲にあるPTFE等級は、1個以上のそれぞれのMFIの値が高すぎるまたは / および低すぎる P T F E 等級の溶融混合によって調製することができることを示している。

【 0 0 6 6 】

例 8

P T F E 等級VおよびXIX、およびIXおよびXXの様々な量（総量 9 0 g）をそれぞれ（表 1 参照）プラベンダー溶融ニーダー（Plasti-corder PL 2000型）に導入し、約 3 8 0 の温度で 6 0 rpmに保持した。約 1 分後、通常の熱可塑性樹脂の溶融体のように作用する透明な均質溶融体を形成した。混合を 1 0 分間継続した後、配合生成物を取り出した。様々な P T F E 試料の複素粘性率の絶対値を、小振幅振動子剪断実験から測定した。結果を、表 IVに示す。

【 0 0 6 7 】

【表 4】

表 IV

PTFE 等級	重量比 (-)	粘度 (Pa.s)
V+XIX	60-40	9.3×10^5
V+XIX	40-60	5.5×10^6
V+XIX	20-80	8.4×10^6
V+XIX	10-90	1.3×10^7
IX+XX	60-40	1.2×10^7
IX+XX	50-50	1.8×10^7
IX+XX	45-55	2.4×10^7

【 0 0 6 8 】

同じ P T F E 試料を、例 2 の方法に準じて、フィルムに加工した。総てのフィルムは、良好な機械特性を示すことが分かった。

【 0 0 6 9 】

本発明の特定の態様を説明したが、それらの多くの改質は容易に現れ、または当業者に示唆することができ、従って、本発明は特許請求の範囲の精神および範囲によってのみ制限されるものである。

【 0 0 7 0 】

(参 照 事 項)

(1) ピーク融解温度が少なくとも 3 2 0 であり、良好な機械特性を有する、溶融加工性フルオロポリマー。

(2) フルオロポリマーの破断点伸びが 1 0 % より大きい、(1) に記載のフルオロポリマー。

(3) 上記のフルオロポリマーのメルトフローインデックスが 0 . 2 g / 1 0 分より大きく 2 . 5 g / 1 0 分未満である、(1) または (2) に記載のフルオロポリマー。

(4) 上記のフルオロポリマーがテトラフルオロエチレンである、(1) - (3) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(5) フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンモノマー単位とは異なる少なくとも 1 種類以上のフルオロ - モノマー単位を少量含んでなる、(1) - (4) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(6) 上記のフルオロポリマーが、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) 、および / またはペルフルオロ - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソール) から誘導される少なくとも 1 種類以上のフルオロ - モノマー単位を含んでなる、(1) - (5) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(7) 上記のフルオロポリマー中の少なくとも 1 種類以上のフルオロ - モノマー単位の量が 3 モル % 未満である、(5) - (6) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(8) 上記のフルオロポリマー中のペルフルオロ (アルキルビニルエーテル) から誘導されるフルオロ - モノマー単位の量が 0 . 5 モル % 未満である、(5) - (6) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(9) 一旦融解した後のフルオロポリマーの結晶化度が 1 % - 6 0 % である、(1) - (8) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(1 0) フルオロポリマーの 0 . 0 1 rad/s で測定した複素粘性率の絶対値が $1 . 5 \times 10^7$ Pa.s - 10^9 Pa.s である、(1) - (9) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(1 1) フルオロポリマーがボイドなしである、(1) - (1 0) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(1 2) 上記フルオロポリマーの厚みが 1 mm のフィルムがその結晶化温度以下の温度で十分透明であり、このフィルムを通して観察したイメージを容易に認識することができる、(1) - (1 1) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマー。

(1 3) (1) - (1 2) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマーを含んでなる連続的ポリマー相を含んでなる組成物。

(1 4) 組成物が、上記フルオロポリマーを少なくとも約 1 5 重量 % 含む連続相を含んでなる、(1 3) に記載の組成物。

(1 5) (1) - (1 4) のいずれか 1 項に記載のフルオロポリマーを含んでなる製品。

(1 6) 製品が、少なくとも部分的には上記フルオロポリマーの溶融加工によって形成される、(1 5) に記載の製品。

(1 7) 上記製品がワイヤー、光学繊維、ケーブル、プリント回路板、半導体、自動車部品、屋外製品、食品、生物医学的中間体または生成物、複合材料、溶融紡糸したモ

ノ - またはマルチ - フィラメント繊維、配向または未配向繊維、中空、多孔性または稠密成分、織布または不織布、フィルター、膜、フィルム、多層およびノまたは多成分フィルム、バリアーフィルム、容器、バッグ、ボトル、棒材、ライナー、器、パイプ、ポンプ、弁、O - リング、伸縮継手、ガスカート、熱交換器、射出成形品、透視製品、密封性包装材料、型材、およびノまたは熱可塑性溶接部品である、(15) または (16) に記載の製品。

(18) 上記フルオロポリマーが2つの部分を互いに接着し、上記部分の少なくとも一つがテトラフルオロエチレンポリマーを含んでなる、(15) - (17) のいずれか1項に記載の製品。

(19) 溶融加工性のテトラフルオロエチレンポリマー、または2種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物を含んでなる組成物であって、上記ポリマーまたは2種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することを特徴とする、組成物。

(20) 上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物のピーク融解温度が少なくとも320 である、(19) に記載の組成物。

(21) 上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物のメルトフローインデックスが0.2g / 10分より大きく2.5g / 10分未満である、(19) または (20) に記載の組成物。

(22) 上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物の破断点伸びが10%より大きい、(19) - (21) のいずれか1項に記載の組成物。

(23) 上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物の少なくとも1つのポリマーが、テトラフルオロエチレンモノマー単位とは異なる少なくとも1種類以上のフルオロ - モノマー単位を少量含んでなる、(19) - (22) のいずれか1項に記載の組成物。

(24) 上記の少なくとも1種類以上のフルオロ - モノマー単位が、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)、およびペルフルオロ(2、2 - ジメチル - 1、3 - ジオキソール)から誘導される、(23) に記載の組成物。

(25) 上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物の少なくとも1つのポリマーにおける上記の少なくとも1種類以上のフルオロモノマー単位の量が3モル%未満である、(23) または (24) に記載の組成物。

(26) 上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物の少なくとも1つのポリマーにおけるペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)から誘導されるフルオロ - モノマー単位の量が0.5モル%未満である、(23) - (25) のいずれか1項に記載の組成物。

(27) 一旦融解した後の上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物の結晶化度が1% - 60%である、(19) - (26) のいずれか1項に記載の組成物。

(28) 上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物のメルトフローインデックスが0.25g / 10分 - 2g / 10分である、(19) - (27) のいずれか1項に記載の組成物。

(29) 上記ポリマーまたは上記の2種類以上のポリマーの配合物の0.01rad/sで測定した複素粘性率の絶対値が $1.5 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ - $10^9 \text{Pa} \cdot \text{s}$ である、(19) - (28) のいずれか1項に記載の組成物。

(30) 組成物が、他のポリマー、充填剤、添加剤、薬剤、およびノまたは着色料をも含んでなる、(19) - (29) のいずれか1項に記載の組成物。

(31) 組成物が、他のフッ素化ポリマーおよびノまたはコポリマー、ポリオレフィンポリマーおよびノまたはコポリマー、およびノまたはゴムおよびノまたは熱可塑性ゴム配合物をも含んでなる、(19) - (30) のいずれか1項に記載の組成物。

(32) 組成物がボイドなしである、(19) - (31) のいずれか1項に記載の組成物。

(3 3) 組成物の厚みが 1 mm のフィルムがその結晶化温度以下の温度で十分透明である、(1 9) - (3 2) のいずれか 1 項に記載の組成物。

(3 4) (1 9) - (3 3) のいずれか 1 項に記載のポリマー組成物を形成することを含んでなる、溶融加工性組成物の製造法。

(3 5) 上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物の少なくとも 1 つが、少なくとも部分的にはテトラフルオロエチレンを重合することによって形成される、(3 4) に記載の方法。

(3 6) 上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物の少なくとも 1 つが、少なくとも部分的にはテトラフルオロエチレンポリマーを分解することによって形成される、(3 4) または 3 5 に記載の方法。

(3 7) 上記ポリマーまたは上記ポリマーの配合物が、少なくとも部分的には 2 種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーを配合することによって形成される、(3 4) - (3 6) のいずれか 1 項に記載の方法。

(3 8) ポリマー組成物が、少なくとも部分的にはメルトフローインデックスが 0 . 5 g / 1 0 分未満である 1 種類以上のポリマーまたはポリマー混合物を配合することによって形成される、(3 4) - (3 7) のいずれか 1 項に記載の方法。

(3 9) 溶融加工性組成物を成形して製品とする、(3 4) - (3 8) のいずれか 1 項に記載の方法。

(4 0) 溶融加工性テトラフルオロエチレンポリマー、または
2 種類以上のテトラフルオロエチレンポリマーの溶融加工性配合物

を含んでなる組成物を溶融加工することを含んでなる製品の製造法であって、

上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物が良好な機械特性を有することと特徴とする、方法。

(4 1) 上記ポリマーまたは上記の 2 種類以上のポリマーの配合物の破断点伸びが 1 0 % より大きい、(4 0) に記載の方法。

(4 2) 上記ポリマー組成物のメルトフローインデックスが 0 g / 1 0 分より大きくかつ 2 5 g / 1 0 分未満である、(4 0) または 4 1) に記載の方法。

(4 3) 溶融加工性組成物の 0 . 0 1 rad/s で測定した複素粘性率が $4 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ - $10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である、(4 0) - (4 2) のいずれか 1 項に記載の方法。

(4 4) 一旦融解した後の溶融加工性組成物の結晶化度が 1 % - 6 0 % である、(4 0) - (4 3) のいずれか 1 項に記載の方法。

(4 5) 溶融加工が、造粒、ペレット化、溶融配合、溶融ブレンディング、射出成形、溶融吹込成形、溶融圧縮成形、溶融押出、溶融注入成形、溶融紡糸、吹込成形、溶融コーティング、溶融接着、溶接、溶融回転、成形、浸漬吹込成形、溶融含浸、押出吹込成形、溶融ロールコーティング、型押、真空成形、溶融同時押出、発泡、カレンダーリング、および / または圧延を包含する、(4 0) - (4 4) のいずれか 1 項に記載の方法。

(4 6) (1 9) - (3 3) のいずれか 1 項に記載の組成物を用いて部品を少なくとも 1 個の別の部品に接着することを含んでなる、部品の接続法。

(4 7) 上記部品の少なくとも 1 個がフルオロポリマーを含んでなる、(4 6) に記載の方法。

(4 8) 上記部品の少なくとも 1 個がテトラフルオロエチレンポリマーを含んでなる、(4 6) または 4 7) に記載の方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 スミス、ポール
スイス国 チューリッヒ、フッテンシュタイク 1 0
- (72)発明者 フイスヤゲル、イエロエン
スイス国 チューリッヒ、ユニフェルジタトシュトラッセ 5 7
- (72)発明者 バスチアーンセン、セース
オランダ国 マーストリヒト、ブリュッセルゼヴク 2 5 2
- (72)発明者 テルフォールト、テオドルス
スイス国 チューリッヒ、ハルデンバッハシュトラッセ 3 0
- F ターム(参考) 4J002 BB00X BD15W BD15X GB00 GK00 GN00 GP00
4J100 AC26P AC27Q AE09Q BB12Q CA01 CA04 DA09 DA62

【外国語明細書】
2012180531000001.pdf