

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-526948
(P2011-526948A)

(43) 公表日 平成23年10月20日(2011.10.20)

(51) Int.Cl.

C08L 27/12 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)

F 1

C08L 27/12
C08K 7/06

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-516454 (P2011-516454)	(71) 出願人	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 NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成21年6月17日 (2009.6.17)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成22年12月28日 (2010.12.28)	(72) 発明者	ジェイコブ ラヒジャニ アメリカ合衆国 19803 デラウェア 州 ウィルミントン キルバーン ロード 708
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/047646		
(87) 國際公開番号	W02010/002592		
(87) 國際公開日	平成22年1月7日 (2010.1.7)		
(31) 優先権主張番号	61/077,286		
(32) 優先日	平成20年7月1日 (2008.7.1)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐クリープ性フルオロポリマー

(57) 【要約】

耐クリープ性フルオロポリマーが、約 7 g / 10 分以下のメルトフロー率を有する溶融加工可能なフルオロポリマーを粉碎炭素纖維とブレンドし、得られたブレンドから物品を形成することによって製造され、ブレンドの炭素纖維含有率は、炭素纖維とフルオロポリマーとの総重量を基準にして約 15 ~ 35 重量 % である。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

約 7 g / 10 分以下のメルトフロー率を有する溶融加工可能なフルオロポリマーを粉碎炭素纖維と溶融ブレンドするステップと、得られた溶融ブレンドから物品を形成するステップとを含み、前記溶融ブレンドの炭素纖維含有率が、前記炭素纖維と前記フルオロポリマーとの総重量を基準にして約 15 ~ 35 重量 % である、方法。

【請求項 2】

前記炭素纖維が表面処理されていない、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記フルオロポリマーが少なくとも約 10 個の重合時極性末端基 / 炭素原子 10^6 個を含有する、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 4】

前記炭素纖維が約 1600 マイクロメートル以下の平均長さを有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記溶融加工可能なフルオロポリマーの標準的な圧縮成形温度よりも少なくとも 20 高い温度で前記溶融ブレンドを製造するステップを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

約 7 g / 10 分以下の MFR を有するフルオロポリマーのマトリックスと、前記マトリックス中に分散された約 1600 マイクロメートル以下の長さを有する 15 ~ 35 重量 % 粉碎炭素纖維とを含む、組成物。 20

【請求項 7】

23 において少なくとも約 800 MPa の引張弾性率を有し、前記フルオロポリマーがパーフルオロポリマーである、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記炭素纖維が表面処理されていない、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記フルオロポリマーが少なくとも約 10 個の重合時極性末端基 / 炭素原子 10^6 個を含有する、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記 MFR が約 4 g / 10 分以下である、請求項 6 に記載の組成物。 30

【請求項 11】

前記炭素纖維の平均長さが約 1600 マイクロメートル以下である、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記炭素纖維が約 400 マイクロメートル以下の平均長さを有する、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記フルオロポリマーがパーフルオロポリマーである、請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記パーフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)からなる群から選択される少なくとも 1 種類のモノマーとのコポリマーである、請求項 13 に記載の組成物。 40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、溶融加工可能なフルオロポリマーの耐クリープ性の改善に関し、特に、その耐クリープ性を増加させるフルオロポリマーへの添加剤に関する。

【背景技術】**【0002】**

50

米国特許第4,163,742号明細書(Mansure)には、耐クリープ性を改善するために、炭素繊維を溶融加工可能なテトラフルオロエチレンコポリマー樹脂とブレンドすることが開示されている。このコポリマー樹脂は、380において $10^4\sim10^7$ ポアズの溶融粘度を有し、これは372において約0.1~50g/10分のメルトフロー率に相当し、繊維は少なくとも2mmの平均長さを有する。このブレンド方法は、粒子形態の樹脂を炭素繊維とともに水と水混和性有機溶媒との混合物中で混合した後、濾過し、乾燥させて、樹脂/繊維ブレンドの濾過ケーキを形成し、圧縮成形することを含む。最大50重量%の炭素繊維を含有するブレンド組成物が開示されている。米国特許第4,414,356号明細書(Michelle)には、同じブレンドおよび圧縮成形方法の実施が開示されているが、表面処理しない場合には、同様に少なくとも2mmの平均長さを有する炭素繊維が必要とされる。

10

【0003】

米国特許第4,422,992号明細書(Michelle)には、上記のMansureの方法が、許容できる連続商業生産には役に立たないことが開示されている。このMichelleの方法は、(a) Mansureの文献に開示されているメルトフロー特性を有する溶融加工可能なテトラフルオロエチレンコポリマーと、(b) 連続炭素繊維とをツインスクリュー押出機中に同時供給するステップを含み、押出機によって繊維が1.5~3mmの長さに切断される。繊維の補強特性に妥協するために、より短い繊維が開示されている。押出機によって、切断された繊維とコポリマー樹脂とが溶融ブレンドされ、得られたブレンドを直径2~4mmダイ開口部から押し出すことによって、詰まりが防止され、コポリマー樹脂のマトリックス中で押出方向に炭素繊維が配列されることで炭素繊維によって得られる補強が最大化される。ブレンドの炭素繊維含有率は20~35重量%、好ましくは30~35重量%である。

20

【0004】

米国特許第5,604,285号明細書(Miyamori)には、炭素繊維と金属粉末との両方を溶融加工可能なフルオロポリマーに加えることで、機械的強度を維持しながら摩擦係数を減少させることができることが開示されている。開示されている10~30マイクロメートルの平均繊維直径および8~300マイクロメートル、好ましくは20~300マイクロメートルの平均アスペクト比から求めると、炭素繊維の長さは80~3000マイクロメートルである。フルオロポリマーは、アンモニアと反応させてアミド末端基を形成することによって、または-CF₃末端基を形成することが知られているフッ素化によってのいずれかで安定化された末端基を有する。射出成形もまた開示されている。

30

【0005】

米国特許第5,705,120号明細書(Ueno)には、ポリテトラフルオロエチレンと炭素繊維との間のぬれ性が不十分なことが開示されており、50マイクロメートル~5mmの長さを有し、炭素/酸素の比、ハロゲンの存在、またはその両方のいずれかによって特徴付けられる表面処理を有するグラファイト繊維と呼ばれる熱処理された炭素繊維によってこの欠点に対処している。Uenoの文献に開示されるフッ素樹脂混合物は、1~60重量%の特殊処理したグラファイト繊維を含有する。製造方法として圧縮成形および押出成形および射出成形が開示されており、フッ素樹脂と繊維成分とを均一に混合することの重要性に言及されている。圧縮成形のみが実施例において使用されている。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

コポリマー自体によって得られるよりも実質的に高い耐クリープ性を有し、かつ経済的な製造によって作製することができる溶融加工可能なテトラフルオロエチレンコポリマーが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、約7g/10分以下のメルトフローレート(MFR)を有する溶融加工可能

50

なフルオロポリマーを粉碎 (milled) 炭素纖維と溶融ブレンドするステップと、得られた溶融ブレンドから物品を形成するステップとを含み、前記溶融ブレンドの炭素纖維含有率が、前記炭素纖維および前記コポリマーの総重量を基準にして約 15 ~ 35 重量 % である方法によって、この要求を満たす。溶融ブレンドは、炭素纖維をフルオロポリマー中に混入するための経済的な方法の 1 つであるが、その理由は、この方法は、押出成形および溶断と組み合わせて使用して射出成形機に供給可能となるペレットを形成することができるからである。あるいは、最終製品の形状を形成するために押出成形を使用することができる。

【0008】

この低 MFR の意味は、コポリマーが高溶融粘度、すなわち 372 において 7.6×10^4 ポアズ (7.6×10^6 Pa · s) を有することである。好ましくは、フルオロポリマーの MFR は約 4 g / 10 分以下である。このため、溶融ブレンドプロセスによって、フルオロポリマーの高粘度溶融物中に高比率の炭素纖維を均一に混入することが困難となる。混入の均一性は、ブレンドから成形された物品を観察することによって確認される。たとえば、内部流体圧力のシールとして使用される場合、シールには膨張力が作用するが、ブレンドから成形された環状物品は、圧力シールを維持し、すなわちクリープ破壊を起こさない。

【0009】

短炭素纖維を使用することで、商業的に経済的な基準でこの溶融ブレンドを首尾良く行えることを発見した。粉碎炭素纖維は短炭素纖維である。粉碎プロセスによって、炭素纖維製造プロセスで得られた長い纖維が短纖維に破壊される。本発明において使用される炭素纖維は、好ましくは約 1600 マイクロメートル以下、好ましくは、約 400 マイクロメートル以下の平均長さを有する。

【0010】

耐クリープ性の尺度の 1 つは引張弾性率である。高引張弾性率は、耐クリープ性が高いことを示している。本発明においては、短炭素纖維が使用されるかどうかにかかわらず、引張弾性率が実質的に改善される。好ましくは、炭素纖維を加えることによって、フルオロポリマーの引張弾性率が少なくとも 20 % 増加する。より好ましくは、このブレンドは、フルオロポリマーがパーフルオロポリマーである場合に、23 において少なくとも約 800 MPa の引張弾性率を有する。

【0011】

ブレンドプロセスにおいて使用される炭素纖維は、好ましくは表面処理されておらず、コポリマーは、好ましくは、重合反応中に生じる実質的にすべての極性末端基を変換する処理が行われていない、すなわち重合時のままである。したがって、フルオロポリマーは、好ましくは少なくとも約 10 個の重合時極性末端基 / 炭素原子 10^6 個を含有する。

【0012】

フルオロポリマーと炭素纖維とのブレンドの溶融加工が、通常よりも高い温度、すなわち溶融加工可能なフルオロポリマーの標準的な圧縮温度よりも少なくとも 20 高い温度で行われる場合に、本発明の方法によって、最高の結果が得られ、たとえば引張弾性率の大きな増加および最高の耐クリープ性が得られる。標準的な圧縮成形温度については本明細書において後により詳細に説明する。

【0013】

本発明の一実施形態は、約 7 g / 10 分以下の MFR を有するフルオロポリマーのマトリックスと、上記マトリックス中に分散した 15 ~ 35 重量 % の粉碎炭素纖維とを含む組成物である。この炭素纖維は、前述のような纖維長さと、表面処理されていないことをさらなる特徴とすることができる。フルオロポリマーは、前述のような MFR 、および重合時の極性末端基が存在することをさらなる特徴とすることができる。本発明の組成物は、前述のような引張弾性率の改善をさらなる特徴とすることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

10

20

30

40

50

本発明において使用される溶融加工可能なフルオロポリマーポリマーについて、これらは一般に：ポリマー骨格を構成する炭素原子に結合する一価原子がすべてフッ素原子であるパーフルオロポリマーと、フッ素の一価原子に加えて、水素原子もポリマー骨格を構成する炭素原子に結合することができるハイドロフルオロポリマーとの2つに分類される。ポリマー末端基中、すなわちポリマー骨格（鎖）の末端の基中には、他の原子が存在することができる。本発明において使用されるフルオロポリマーはフルオロプラスチックであって、フルオロエラストマーではない。

【0015】

パーフルオロポリマーであるフルオロポリマーの例としては、テトラフルオロエチレン（T F E）と、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）などの3～8個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィンなどの1種類以上の重合性過フッ素化コモノマーとのコポリマー、および／または線状または分岐アルキル基が1～5個の炭素原子を有するパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（P A V E）が挙げられる。好ましいP A V Eモノマーとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（P M V E）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（P E V E）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）、およびパーフルオロ（ブチルビニルエーテル）（P B V E）が挙げられる。コポリマーは、製造元によりM F Aと呼ばれることがあるT F E／パーフルオロ（メチルビニルエーテル）／パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）コポリマーなどの数種類のP A V Eモノマーを使用して製造することができる。好ましいパーフルオロポリマーは、H F P含有率が約5～17重量%であるT F E／H F Pコポリマーであり、より好ましくは、H F P含有率が約5～17重量%であり、P A V E、好ましくはP E V Eの含有率が約0.2～4重量%であり、コポリマーを合計100重量%にするための残分がT F Eである、T F E／H F P／P A V E（P E V EまたはP P V Eなど）である。第3のコモノマーが存在する場合もしない場合もあるT F E／H F Pコポリマーは、一般にF E Pと呼ばれている。一般にP F Aとして知られているT F E／P A V Eコポリマーは、P A V EがP P V EまたはP E V Eである場合には少なくとも約2重量%のP A V Eを含み、典型的には約2～15重量%のP A V Eを含有する。P A V EがP M V Eを含む場合、その組成は、約0.5～13重量%のパーフルオロ（メチルビニルエーテル）および約0.5～3重量%のP P V E、合計100重量%となる残分がT F Eであり、前述したようにM F Aと呼ぶことができる。好ましいパーフルオロポリマーはP F AおよびF E Pである。

【0016】

本発明において使用することができるハイドロフルオロカーボンポリマーについて、これらのポリマーは、ポリマー鎖中に-CH₂-および-CF₂-の繰り返し単位を有し、好ましくはポリマー鎖中に-CH₂-CH₂-および-CF₂-CF₂-の繰り返し単位を有する。このようなポリマーは少なくとも35重量%のフッ素を含有する。ハイドロフルオロポリマーの例としては、フッ化ビニリデンポリマー（P V D F）のコポリマー、T F EとH F Pとフッ化ビニリデンとのコポリマーであるT H Vポリマー、およびエチレンとT F EとのコポリマーであるE T F Eが挙げられる。典型的にはE T F Eは、パーフルオロブチルエチレン（CH₂=CH(C₄F₉)またはP F B E）、ヘキサフルオロイソブチレン（CH₂=C(CF₃)₂）またはH F I B）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（P A V E）、またはヘキスフルオロプロピレン（hexafluoropropylene）（H F P）などの少なくとも1種類の他のモノマーの重合から誘導される単位を含有する。この第3のモノマーであるターモノマーは、エチレンおよびT F Eの総モル数を基準にして0.1～10モル%の量で存在する。エチレン対T F Eのモル比は、約30：70～70：30、好ましくは約35：65～65：35、より好ましくは約40：60～60：40の範囲内となる。E T F Eポリマーは、米国特許第3,624,250号明細書、米国特許第4,123,602号明細書、米国特許第4,513,129号明細書、および米国特許第4,677,175号明細書に記載されている。

【0017】

本発明において使用されるフルオロポリマーは、重合反応中に、使用される開始剤、連

10

20

30

40

50

鎖移動剤、および／またはアンモニウム緩衝剤によって生じる極性末端基を有する。これらの末端基は極性であり、最も一般的な末端基安定化化学処理である - C F₂H 末端基が得られる加湿加熱処理、および - C F₃ 末端基が得られるフッ素化によって得られる非極性の安定な末端基とは対照的である。極性末端基は、イオン性であること、または水素結合が可能であることの 1 つ以上を特徴とし、炭素／ハロゲン結合は含有せず、極性末端基の例は、カルボン酸 (- COOH) およびその誘導体、たとえばエステル (- COCH₃)、アミド (- CONH₂)、および酸フッ化物 (- COF)、アルコール (- CH₂OH)、およびビニル (- CF = CF₂) である。極性末端基が存在することで、炭素繊維のフルオロポリマー中の分散が促進され、結果として得られるブレンドの引張弾性率が改善される。

10

【0018】

好ましくは、少なくとも約 20 個の重合時極性末端基 / 炭素原子 10⁶ 個が存在する。好ましい末端基は - COOH である。好ましくは、フルオロポリマーは、少なくとも約 10 個 / 炭素原子 10⁶ 個、より好ましくは、少なくとも約 20 個 / 炭素原子 10⁶ 個の - COOH 末端基を含有する。フルオロポリマーをフッ素に曝露することによるフルオロポリマー末端基の安定化によって、典型的には、実質的にすべての重合時末端基が - CF₃ 安定末端基に変換される。米国特許第 4,626,587 号明細書 (Morgan および Sloan) には、FEPE のフッ素処理の効果が開示されている。表 I II I には、それぞれ - CF = CF₂ 末端基数が多く、1 つは - COOH 末端基数が多い、3 つの FEPE ポリマーのフッ素化結果が示されており、- CF = CF₂ 末端基数は大きく減少しており、51 個の - COOH 末端基 (モノマー) は 7 個に減少している。米国特許第 4,743,658 号明細書 (Imbalzano および Kerbow) には、少なくとも 80 (合計) / 炭素原子 10⁶ 個の末端基 : - COF、- CH₂OH、および - CONH₂ を有する PFA のフッ素化処理によって、これらの末端基 (合計) が 6 個以下 / 炭素原子 10⁶ 個まで減少することが示されている。米国特許第 3,085,083 号明細書 (Schreyer) には、FEPE の加湿加熱処理によって、不安定な末端基が安定な - CF₂H 末端基に変換されることが開示されている。Schreyer の表 1 において、FEPE のアンモニアとの反応によって、- COOH 末端基が実質的に消失することも開示されている。本発明において使用されるフルオロポリマーに望ましい末端基数は、PFA などのフルオロポリマーの末端基処理を行わないことによって、または不安定な末端基から - CF₃ 安定性末端基の変換が不完全なフッ素処理によって得ることができる。フッ素処理を行わない場合は、FEPE の加湿加熱処理を行い、これも不完全に行うことによって、重合時の極性末端基を維持することができる。

20

【0019】

本発明において使用されるフルオロポリマーは溶融加工可能であり、すなわち押出成形および射出成形などの一般的な成形技術によって溶融加工可能であり、有用となる韌性を示す物品が形成される。この韌性は、低メルトフローレート (MFR) を有する溶融物を形成する高分子量のフルオロポリマーによって得られる。したがって、本発明において使用されるフルオロポリマーは、約 7 g / 10 分以下の MFR を有する。MFR は、ASTM D-1238-94a に準拠し、米国特許第 4,380,618 号明細書に開示される詳細な条件に従い、樹脂に標準的な温度において測定され (たとえば、最も一般的な溶融加工可能なフルオロポリマー (FEPE および PFA) に適用可能な ASTM D 2116-91a および ASTM D 3307-93 が参照され、どちらも Plastometer (登録商標) 中の樹脂溶融温度として 372 が指定される)、ETFE の場合には ASTM D 3159 で 297 が指定される。したがって、MFR は、溶融ポリマーが Plastometer (登録商標) のオリフィスから押し出される g / 10 分の単位の速度である。好ましくは本発明において使用されるフルオロポリマーの MFR は、約 4 g / 10 分以下であり、より好ましくは約 3 g / 10 分以下である。これらの最大 MFR のそれに関しても、好ましくは MFR は少なくとも 0.5 g / 10 分、より好ましくは少なくとも 1 g / 10 分である。

30

40

50

【0020】

低MFRは高溶融粘度となるために溶融加工が困難となるので、溶融加工を容易にするために、ほとんどのフルオロポリマーは、より高いMFRを有するようにされる。室温および高温の両方における高い耐クリープ性のために必要な高引張弾性率を実現するために、本発明は、粉碎炭素纖維とともに低MFRフルオロポリマーを使用することが必要である。典型的には、低MFRフルオロポリマーの引張弾性率は23において約600MPa以下となる。

【0021】

フルオロポリマーに加えられる炭素纖維としては、有機フィラメント材料の炭化から誘導されるPAN系炭素纖維、およびピッチ系炭素纖維、すなわちピッチから紡糸される纖維から誘導される炭素纖維が挙げられる。好ましくは炭素纖維は23において少なくとも約150GPa(21750000psi)、好ましくは23において少なくとも約400GPaの高引張弾性率を有する。好ましくは、炭素纖維の直径は約5~15マイクロメートルであり、短纖維の長さは、粉碎炭素纖維として販売される炭素纖維製造元によって粉碎されて得ることができる長さである。好ましくは、炭素纖維の平均長さは約300マイクロメートル以下、より好ましくは約200マイクロメートル以下である。炭素纖維の平均纖維長さは、拡大下で纖維長さを測定することによって製造元/供給元により測定される。炭素纖維は表面処理されていない。したがって、これらの纖維は、表面コーティングを有さず、たとえばサイジング、および酸化またはハロゲン化などによって炭素原子表面の化学的性質を変化させるその他の表面処理が行われていない。

10

20

【0022】

好ましくは、フルオロポリマーとのブレンドの炭素纖維含有率は、炭素纖維およびフルオロポリマーの総重量を基準にして約15~30重量%、より好ましくは約18~28重量%である。

【0023】

単に、混合能力を有する押出機にフルオロポリマーと炭素纖維とを別々に供給することによって、炭素纖維をフルオロポリマーとブレンドすることができる。これは、押出機スクリューが混合セクションを有するツインスクリュー押出機またはシングルスクリュー押出機であってよい。フルオロポリマーは、粉末形態またはあらかじめ押出成形され押出物がペレット形態に溶断されたペレット形態であってよい。炭素纖維は、結果として得られる溶融ブレンド中で所望の濃度が得られる量で、混合セクションの押出機上流中に計量供給することができる。好ましくは、炭素纖維は、押出機バレル中に強制供給される、すなわちオーガーによって加圧下で炭素纖維が押出機バレル内部に供給される。溶融フルオロポリマーと加えられた炭素纖維との混合によって、結果として得られるフルオロポリマーマトリックス中に炭素纖維が均一に分散される。典型的には、溶融ブレンドは押出成形され、溶断されてペレットが得られ、このペレットは最終的な溶融加工、最も頻繁には射出成形によって使用することができる。

30

【0024】

得られる成形品は、高い引張弾性率を示し、このことが、フルオロポリマーマトリックス中に炭素纖維が均一に分散していることを裏付けている。フルオロポリマーがパーフルオロポリマーである場合には、23において、引張弾性率は好ましくは少なくとも800MPaである。マトリックスを形成するフルオロポリマーは高温においては、引張弾性率は、23における引張弾性率の好ましくは少なくとも25%である。PFAの場合、この測定の場合の高温は200である。

40

【0025】

フルオロポリマーと炭素纖維とのブレンドに付与される性質の改善に、成形温度が影響を与えることを発見した。驚くべきことに、フルオロポリマー単独の引張試験片の作製に使用される標準的な圧縮成形温度よりも成形温度が高い場合に、性質の改善が実質的に大きくなる。各フルオロポリマーにより変動する標準的な圧縮成形温度は、最適な成形温度、すなわち最適な引張試験結果を得るための成形温度であり、個々のフルオロポリマーに

50

関して A S T M 規格において以下のように開示されている。

【 0 0 2 6 】

【 表 1 】

<u>フルオロポリマー</u>	<u>ASTM 規格</u>	<u>圧縮成形温度 (°C)</u>	
PFA	D 3307	380	
FEP	D 2116	325	
ETFE	D 3159	300	10

【 0 0 2 7 】

他の溶融加工可能なフルオロポリマーの圧縮成形温度は、それぞれの A S T M 規格中に見られる。溶融加工（成形）温度、すなわち溶融温度が標準的な圧縮成形温度よりも少なくとも 20 高い場合、少なくとも引張弾性率の改善は、フルオロポリマー単独の引張弾性率よりも少なくとも 50 %高いことを発見した。したがって P F A の場合、好ましい成形（溶融）温度は少なくとも 400 であるが、ポリマーの分解が起こるほど高温ではない。P F A は、約 420 の溶融温度でポリマーの分解なしに成形することができる。

【 実施例 】

【 0 0 2 8 】

引張弾性率は、A S T M 規格において開示される引張試験片作製で規定される 380 の圧縮成形温度の代わりに 420 が使用されることを除けば、23 において A S T M D 3307 に記載されるように圧縮成形試験片で測定される。

【 0 0 2 9 】

この実施例で使用されるフルオロポリマーは、約 3.5 重量% の P P V E を含有し、2 g / 10 分の M F R を有し、および以下の末端基数 / 炭素原子 10^6 個 : 3 個の - C O F 、16 個の - C O N H₂ 、および 61 個の - C O O H (モノマーおよびダイマーとして) を有する P F A である。この P F A は直径 2.5 mm および長さ 2.5 mm の平均サイズを有するペレットの形態であり、23 において 578 M P a および 200 において 37 M P a の引張弾性率を示す。

【 0 0 3 0 】

この実施例で使用される炭素纖維は、表面処理されておらず、約 7 マイクロメートルの平均直径、約 94 マイクロメートルの平均長さ、および 228 G P a (33, 100, 000 p s i) の引張弾性率を有する粉碎炭素纖維である。

【 0 0 3 1 】

ブレンドの引張弾性率は、23 において 966 M P a であり、200 において 311.5 M P a である。23 の引張弾性率の改善は 67 % である。

【 0 0 3 2 】

射出成形に供給するのに好都合な形態のブレンドを調製するために、P F A ペレットがツインスクリュー押出機に供給され、押出機内で到達する溶融温度は約 370 である。炭素纖維は押出機オーガーを使用することによって供給されることで、強制的に炭素纖維が押出機バレルに供給されて、押出スクリューによって混合セクション中に強制的に供給されたフルオロポリマーと接触し、粉碎炭素纖維は P F A マトリックス中に均一に分散するようになる。冷却された押出物は直径 2.5 mm および長さ 2.5 mm のペレットに切断される。P F A および炭素纖維の押出機中への供給速度は、炭素纖維と P F A との総重量を基準にして P F A 中 26 重量% の炭素纖維含有率が得られるように制御される。このブレンドの M F R は 0.65 g / 10 分である。

【 0 0 3 3 】

この溶融ブレンドが 2 mm を超える平均長さを有する切断された炭素纖維を使用して行われる場合、押し出されたストランドが切断前に破壊することで示されるように、炭素纖

維がフルオロポリマーと均一にブレンドされないため、射出成形機に供給するための均一に成形されたペレットがブレンドから形成されなくなる。得ることができるペレットは、溶融ブレンドによる金型充填に一貫性がなくなるという意味で射出成形が困難となる。

【 0 0 3 4 】

420 の溶融温度においてペレットを環型に射出成形し、内部流体圧力を維持するために環がクリープに抵抗する必要がある条件下で、この形状をそのような内部流体圧力にさらすことに成功する。対照的に、同じ炭素纖維と、同じ方法および同じ量でブレンドした 14 g / 10 分の MFR を有する PFA から 420 で同じ環を成形する場合、得られる環は、環の端部から加圧された液体が漏れることによって明らかのように、得られた環は内部圧力を維持することができない。MFR が 2 の PFA を含有するブレンドから作製した環を 380 の温度で射出成形すると、その環は同じ内部圧力を維持することができない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/047646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003 041083 A (MITSUI DU PONT FLUORCHEMICAL) 13 February 2003 (2003-02-13) abstract claims paragraph [0011] – paragraph [0014] paragraph [0016] examples; table 1	1-14
X	EP 1 561 784 A (DAIKIN IND LTD [JP]) 10 August 2005 (2005-08-10) synthesis examples 6, 7; table 1 example 7; table 2 claims 1-8;12	1-14
X	US 4 582 864 A (ABE KEIZO [JP] ET AL) 15 April 1986 (1986-04-15) table; comparative example 1	1,2,5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

1 September 2009

08/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Russell, Graham

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2009/047646

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 2003041083	A 13-02-2003	NONE			
EP 1561784	A 10-08-2005	AU 2003280581 A1			25-05-2004
		WO 2004039883 A1			13-05-2004
		US 2006035047 A1			16-02-2006
US 4582864	A 15-04-1986	DE 3571044 D1			20-07-1989
		EP 0153091 A2			28-08-1985
		JP 1808697 C			10-12-1993
		JP 5018861 B			15-03-1993
		JP 60168742 A			02-09-1985

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,J,P,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

F ターム(参考) 4J002 BB041 BD121 BD141 BD151 BD161 BE041 DA016 FA046 FD016