

(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2004-534131

(P2004-534131A)

(43) 公表日 平成16年11月11日(2004.11.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08F 214/26

F 1

C08F 214/26

テーマコード(参考)

4 J 1 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2003-512284 (P2003-512284)
(86) (22) 出願日	平成14年4月5日 (2002.4.5)
(85) 翻訳文提出日	平成16年1月7日 (2004.1.7)
(86) 國際出願番号	PCT/US2002/010702
(87) 國際公開番号	W02003/006516
(87) 國際公開日	平成15年1月23日 (2003.1.23)
(31) 優先権主張番号	09/904,235
(32) 優先日	平成13年7月12日 (2001.7.12)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(71) 出願人	500467390 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 33427, スリーエム センター
(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(74) 代理人	100093676 弁理士 小林 純子
(74) 代理人	100114409 弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐応力亀裂性のフルオロポリマー

## (57) 【要約】

本発明は、約9.4～約9.7.5モルパーセント(モル%)のテトラフルオロエチレン(TFE)、約2～約3モル%のパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)、および約0.5～約3モル%のヘキサフルオロプロピレン(HFP)から誘導される共重合単位を含むフッ素系熱可塑性組成物を提供する。本発明は、約9.4～約9.7モル%のTFE、約0.75～約3モル%のPPVE、約1.5～約3.5モル%のHFPから誘導される共重合単位を含むフッ素系熱可塑性組成物もまた提供する。これらのフッ素系熱可塑性組成物は、次式、 $log(屈曲寿命サイクル) = 0.71 + 4.0^{(-0.294)}$ を満たす屈曲寿命を有する。本発明は、フッ素系熱可塑性組成物を製造する方法および応力亀裂抵抗を向上させる方法もまた提供する。本発明は、フッ素系熱可塑性物品も提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

約 9.4 ~ 約 9.7 . 5 モルパーセント (モル%) のテトラフルオロエチレン、

約 2 ~ 約 3 モル% のパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 、および

約 0 . 5 ~ 約 3 モル% のヘキサフルオロプロピレン

から誘導される共重合単位を含むフッ素系熱可塑性組成物であって、次式、

$10 \text{ g} (\text{屈曲寿命サイクル}) = 0.71 + 4.0^* (\text{MFI}^{(-0.294)})$

を満たす、破断までの多回数の往復屈曲サイクルを有する、フッ素系熱可塑性組成物。

## 【請求項 2】

約 9.4 ~ 約 9.7 モルパーセント (モル%) のテトラフルオロエチレン、

約 0 . 75 ~ 約 3 モル% のパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 、および

約 1 . 5 ~ 約 3 . 5 モル% のヘキサフルオロプロピレン

から誘導される共重合単位を含むフッ素系熱可塑性組成物であって、次式、

$10 \text{ g} (\text{屈曲寿命サイクル}) = 0.71 + 4.0^* (\text{MFI}^{(-0.294)})$

を満たす、破断までの多回数の往復屈曲サイクルを有する、フッ素系熱可塑性組成物。

## 【請求項 3】

(i) 約 9.4 ~ 約 9.7 . 5 モル% のテトラフルオロエチレン、約 2 ~ 約 3 モル% のパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 、約 0 . 5 ~ 約 3 モル% のヘキサフルオロプロピレン、または

(ii) 約 9.4 ~ 約 9.7 モル% のテトラフルオロエチレン、約 0 . 75 ~ 約 3 モル% のパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) 、および約 1 . 5 ~ 約 3 . 5 モル% のヘキサフルオロプロピレン

から誘導される共重合単位から本質的になるフッ素系熱可塑性組成物であって、次式、

$10 \text{ g} (\text{屈曲寿命サイクル}) = 0.71 + 4.0^* (\text{MFI}^{(-0.294)})$

を満たす、破断までの多回数の往復屈曲サイクルを有する、フッ素系熱可塑性組成物。

## 【請求項 4】

前記フッ素系熱可塑性組成物が、DSCにより測定された約 300 を超える有意な融解ピークを欠くこと、少なくとも 270 の融点、光干渉により測定された約 150 nm 未満の表面粗さ、同様なメルトフローインデックスを有する比較のフッ素系熱可塑性組成物よりも高い応力亀裂抵抗、同様なメルトフローインデックスおよびより高いレベルの P P V E を有する比較のフッ素系熱可塑性組成物よりも高い応力亀裂抵抗、および 5 g / 10 分未満のメルトフローインデックスと合わせて 30 日を超える応力亀裂抵抗から選択される少なくとも 1 つの特性を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 5】

$\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、および  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$  からなる群から選択される 1 種または複数種のモノマーをさらに含む、請求項 4 に記載の組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物を含む物品。

## 【請求項 7】

a ) 請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物を提供する工程と、

b ) 前記組成物から物品を成形する工程と、

を含む応力亀裂抵抗を向上させる方法であって、前記物品が任意に、管材料、管継手、フィルム、およびコーティングから選択される形状を有する方法。

## 【請求項 8】

前記物品を応力亀裂剤に暴露する工程をさらに含む請求項 7 に記載の方法であって、任意に、前記応力亀裂剤が、アルカン、低級アルコール、およびフッ素化界面活性剤から選択される方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 9】**

物品を暴露する前記工程が、応力亀裂を生じることなく、少なくとも 30 日間持続する、請求項 7 または 8 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記フッ素系熱可塑性物品が、DSC により測定された 300 を超える有意な融解ピークを欠くこと、少なくとも 270 の融点；光干渉により測定された約 150 nm 未満の表面粗さ、同様なメルトフローインデックスを有する比較のフッ素系熱可塑性物品よりも高い応力亀裂抵抗、同様なメルトフローインデックスおよびより高いレベルの PPVE を有する比較のフッ素系熱可塑性物品よりも高い応力亀裂抵抗、および 5 g / 10 分未満のメルトフローインデックスと合わせて 30 日を超える応力亀裂抵抗から選択される少なくとも 1 つの特性を有する、請求項 7 または 8 に記載の方法。 10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、押出し成形後に向上した応力亀裂抵抗および滑らかな表面を有する溶融加工可能なフルオロポリマーに関する。

**【背景技術】****【0002】**

テトラフルオロエチレン (TFE) およびヘキサフルオロプロピレン (HFP) のコポリマーは通常、フッ化エチレンプロピレン (FEP) 樹脂と呼ばれている。HFP 含有率は通常、約 10 ~ 20 重量パーセント (重量 %) の範囲である。FEP 樹脂は、溶融加工可能であり、従来の溶融加工に適切な溶融粘度を有する。しかしながら、FEP は、PTFE の高温特性および熱安定性を示さない。これらの樹脂は、HFP 含有率に応じて、約 250 ~ 270 の結晶融点を有し、かつ約 200 の最高使用温度を有する。通常の用途には、絶縁品および成形品が含まれる。 20

**【0003】**

TFE とパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE)とのコポリマーは一般に、パーフルオロアルコキシ (PFA) 樹脂と呼ばれる。PPVE 含有率は通常、約 2 ~ 10 重量 % の範囲である。PFA 樹脂は一般に、FEP 樹脂と比較すると、高温での優れた熱安定性および機械的性質を有する。PFA 樹脂はまた、溶融加工可能であり、約 300 ~ 310 の結晶融点を有し、PTFE と同様な特性を有する。通常の用途には、伸縮継手および管および継手のライナー、管材料、およびフィルムが含まれる。PFA から作製される装置は、半導体産業において化学的操作を要する用途に広範に使用されている。 30

**【発明の開示】****【課題を解決するための手段】****【0004】**

簡単に言えば、本発明は、約 94 ~ 約 97.5 モルパーセント (モル %) のテトラフルオロエチレン (TFE)、約 2 ~ 約 3 モル % のパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE)、および約 0.5 ~ 約 3 モル % のヘキサフルオロプロピレン (HFP) から誘導される共重合単位を含む、フッ素系熱可塑性組成物 (fluorothermoplastic composition) を提供する。フッ素系熱可塑性組成物は、次式、 40

$$10 \text{ g} \text{ (屈曲寿命サイクル)} = 0.71 + 4.0^{\ast} (\text{MFI}^{(-0.294)})$$

(式中、MFI は、g / 10 分で示されるメルトフローインデックスであり、以下に記述される) を満たす、破断までの多回数の往復屈曲サイクル (屈曲寿命サイクル) を有する。

**【0005】**

別の態様において、本発明は、約 94 ~ 約 97 モル % のテトラフルオロエチレン、約 0.75 ~ 約 3 モル % のパーフルオロ (プロピルビニルエーテル)、および約 1.5 ~ 約 3.5 モル % のヘキサフルオロプロピレンから誘導される共重合単位を含むフッ素系熱可塑性組成物であって、上記の式による最小屈曲寿命もまた有するフッ素系熱可塑性組成物を提 50

供する。

#### 【0006】

本発明は、応力亀裂抵抗を向上させる方法もまた提供する。本発明はさらに、(a) (i) 約94～約97.5モル%のTFE、約2～約3モル%のPPVE、および約0.5～約3モル%のHFP、または(ii) 約94～約97モル%のTFE、約0.75～約3モル%のPPVE、および約1.5～約3.5モル%のHFPから選択される割合でコモノマーを提供する工程と、(b) フッ素系熱可塑性樹脂(fluorothermoplastic)を製造するためにコモノマーを重合する工程と、(c) 次いで、そのフッ素系熱可塑性樹脂から物品を成形する工程とを含むフッ素系熱可塑性組成物を製造する方法であって、そのフルオロポリマーが、約25g/10分未満のメルトフローインデックスおよび24時間を超える応力亀裂抵抗を有し、および/またはそのフルオロポリマーが、次式、 $10g(MFI^{(-0.294)})$ を満たす、破断までの多回数の往復(double)屈曲サイクル(屈曲寿命サイクル)を有する方法を提供する。10

#### 【0007】

本発明は、管材料、管継手、フィルム、およびコーティングなどのフッ素系熱可塑性物品もまた提供する。

#### 【0008】

高い耐薬品性および高い応力亀裂抵抗を必要とする用途において有用な、溶融加工可能なフッ素系熱可塑性組成物を提供することは、本発明の利点である。

#### 【0009】

本発明の他の特徴および利点は、以下の本発明の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかであるだろう。その開示内容の原理の上記の概要は、それぞれ示される実施形態または本発明の開示内容のあらゆる実施を説明することを意図するものではない。以下の説明では、本明細書で開示する原理を用いて、特定の好ましい実施形態をさらに詳細に例示する。20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

本発明者らは、その応力亀裂抵抗特性が特別な重要性を有すると認識している。テトラフルオロエチレンをベースとするプラスチックの応力亀裂抵抗を改善するための従来の方法は、この方法に関連する問題、例えば重合中の組み込みが困難であること、得られたフルオロポリマーに広範な温度範囲にわたって複数の融点があること、フルオロポリマーのコストが高くなることなどの問題を伴う、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)の添加を含む。本発明では、これらの問題を解決し、かつフルオロポリマーの応力亀裂抵抗特性を改善する。30

#### 【0011】

本発明は、フッ素系熱可塑性組成物を提供する。この組成物は、一般に少量のPPVEとTFEとのコポリマーである、PFAフッ素系熱可塑性樹脂として分類されるポリマーの改良として表すことができる。本発明のフッ素系熱可塑性組成物は、TFE、PPVE、およびHFPの組み合わせから誘導される共重合単位を特定の割合で含む。

#### 【0012】

驚くべきことに、本発明のフッ素系熱可塑性組成物は、公知の材料と比較して、低レベルのPPVEで高い性能を有する。応力亀裂抵抗および屈曲寿命などのこのような高い性能は試験結果に示されている。40

#### 【0013】

本発明において、少なくとも3種類のフッ素化モノマーが共重合される。主成分はテトラフルオロエチレン(TFE)であり、本発明のフッ素系熱可塑性組成物中で共重合単位を少なくとも約90モルパーセント(モル%)、さらに好ましくは少なくとも94モル%を含む。

#### 【0014】

少なくとも2種類の他のフッ素化モノマーがTFEと共に重合される。これらには、パーフ50

ルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)、およびヘキサフルオロプロピレン(HFP)が含まれる。PPVEのレベルは、約0.5~約5モル%、さらに好ましくは約0.75~約3モル%である。HFPのレベルは、約0.25~約5モル%、さらに好ましくは約0.5~約3.5モル%である。

#### 【0015】

本明細書で使用されるように、記載される最初の3つの成分それぞれのモル%の合計は100となる。他の材料をこれらの3つの成分と共に重合させる場合には、それは、最初の3つの成分およびその他のいずれかの材料を含む組成物全体に対して、少なくとも約10モル%未満、さらに好ましくは約5モル%未満、またさらに好ましくは約2モル%未満のレベルで存在することが好ましい。かかる実施形態において、本明細書に記載のTFE、PPVE、およびHFPのモル%レベルは互いに相関しており、第4の成分または他の材料を含まない。  
10

#### 【0016】

特定の実施形態では、共重合単位は、約94~約97.5モル%のTFE、約2~約3モル%のPPVE、および約0.5~約3モル%のHFPからなる。他の特定の実施形態において、共重合単位は、約94~約97モル%のTFE、約0.75~約3モル%のPPVE、および約1.5~約3.5モル%のHFPを含む。

#### 【0017】

他の特定の実施形態では、共重合単位は、約94~約97.5モル%のTFE、約2モル%を超えるレベル(さらに好ましくは約2.1を超える、場合によっては2.5を超える)~約3モル%のPPVE、約0.5~約3モル%のHFPからなる。他の特定の実施形態では、共重合単位は、約94~約97モル%のTFE、約0.75~約3モル%のPPVE、約1.5(さらに好ましくは約1.9、またさらに好ましくは約2.2)~約3.5モル%のHFPを含む。  
20

#### 【0018】

その他のフッ素化モノマーおよび/または非フッ素化モノマーの少ないほうの量を、本発明の範囲から逸脱することなく、上述の組成物と共に重合させることができる。他のモノマーには、例えば、 $C F_2 = C F O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F_2 C F_3$ 、および $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_3$ などのパーカーフルオロビニルエーテルが含まれる。  
30

#### 【0019】

一部のフルオロポリマー用途に関しては、他のモノマー、特に完全にフッ素化されていないモノマーが、高い純度および/または熱安定性が必要とされる半導体用途などで避けられる。したがって、本発明のフッ素系熱可塑性組成物は、上記の割合で特定のコモノマーから本質的になることが可能である。

#### 【0020】

TFEベースのフッ素系熱可塑性樹脂の融点は、共重合したモノマーのレベルが増大するに従って下がる。共重合したモノマーのレベルがさらに増大すると、複数の融解ピークが示差走査熱量測定によって明らかになる。その他の融解ピークが、所望の融解ピーク温度を超える温度で生じる場合が多い。本発明の1つの特徴は、ASTM D 4591に従って示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、300を超える有意な融解ピークが存在しないことである。これは、300を超えるピークのDSC(走査速度10/分)曲線下の面積の合計が、組成物の約10%未満、さらに好ましくは約5%未満、またさらに好ましくは約0%になることを意味する。本発明によって、300未満の融解ピークを有する組成物が得られ、その組成物は300を超える融点終了を有し得る。  
40

#### 【0021】

本発明の大部分の組成物では、300を超える融解ピークは存在しない。したがって、本発明のフッ素系熱可塑性樹脂は、約300未満、または約290未満の温度で、約250を超える温度で、さらに好ましくは約270を超える温度で、主要な融解ピー  
50

クを有する。

【0022】

本発明のフルオロポリマー組成物のある重要な特性は、滑らかな表面である。表面が比較的粗いと、不純物を捕らえたり、またはフッ素系熱可塑性組成物を含有するフッ素系熱可塑性物品の耐用寿命中に望ましくない生物増殖のための部位を提供してしまう可能性がある。表面粗さは、市販の装置を使用して光干渉法によって測定することができる。かかる装置は、アリゾナ州トゥーソンのビーコ社 (Veeeco, Inc., Tucson, AZ) から市販のWyko光学プロファイラーモデル (Optical Profiler Model) NT330として入手可能である。平均レベルは、試料表面に関して計算し、サンプリングした表面積についての平均値からの偏差を決定する。その平均値からの絶対偏差の平均を、絶対粗さRa(ナノメートル)として報告する。本発明のフッ素系熱可塑性組成物は通常、約150nm未満、より好ましくは約125nm未満、またさらに好ましくは約100nm未満のRaレベルを有する。組成物の分子量および溶融加工後の冷却速度によって、表面粗さに影響が及ぶことがある。したがって、分子量を増大するか、または所定の組成物を高い速度で冷却すると、球晶サイズを最小限にし、表面粗さを低減することができる。10

【0023】

本発明のフルオロポリマー組成物の他の重要な特性は、応力亀裂抵抗である。およそ小さな半径にフルオロポリマー試料を曲げ、次いで応力割れを生じるように公知の環境においてそれらを応力亀裂剤に暴露することによって、この特性を評価することができる。20

【0024】

応力亀裂剤は、応力亀裂をもたらすことが知られている物質である。かかる応力亀裂剤には、例えば、イソオクタンなどのアルカン、メタノールなどの低級アルコール、およびフッ素化界面活性剤などの界面活性剤、および界面活性剤を含有する液体が含まれる。これらの試剤の活性は、温度が上がり、濃度が上がると促進される。

【0025】

応力亀裂を生じさせている環境は、最終物品が暴露される実際の条件である。温度を上げること、より濃度の高い、またはより攻撃的な試剤を使用すること、および/または物品にかける応力を増大することなどによって、促進試験の目的のためにさらにその環境を苛酷にする。本発明の材料は、およそ小さな半径、例えば半径5mmに試料を曲げ、イソオクタンなどの溶媒を使用し、高温、例えば約70°Cを超える温度を用いることによって、促進方法において公知の材料と比較することができる。亀裂が生じるまでの暴露時間(時)は、時間で報告する。30

【0026】

分子量もまた、応力亀裂抵抗の指標として使用されており、通常、分子量が増大すると、応力亀裂抵抗が増大する。メルトフローインデックス(MFI)は、分子量と相関し、容易に決定される。このように、同様のMFIを有する2種類の材料は、同様の分子量を有するとして比較することができる。本発明において、異なる組成を有する材料は、1つまたは複数の他の促進因子と組み合わせて用いることができる促進試験の他の形として、高いMFI(低分子量)にて評価することができる。メルトフロー試験の通常の条件には、温度372°Cおよび重量5kgが含まれ、更なる詳細はASTM D-1238に記載されている。10分後に押出し成形された材料の重量(グラム)を報告する。40

【0027】

本発明のフッ素系熱可塑性組成物の特定の実施形態は、約10g/10分未満、さらに好ましくは約8g/10分未満、またさらに好ましくは5g/10分未満のMFIを有する。

【0028】

本発明は、フッ素系熱可塑性組成物のメルトフローインデックスが約25g/10分未満である場合には、24時間を超える応力亀裂抵抗(試料厚さ3mm、曲げ半径5mm、80°Cのイソオクタンの条件が本明細書において「SCR」として用いられる)を有するフ50

フッ素系熱可塑性ポリマーを提供する。約15g / 10分未満のメルトフローインデックスを有するフッ素系熱可塑性組成物は、7日を超えるSCRを有することもさらに好ましい。約5g / 10分未満のメルトフローインデックスを有するフッ素系熱可塑性組成物は、30日を超えるSCRを有することもまたさらに好ましい。

## 【0029】

曲げ疲労強度（「屈曲寿命」）の増大もまた、応力亀裂抵抗の増大と相関する。この試験では、フィルムストリップの重さを計り、次いでストリップが破断するまで、往復屈曲（前後）約250回 / 分の回数で、角度90度で屈曲する。破断するまでのサイクル回数を屈曲寿命として記録する。さらに詳細な情報は、ASTM D-2176に記載されている。

10

## 【0030】

本発明の発明者らは、特定の組成での本発明の材料が、次式、

$$10 \text{ g} (\text{屈曲寿命サイクル}) = 0.71 + 4.0 \times (\text{MFI}^{(-0.294)})$$

に従って、MFIの減少に伴って屈曲寿命の増大を示すことを発見した。

## 【0031】

一部の実施形態では、屈曲寿命はより高く、このため、この式のy - 切片も0.71ではなく、1.0またはさらに1.5などと高くなる。

## 【0032】

このように、特定の組成がSCRおよび/または屈曲寿命の促進試験で有望な結果を示す場合、その材料のMFIを低減して、フルオロポリマー材料の意図される最終用途における応力亀裂抵抗をさらに改善することができる。比較される各材料のMFIは、MFIが低いために可能性のある性能プレミアム（performance premium）が除去されるように一致するはずである。

20

## 【0033】

上記のパラメーターに加えて、反応性末端基のレベルを低減して、処理を改善し、および/または他の利益を得ることが可能である。一般に、フルオロポリマー中で炭素原子100万個当たり約150個未満の反応性末端基のレベルが好ましい（150ppmとも示される）。所望の場合には、反応性末端基のレベルを当技術分野で公知の方法によって、10ppm以下のレベルにまで下げることができる。高い熱安定性および/または高い純度が好ましい場合など、用途によっては、低いレベルが望ましい。

30

## 【0034】

本発明は、上述のフッ素系熱可塑性組成物を提供する工程と、その組成物から物品を成形する工程と、その物品を応力亀裂剤に暴露する工程とを含む、応力亀裂抵抗を改善する方法もまた提供する。

## 【0035】

本発明は、(a) TFE、HFPおよびPPVEのコモノマーを提供する工程と、次いで(b)(i)約94～約97.5モル%のTFE、約2～約3モル%のPPVE、および約0.5～約3モル%のHFP、または(ii)約94～約97モル%のTFE、約0.75～約3モル%のPPVE、および約1.5～約3.5モル%のHFP、から選択される割合で、フッ素系熱可塑性樹脂を製造するためにコモノマーを重合する工程とを含む、フッ素系熱可塑性組成物を製造する方法もまた提供する。ダイを通して押出して、表面またはワイヤーを被覆すること、フィルムまたは管材料を形成すること、または金型に押出して、所望の形を作製することなどによって、フッ素系熱可塑性樹脂から物品を成形する工程がこれに続く。このように製造されたフルオロポリマーは、約25g / 10分未満のメルトフローインデックス、24時間を超える応力亀裂抵抗および/または次式、  

$$10 \text{ g} (\text{屈曲寿命サイクル}) = 0.71 + 4.0 \times (\text{MFI}^{(-0.294)})$$

40

を満たす、破断までの多回数の往復屈曲サイクルを有する。

## 【0036】

このように製造されたフルオロポリマーは、同様なメルトフローインデックスを有する比較のフッ素系熱可塑性組成物よりも高い応力亀裂抵抗（試料厚さ3mm、曲げ半径5mm

50

、イソオクタン、80 )も有する。このフッ素系熱可塑性組成物はまた、同様なメルトフローインデックスおよび高いレベルのPPVEを有する比較のフッ素系熱可塑性組成物よりも高い応力亀裂抵抗を有する。

#### 【0037】

フルオロポリマーの配合に通常使用される、カーボンブラック、安定剤、可塑剤、顔料、潤滑剤、充填剤、および加工助剤などの添加剤を組成物中に組み込むことができる。

#### 【0038】

本発明は、滑らかな表面、高い純度、環境応力亀裂に対する耐性が望ましい特性である半導体用途において有用である。本発明は、管材料、管継手、フィルム、およびコーティングなどの成形物品において有用である。

10

#### 【0039】

本発明の目的および利点は、以下の実施例によってさらに説明するが、これらの実施例に示す特定の材料およびその量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を過度に制限するものではない。

#### 【実施例】

#### 【0040】

##### 試験法

###### 応力亀裂抵抗 (SCR)

参照により本明細書に組み込まれる、ISO 4599に記載の手順に一般に従う。厚さ3mmを有する板を360および49バールで圧縮成形し、次いで40 / 分で室温まで冷却した。幅6mm、長さ36mmを有する試料を板から切断し、試料の一方の面に幅方向の端から端まで深さ0.1mmに刻み目をつけた。各材料の3つの試料を半径約5mmの形に曲げ、次いで80のイソオクタンに浸漬した。一定間隔をあけて試料をチェックし、応力亀裂が視覚によって明らかになるまでの時間(時)を3つの試料それぞれについて記録した。別段の指定がない限り、3つの試料の亀裂までの平均時間(時)を報告した。

#### 【0041】

###### メルトフローインデックス(MFI)

温度372、質量5kgでティニウス・オルセン(Tinuis Olsen)押出しプラスチックマーカーを使用して、ASTM D-1238に記載の方法論に従った。その結果をg/10分で示す。

#### 【0042】

##### 屈曲寿命

曲げ疲労強度(「屈曲寿命」)試験を、1967年設立のフランク(Frank)社製の956モデル、No.102装置を使用して行った。幅15mm、厚さ1.0mm、最小長さ100mmを有するフィルムのストリップを試験した。接着ストリップを使用して、フィルムカッターのドラムにおよそDIN A5サイズのフィルム試料を保持し、引削り刀システムを所定の位置に設置し、切断ドラムを回転させて、予めセットされたナイフ分離にてストリップを作製した。フィルムのストリップを曲げ疲労(フランク(Frank)社)装置のねじクランプに留め、約1530gのばね上重量で負荷をかけた。計量したフィルムのストリップを、破断が生じるまで、折り曲げ回数250回/分の往復屈曲にて両方向に角度90度で、クランプ装置において屈曲した。装置のカウンターによって、破断までの往復屈曲回数を記録した。材料の曲げ疲労強度または屈曲寿命は、3つの試料についての破断までの往復屈曲の平均回数(屈曲寿命サイクル)である。

#### 【0043】

##### 表面粗さ

押出し成形した管材料の内壁を表面粗さについて評価した。試料をかみそりの刃で切断し、Au-Pdで2回、それぞれ30秒間コーティングした。光干渉法、VSIモード(Wyko NT330光学プロファイラ(Optical Profiler)を用いて、試料を撮像した。平均レベルからの表面の絶対偏差の平均として定義される絶対粗さR

40

50

a を各試料について計算した。

【 0 0 4 4 】

[ 実施例 1 ]

フルオロポリマーの製造

インペラ-式攪拌機を備えた総容積 40 L を有する重合反応器に、脱イオン水 30 L およびパーカルオロクタン酸アンモニウムの 30 重量% 溶液 122 g を装入した。その反応器を密閉し、排気し、窒素でバージし、次いで 70 °C に加熱した。

【 0 0 4 5 】

液体  $C_2F_2 = CFCFCF_2CF_2CF_3$  ( PPVE - 1 ) 240 g および 0.02 バールのエタンを反応器にポンプ注入し、続いて全圧 12.0 バールに達するまで TFE を導入しながら攪拌した。次いで、全圧 17.0 バールに達するまで HFP を導入した。脱イオン水 100 mL に溶解した過流酸アンモニウム (APS) 2 g をポンプ注入することによって重合を開始した。圧力が下がり始めた場合には、TEF / PPVE / HFP の目標比に従って、追加の TFE を添加して、全圧 17.0 バールに維持した。容器の壁を冷却することによって、発生した熱を放散して、温度を 70 °C に維持した。合計 12 kg の TFE を反応器に供給した後、モノマー供給を止め、反応器の圧力を解放し、反応器を窒素で数回フラッシュする。得られた量が 42 kg の、固体含有率 31 % を有するポリマー分散液を反応器の底から排出した。その分散液を 180 L 攪拌容器に移した後、脱イオン水および濃塩酸 200 mL を添加することによって、容積を 100 L に増やした。固体が水相から分離するまで、分散液を攪拌した。

10

20

【 0 0 4 6 】

攪拌後に沈殿した凝集剤粉末を石油留分 6.9 L で粒状にし、蒸気を用いて、その石油留分を除去し、次いで脱イオン水 100 L で激しくかつ完全に攪拌することによって、その顆粒をそれぞれ 6 回洗浄した。その湿った粉末を窒素下で 250 °C にて 12 時間乾燥させた。これによって、FTIR によって決定されるように、PPVE 含有率 2.9 重量パーセント (重量%) (1.1 モル%)、HFP 含有率 4.3 重量% (3.0 モル%) を有し、残りは TFE である、本発明によるターポリマー 12.1 kg が得られた。

【 0 0 4 7 】

コポリマーのメルトフローインデックス (MFI) を決定した結果、25 g / 10 分であり、応力亀裂抵抗は 3 日を超えた (81 時間)。DSC によるコポリマーの融点は、284 °C であり、300 °C を超える融解ピークは現れなかった。

30

【 0 0 4 8 】

[ 実施例 2 ]

実施例 1 と同様にこれを製造し、PPVE 4.7 重量% (1.8 モル%)、HFP 2.7 重量% (1.9 モル%) を有し、残りは TFE であるフルオロポリマーを得た。コポリマーのメルトフローインデックス (MFI) を決定した結果、22 g / 10 分であった。この材料は、5 ヶ月を超える期間、応力亀裂抵抗試験にかけられた後でさえ、破断の徵候を示さなかった。

【 0 0 4 9 】

実施例 2 では、PPVE および HFP の量を変更することによって、より長い応力寿命を有する材料が得られることが示された。コポリマーの融点は、DSC によれば 290 °C であり、300 °C を超える融解ピークは現れなかった。

40

【 0 0 5 0 】

[ 比較例 1 ~ 2 ]

比較例 1 (CE1) はダイネオン (Dyneon) (商標) PFA X 6525N であり、比較例 2 (CE2) はダイネオン (Dyneon) (商標) PFA 6515N であって、どちらもミネソタ州オークデールのダイネオン LLC (Dyneon LLC, Oakdale, MN) から市販されているが、HFP が添加されないであろうことを除いては、実施例 1 と同様にこれらを調製しておくことができる。各材料は PPVE 3.6 重量% であり、それぞれで残りは TFE であった。CE1 は 24 g / 10 分の MFI を有し

50

、 C E 2 は 15 g / 10 分の M F I を有した。 C E 1 の材料は、イソオクタンへの最初の暴露でひび割れし、 C E 2 の材料は 24 時間の応力亀裂抵抗を示した。

#### 【 0 0 5 1 】

##### [ 比較例 3 ]

これは、 P P V E 3 . 1 重量 % 、 H F P 0 . 4 重量 % を有し、残りが T F E であるフルオロポリマーであって、ヘキスト (Hoechst) 社から P F A 6515 として既に販売されているが、実施例 1 に記載のようにそれを調製しておくことができる。比較例 3 ( C E 3 ) は 15 g / 10 分の M F I を有し、かつ S C R 試験への最初の暴露で破断を示した。

#### 【 0 0 5 2 】

実施例 1 のター・ポリマーは比較例 1 ~ 3 よりも高い M F I (したがって、低い分子量) を有し、著しくかつ予想外に、応力亀裂抵抗試験においてそれらを凌いだ。それらの分子量が高いことに加えて、比較材料のすべてが、実施例 1 よりも高いレベルの P P V E を含有した。

#### 【 0 0 5 3 】

これらの実施例から、少量の H F P を添加することによって、 P F A の応力亀裂抵抗が著しく向上することが示されている。

#### 【 0 0 5 4 】

##### [ 表 1 ]

表 1. 組成および試験結果

10

20

試験例	PPVE	HFP	MFI	SCR (H)	温度 (°C)
実施例 1	2.9	4.3	25	81	284
実施例 2	4.7	2.7	22	> 5 ヶ月	290
比較例 1	3.6	0	24	0	310
比較例 2	3.6	0	15	24	310
比較例 3	3.1	0.4	15	0	310

30

#### 【 0 0 5 5 】

##### [ 実施例 3 ]

実施例 1 と同様にこれを調製し、 P P V E 5 . 5 重量 % (2 . 2 モル %) 、 H F P 2 . 1 重量 % (1 . 5 モル %) を有し、残りが T F E であるフルオロポリマーを得た。そのコポリマーのメルトフローインデックス (MFI) を決定した結果、3 . 4 g / 10 分であった。コポリマーの融点は、 D S C によれば 280 °C であり、300 °C を超える融解ピークは現れなかった。

#### 【 0 0 5 6 】

##### [ 比較例 4 ]

実施例 1 と同様にこれを調製し、 P P V E 6 . 7 重量 % を有し、残りが T F E であるフルオロポリマーを得た。そのコポリマーのメルトフローインデックス (MFI) を決定した結果、実施例 3 と同じ 3 . 4 g / 10 分であった。

40

#### 【 0 0 5 7 】

##### [ 表 2 ]

表2. 組成および試験結果

試験例	PPVE	HFP	MFI	屈曲寿命	温度(°C)
実施例 3	5.5	2.1	3.4	32,247	280
比較例 4	6.7	0	3.4	26,337	303, 313

## 【0058】

実施例3～比較例4(C E - 4)のターポリマーを比較することによって、添加されたHFPを有し、かつ低いレベルのPPVEを有する同じMFIでの材料は向上した屈曲寿命を有することが実証されており、測定値は応力亀裂抵抗に関連することが知られている。  
10

## 【0059】

さらに、C E - 4は、どちらも300を超える2つの融解ピークを有し、そのために実施例3の材料よりも加工が難しくなる。このように、PPVEレベルが増大すると、300を超える複数の融解ピークが生じ、加工が難しくなる。

## 【0060】

## [実施例4]

大きなスケールで製造したことを除いては、これを実施例1と同様に調製し、PPVE 5.6重量% (2.2モル%)、HFP 1.3重量% (0.9モル%)を有し、その残りがTFEであるフルオロポリマーを得た。そのコポリマーのメルトフローインデックス(MFI)を決定した結果、2.5g / 10分であった。コポリマーをフッ素で処理して、反応性末端基のレベルを低減した。  
20

## 【0061】

デービススタンダード押出し機(Davis Standard extruder)を用いて、その材料のペレットを、外径0.5インチ(12.7mm)、壁厚さ0.06インチ(1.5mm)の従来の混合スクリュー、長さ/直径比26、および圧縮比2.6:1を有した。ダイの外径および内径はそれぞれ、1.580インチ(40mm)および1.185インチ(30mm)であった。押出しきりゅー速度は20.5rpmであった。温度プロフィールおよび他の押出し条件を表3に示す。管材料を周囲温度の再循環水の冷却タンク内で急冷した。管の内壁の表面粗さを光干渉法によって評価し、表3にまとめる。  
30

## 【0062】

コポリマーの融点は、DSCによれば289であり、300を超える融解ピークは現れなかった。反応性末端基の濃度を測定した結果、10ppmであった。

## 【0063】

## [比較例5]

これは、ミネソタ州オークデールのダイネオンLLC(Dyneon LLC, Oakdale, MN)からダイネオン(Dyneon)(商標)PFA X6502 UHPとして市販されている(少量(4.2重量%))のPPVEを有するTFE)PFAコポリマーである。このコポリマーは、310の融点を有し、このコポリマーのMFIは2.2g / 10分であった。管材料を実施例4と同様に押し出し、内壁の表面粗さを光干渉法によって評価し、表3にまとめた。  
40

## 【0064】

## 【表3】

表3. 押出し条件および試験結果

試験例	押出しライン速度		温度(° C)				Ra (nm)
	(フィート/分)	(cm/分)	ゾーン1	ゾーン2	ゾーン3,4	ダイ末端	
実施例4	2.6	79.2	310	330	350	360	85
実施例4	2.4	73.2	330	350	370	380	93
実施例4	3.6	109.7	350	370	390	400	73
比較例5	2.6	79.2	310	330	350	360	194
比較例5	2.4	73.2	330	350	370	380	157
比較例5	3.4	103.6	350	370	390	400	322

## 【0065】

絶対粗さ Ra を比較すると、同様な条件下で押出しした場合に比較例5と比較して、実施例4の組成物によって、その材料を管材料に押出し成形すると滑らかな表面が得られることが実証されている。

## 【0066】

本発明の種々の修正形態および変更を、本発明の範囲および原理から逸脱することなく加えることができることは当業者には明らかであるだろう。本発明は、上述の例示的な実施形態に過度に制限されるものではないことを理解されたい。すべての出版物および特許が、あたかも個々の出版物および特許が具体的かつ個々に参照により組み込まれるように指示されるのと同程度に、参照により本明細書に組み込まれる。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
23 January 2003 (23.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/006516 A1(51) International Patent Classification<sup>5</sup>: C08F 214/26 (81) Designated States (national): AI, AG, AI<sub>n</sub>, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CII, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EL, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GL, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MR, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) International Application Number: PCT/US02/10702

(22) International Filing Date: 5 April 2002 (05.04.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/904,235 12 July 2001 (12.07.2001) US

(71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) Inventors: BLONG, Thomas, J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US), CHEN, Lisa, P.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US), KAULBACH, Ralph; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US), KLOOS, Friedrich; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US), BURKARD, Georg; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(74) Agents: HARTS, Dean M. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CII, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PL, SE, TR), OAPI patent (BH, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NT, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:  
as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(iii)) for all designations  
as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designationsPublished:  
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/006516 A1

(54) Title: FLUOROPOLYMERS RESISTANT TO STRESS CRACKING

(57) Abstract: The invention provides a fluorothermoplastic composition comprising interpolymerized units derived from about 94 to about 97.5 mole percent (mol%) tetrafluoroethylene (TFE), about 2 to about 3 mol% perfluoro (propyl vinyl ether) (PPVE), and about 0.5 to about 3 mol% hexafluoropropylene (HFP). The invention also provides a fluorothermoplastic composition comprising interpolymerized units derived from about 94 to about 97 mol% TFE, about 0.75 to about 3 mol% PPVE, and about 1.5 to about 3.5 mol% HFP. These fluorothermoplastic compositions have a flex life that fits the equation: log(flex life cycles) ≥ 0.71 + 4.0 \* (MFI &lt;math&gt;\times 10^{-4}&lt;/math&gt;). The invention also provides a method of making fluorothermoplastic compositions and a method of improving stress crack resistance. The invention also provides fluorothermoplastic articles.

WO 03/006516

PCT/US02/10702

**FLUOROPOLYMERS RESISTANT TO STRESS CRACKING****Technical Field**

This invention relates to melt-processable fluoropolymers having improved stress crack resistance and smooth surfaces after extrusion.

5

**Background**

Copolymers of tetrafluoroethylene (TFE) and hexafluoropropylene (HFP) are commonly referred to as fluorinated ethylene-propylene (FEP) resins. The HFP content usually ranges between about 10 and 20 weight percent (wt%). The FEP resins are melt-processable, having a melt viscosity adequate for conventional melt processing. However, FEP does not exhibit the high temperature properties and thermal stability of PTFE. Depending on their HFP content, these resins have a crystalline melting point from about 250 to 270°C, and have a maximum use temperature of around 200°C. Typical applications include wire insulation and molded parts.

Copolymers of TFE with perfluoro (propyl vinyl ether) (PPVE) are commonly called perfluoroalkoxy (PFA) resins. The PPVE content usually ranges between about 2 and 10 wt%. The PFA resins generally have better thermal stability and better mechanical properties at high temperatures when compared to FEP resins. The PFA resins are also melt-processable with a crystalline melting point from about 300 to 310°C, and they have properties similar to PTFE. Typical applications include expansion joints and liners for pipes and fittings, tubing, and film. Equipment made from PFA is used extensively in the semiconductor industry for demanding chemical handling applications.

**Summary**

Briefly, the present invention provides a fluorothermoplastic composition comprising interpolymerized units derived from about 94 to about 97.5 mole percent (mol%) tetrafluoroethylene (TFE), about 2 to about 3 mol% perfluoro (propyl vinyl ether) (PPVE), and about 0.5 to about 3 mol% hexafluoropropylene (HFP). The fluorothermoplastic composition has a number of double flexure cycles to failure (flex life cycles) that fits the equation:

$$\log(\text{flex life cycles}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{(-0.294)}),$$

wherein MFI is melt flow index in grams per 10 minutes and is described below.

In another aspect, the present invention provides a fluorothermoplastic composition comprising interpolymerized units derived from about 94 to about 97 mol% tetrafluoroethylene,

WO 03/006516

PCT/US02/10702

about 0.75 to about 3 mol% perfluoro (propyl vinyl ether), and about 1.5 to about 3.5 mol% hexafluoropropylene, which also has a minimum flex life according to the equation above.

The present invention also provides a method of improving stress crack resistance. The invention further provides a method of making a fluorothermoplastic composition comprising the steps of (a) providing comonomers in proportions selected from (i) from about 94 to about 97.5 mol% TFE, from about 2 to about 3 mol% PPVE, and from about 0.5 to about 3 mol% HFP, or (ii) from about 94 to about 97 mol% TFE, from about 0.75 to about 3 mol% PPVE, and from about 1.5 to about 3.5 mol% HFP, and (b) polymerizing the comonomers to produce a fluorothermoplastic, then (c) shaping an article from the fluorothermoplastic, wherein the fluoropolymer has a melt flow index of less than about 25 g/10 min and a Stress Crack Resistance of greater than 24 hours and/or the fluoropolymer has a number of double flexure cycles to failure that fits the equation:  $\log(\text{flex life cycles}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294})$ .

The present invention also provides fluorothermoplastic articles, such as tubing, tube fittings, film, and coatings.

It is an advantage of the present invention to provide a melt-processable fluorothermoplastic composition useful in applications requiring high chemical resistance and high stress crack resistance.

Other features and advantages of the invention will be apparent from the following detailed description of the invention and the claims. The above summary of principles of the disclosure is not intended to describe each illustrated embodiment or every implementation of the present disclosure. The following description more particularly exemplifies certain preferred embodiments utilizing the principles disclosed herein.

#### Detailed Description

The present inventors have recognized that the stress crack resistance property has particular importance. Prior methods of improving the stress crack resistance of tetrafluoroethylene-based plastics involved the addition of perfluoropropylvinyl ether (PPVE) with the problems associated with this method, e.g., difficulty of incorporation during polymerization, multiple melting points over a broad temperature range in the resultant fluoropolymer, higher cost fluoropolymer. The present invention solves these problems and improves the stress crack resistance property of fluoropolymers.

The present invention provides a fluorothermoplastic composition. This composition can be represented as a modification of polymers classified in the art as PFA fluorothermoplastics,

WO 03/006516

PCT/US02/10702

which are generally copolymers of TFE with a small amount of PPVE. The fluorothermoplastic composition of the present invention comprises particular ratios of interpolymerized units derived from a combination of TFE, PPVE, and HFP.

Surprisingly, the fluorothermoplastic compositions of the present invention have higher 5 performance at lower levels of PPVE, as compared to known materials. Such higher performance is shown in test results, such as stress crack resistance and flex life.

In the present invention, at least three fluorinated monomers are copolymerized. The primary component is tetrafluoroethylene (TFE), which comprises at least about 90 mole percent (mol%), more preferably at least 94 mol%, of the interpolymerized units in the inventive 10 fluorothermoplastic composition.

At least two other fluorinated monomers are interpolymerized with the TFE. These include perfluoro (propyl vinyl ether) (PPVE), and hexafluoropropylene (HFP). The level of PPVE is from about 0.5 to about 5 mol%, more preferably from about 0.75 to about 3 mol%. The level of HFP is from about 0.25 to about 5 mol%, more preferably from about 0.5 to about 15 3.5 mol%.

As used herein, the sum of the mol% of each of the first three components described totals 100. When another material is interpolymerized with these three comonomers, it is preferably present at levels below about 10 mol%, more preferably below about 5 mol%, and even more preferably below about 2 mol%, of the total composition including the first three 20 comonomers and any additional material. In such an embodiment, the mol% levels of TFE, PPVE, and HFP described herein are relative to each other and do not include a fourth or other material.

In a particular embodiment, the interpolymerized units are comprised of about 94 to about 97.5 mol% TFE, about 2 to about 3 mol% PPVE, and about 0.5 to about 3 mol% HFP. In 25 another particular embodiment, the interpolymerized units are comprised of about 94 to about 97 mol% TFE, about 0.75 to about 3 mol% PPVE, and about 1.5 to about 3.5 mol% HFP.

In another particular embodiment, the interpolymerized units are comprised of from about 94 to about 97.5 mol% TFE, above about 2 (more preferably above about 2.1 and in some instances above 2.5) to about 3 mol% PPVE, and from about 0.5 to about 3 mol% HFP. In 30 another particular embodiment, the interpolymerized units are comprised of from about 94 to about 97 mol% TFE, from about 0.75 to about 3 mol% PPVE, and from about 1.5 (more preferably from about 1.9, and even more preferably from about 2.2) to about 3.5 mol% HFP.

WO 03/006516

PCT/US02/10702

Minor amounts of additional fluorinated monomers and/or non-fluorinated monomers may be interpolymerized with the compositions described above without departing from the scope of the invention. Other monomers include, for example, perfluorovinyl ethers such as:

CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,

5 CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, and  
CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

For some fluoropolymer applications, other monomers particularly those not fully fluorinated are avoided, such as in semiconductor applications where high purity and/or thermal stability is needed. Thus, the fluorothermoplastic composition of the invention may consist 10 essentially of the particular comonomers in the ratios described above.

The melting point of TFE-based fluorothermoplastics decreases as the level of interpolymerized monomers is increased. As the level of interpolymerized monomers is increased further, more than one melt peak may become evident by differential scanning calorimetry. Often the additional melt peaks occur at temperatures above the desired melt peak 15 temperature. One feature of the present invention is the absence of any significant melt peak above 300°C, as measured by differential scanning calorimetry (DSC) according to ASTM D 4591. This means that the sum of the areas under a DSC curve (scan rate of 10°C per minute) for any peaks above 300°C total less than about 10%, more preferably less than about 5%, and even more preferably about 0% of the composition. The invention allows compositions having 20 melt peaks below 300°C, which can have end-of-melting points above 300°C.

In most compositions of the present invention, there are no melt peaks above 300°C. Thus, the fluorothermoplastics of the present invention have their major melt peak at a temperature below about 300°C or even below about 290°C, and above about 250°C, more preferably above about 270°C.

25 One important property of the inventive fluoropolymer compositions is a smooth surface. Comparatively rough surfaces may trap impurities or provide sites for undesirable biological growth during the useful life of a fluorothermoplastic article containing a fluorothermoplastic composition. Surface roughness can be measured by optical interferometry using commercially available instruments. One such instrument is available as Wyko Optical Profiler Model NT330, 30 available from Veeco, Inc., Tucson, AZ. A mean level is calculated for a sample surface and the deviation from this mean over the surface area sampled is determined. The average of the absolute deviation from the mean is reported as absolute roughness, Ra, in nanometers. The

WO 03/006516

PCT/US02/10702

fluorothermoplastic compositions of the present invention typically have Ra levels below about 150 nm, more preferably below about 125 nm, and even more preferably below about 100 nm. The molecular weight of the composition and the rate of cooling after melt processing can affect surface roughness. Thus, increasing molecular weight or cooling a given composition at a higher rate can minimize spherulite size and reduce surface roughness.

Another important property of the inventive fluoropolymer compositions is stress crack resistance. This property can be evaluated by bending fluoropolymer samples around a small radius and then exposing them to a stress cracking agent in an environment known to cause stress cracking.

Stress cracking agents are those materials known to contribute to stress cracking. Such agents include, for example, alkanes such as iso-octane, lower alcohols such as methanol, and surfactants such as fluorinated surfactants and fluids including surfactants. The activity of these agents may be accelerated with increasing temperature and increasing concentration.

The environment known to cause stress cracking may be the actual conditions to which a final article may be exposed. The environment may be made more severe for accelerated testing purposes, such as by increasing temperature, using a more concentrated or more aggressive agent, and/or increasing the stress applied to the article. The materials of the present invention may be compared with known materials in an accelerated manner by bending samples around a small radius, such as a 5 mm; using solvent such as iso-octane; and using an elevated temperature, such as above about 70°C. The duration of the exposure (in hours) until cracking is reported in hours.

Molecular weight also has been used as an indicator of stress crack resistance, with increasing molecular weight typically providing increasing stress crack resistance. Melt flow index (MFI) correlates with molecular weight and is easily determined. Thus, two materials having a similar MFI can be compared as having similar molecular weight. In the present invention, materials having different compositions can be evaluated at high MFI (low molecular weight) as another form of accelerated testing, which may be used in combination with one or more other acceleration factors. Typical conditions for melt flow testing include a temperature of 372°C and a 5 kg weight, with further details described in ASTM D-1238. The weight (grams) of material extruded in 10 minutes is reported.

WO 03/006516

PCT/US02/10702

Particular embodiments of the fluorothermoplastic compositions of the present invention have an MFI below about 10 g/10 min., more preferably below about 8 g/10 min., and even more preferably below about 5 g/10 min.

The present invention provides fluorothermoplastic polymers having a Stress Crack

5 Resistance (conditions of 3 mm sample thickness, 5 mm radius bend, iso-octane at 80°C are used herein as "SCR") of greater than 24 hours when the melt flow index of the fluorothermoplastic composition is less than about 25 g/10 min. More preferably, the fluorothermoplastic composition having a melt flow index of less than about 15 g/ 10 min also has an SCR of greater than 7 days. Even more preferably, the fluorothermoplastic composition having a melt flow

10 index of less than about 5 g/ 10 min also has an SCR of greater than 30 days.

Increasing flexural fatigue strength ("Flex Life") also correlates with increasing stress crack resistance. In this test, a film strip is weighted and then flexed through an angle of 90° at a frequency of around 250 double flexures (back and forth) per minute until the strip breaks. The number of cycles until break are recorded as the flex life. More detailed information can be

15 found in ASTM D-2176.

The present inventors have discovered that the materials of the present invention, at a particular composition, show increasing flex life as MFI decreases according to the equation:

$$\log(\text{flex life cycles}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{(-0.294)})$$

In some embodiments, the flex life is higher such that the y-intercept of this equation is also 20 higher, such as 1.0 or even 1.5, rather than 0.71.

Thus, when a particular composition shows promising results in the accelerated testing of SCR and/or Flex Life, the MFI of that material can be decreased to further improve stress crack resistance in the intended end use of the fluoropolymer material. The MFI of each material compared should match to remove the possible performance premium due to lower MFI.

25 In addition to the parameters described above, the level of reactive end groups may be reduced to improve processing and/or provide other benefits. Generally, a level of reactive end groups below about 150 such end groups per million carbon atoms in the fluoropolymer is preferred (also described as 150 ppm). When desired, the level of reactive end groups can be reduced through methods known in the art to levels of 10 ppm or even lower. In some 30 applications, such as where higher thermal stability and/or higher purity is preferable, low levels are desired.

WO 03/006516

PCT/US02/10702

The present invention also provides a method of improving stress crack resistance which involves the steps of providing a fluorothermoplastic composition as described above, shaping an article from that composition, and exposing the article to a stress cracking agent.

The present invention also provides a method of making a fluorothermoplastic composition comprising the steps of (a) providing comonomers of TFE, HFP and PPVE, then (b) polymerizing the comonomers to produce a fluorothermoplastic in proportions selected from (i) from about 94 to about 97.5 mol% TFE, from about 2 to about 3 mol% PPVE, and from about 0.5 to about 3 mol% HFP; or (ii) from about 94 to about 97 mol% TFE, from about 0.75 to about 3 mol% PPVE, and from about 1.5 to about 3.5 mol% HFP. This is followed by the step of shaping an article from the fluorothermoplastic, such as by extruding through a die to coat a surface or wire, form film or tubing, or extruding into a mold to produce a desired shape. The fluoropolymer thus produced has a melt flow index of less than about 25 g/10 min and a Stress Crack Resistance of greater than 24 hours and/or a number of double flexure cycles to failure that fits the equation:

$$15 \quad \log(\text{flex life cycles}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294}).$$

The fluoropolymer thus produced may also have a Stress Crack Resistance (3 mm thick sample, 5 mm radius bend, iso-octane, 80°C) greater than a comparative fluorothermoplastic composition having a similar melt flow index. This fluorothermoplastic composition may also have a Stress Crack Resistance greater than a comparative fluorothermoplastic composition having a similar melt flow index and a higher level of PPVE.

Additives such as carbon black, stabilizers, plasticizers, pigments, lubricants, fillers, and processing aids typically utilized in fluoropolymer compounding can be incorporated into the compositions.

This invention is useful in semiconductor applications where smooth surfaces, high purity, and resistance to environmental stress cracking are desirable properties. The invention is useful in shaped articles, such as tubing, tube fittings, films, and coatings.

Objects and advantages of this invention are further illustrated by the following examples, but the particular materials and amounts thereof recited in these examples, as well as other conditions and details, should not be construed to unduly limit this invention.

Examples**Test Methods**

- Stress Crack Resistance (SCR).** The procedure described in ISO 4599, herein incorporated by reference, was generally followed. Plaques having a 3 mm thickness were compression molded at 360°C and 49 bar, then cooled at 40°C/min. to room temperature.
- 5 Samples having a width of 6 mm and a length of 36 mm were cut from the plaques and notched across the width on one side of the sample to a depth of 0.1 mm. Three samples of each material were bent around a 5 mm radius form and then immersed in iso-octane at 80°C. The samples were checked periodically and the time in hours until stress cracking was visually evident
- 10 (failure designation A1) was recorded for each of the three samples. The average time in hours to cracking of the three samples was reported, unless otherwise indicated.
- Melt Flow Index (MFI).** The methodology described in ASTM D-1238 was followed using a Tinius Olsen extrusion plastometer at a temperature of 372°C and a mass of 5 kg. The results are reported in grams per ten minutes.
- 15 **Flex Life.** The flexural fatigue strength ("Flex Life") tests were carried out using a model 956, no. 102 device from Frank, built in 1967. Strips of film having a width 15 mm, a thickness of 1.0 mm, and a minimum length of 100 mm were tested. Adhesive strips were used to hold a film sample of about DIN A5 size to the drum of a film cutter, a draw-knife system was put in place, and the cutting drum was rotated to produce strips at the preset knife separation.
- 20 The strips of film were clamped into the screw clamps of the flexural fatigue (Frank) device and loaded with a suspended weight of about 1530 g. The weighted strips of film were flexed in the clamping apparatus through an angle of 90° in both directions at a folding frequency of 250 double flexures per minute until fracture occurred. A counter on the device recorded the number of double flexures until fracture. The flexural fatigue strength, or flex life, of a material was the average number of double flexures (flex life cycles) until failure for 3 samples.
- 25 **Surface Roughness.** The inner wall of extruded tubing was evaluated for surface roughness. The samples were cut with a razor blade and coated with Au-Pd twice for 30 seconds each. The samples were imaged using Optical Interferometry, VSI mode (Wyko NT330 optical profiler). The absolute roughness, Ra, defined as the average of the absolute deviation of the
- 30 surface from the mean level, was calculated for each sample.

WO 03/006516

PCT/US02/10702

**Example 1****Fluoropolymer Preparation**

A polymerization reactor having a total volume of 40 L provided with an impeller stirrer was charged with 30 L of demineralized water and 122 g of a 30 wt% solution of ammonium perfluoroctanoate. The reactor was sealed, evacuated, and purged with nitrogen, then heated to 70°C.

5 Into the reactor was pumped 240 g liquid  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  (PPVE-1) and 0.02 bar ethane, followed by stirring while TFE was introduced to reach a total pressure of 12.0 bar.

Then HFP was introduced to reach a total pressure of 17.0 bar. The polymerization was initiated 10 by pumping in 2 g of ammonium persulfate (APS), dissolved in 100 mL of demineralized water.

When the pressure began to fall, additional TFE was added according to the target ratio of TEF/PPVE/HFP, to maintain a total pressure of 17.0 bar. The heat liberated was dissipated by cooling the vessel wall to maintain the temperature at 70°C. After a total of 12 kg of TFE was fed into the reactor, the monomer feed was interrupted, the pressure in the reactor was released 15 and the reactor is flushed several times with nitrogen. The resultant amount of 42 kg of polymer dispersion with a solids content of 31% was discharged from the bottom of the reactor. After the dispersion was transferred into a 180 L stirring vessel, the volume was increased to 100 L by adding demineralized water and 200 mL of concentrated hydrochloric acid. The dispersion was stirred until the solid had separated from the aqueous phase.

20 The flocculant powder precipitated after stirring was granulated with 6.9 L of a petroleum fraction, the petroleum fraction is driven off using steam, and the granules were then washed six times by vigorous and thorough stirring with 100 L of demineralized water on each occasion. The moist powder was dried for 12 hours at 250°C under nitrogen. This gave 12.1 kg of a terpolymer according to the invention having a PPVE content of 2.9 weight percent (wt%) 25 (1.1 mol%), an HFP content of 4.3 wt% (3.0 mol%), with the balance being TFE, as determined via FTIR.

The Melt Flow Index (MFI) of the copolymer was determined to be 25 g/10 min., and a Stress Crack Resistance of over 3 days (81 h). The melting point of the copolymer was 284°C via DSC, and no melt peaks above 300°C were evident.

**Example 2**

This was prepared as in Example 1 to reach a fluoropolymer having 4.7 wt% PPVE (1.8 mol%) and 2.7 wt% HFP (1.9 mol%), with the balance being TFE. The Melt Flow Index (MFI)

WO 03/06516

PCT/US02/10702

of the copolymer was determined to be 22 g/10 min. This material had no sign of failure after exposure to the Stress Crack Resistance test for over 5 months.

Example 2 showed that modifying the amount of PPVE and HFP resulted in a material having even longer stress life. The melting point of the copolymer was 290°C via DSC, and no melt peaks above 300°C were evident.

**Comparative Examples 1-2**

Comparative Example 1 (CE1) was Dyneon™ PFA X 6525N and Comparative Example 2 (CE2) was Dyneon™ PFA 6515N, both available from Dyneon LLC, Oakdale, MN, although these could have been prepared as in Example 1 except that no HFP would be added. Each material was 3.6 wt% PPVE, with the balance in each being TFE. CE1 had an MFI of 24 g/10 min., while CE2 had an MFI of 15 g/10 min. The material of CE1 cracked upon the initial exposure to iso-octane, while the material of CE2 exhibited a Stress Crack Resistance of 24 h.

**Comparative Example 3**

This was a fluoropolymer having 3.1 wt% PPVE and 0.4 wt% HFP, with the balance being TFE, previously sold as PFA 6515 by Hoechst, although it could have been prepared as described in Example 1. Comparative Example 3 (CE3) had an MFI of 15 g/10 min., and showed failure upon the initial exposure to the SCR test.

While the terpolymer of Example 1 had a higher MFI (therefore a lower molecular weight) than Comparative Examples 1-3, it significantly and unexpectedly outperformed them in the Stress Crack Resistance test. In addition to their higher molecular weights, all of the comparative materials contained higher levels of PPVE than Example 1.

These Examples show that the addition of a small amount of HFP significantly enhanced the stress-cracking resistance of PFA.

25

Table 1. Compositions and Test Results

Ex.	PPVE	HFP	MFI	SCR (h)	Tm (°C)
1	2.9	4.3	25	81	284
2	4.7	2.7	22	> 5 mos.	290
CE1	3.6	0	24	0	310
CE2	3.6	0	15	24	310
CE3	3.1	0.4	15	0	310

WO 03/006516

PCT/US02/10702

**Example 3**

This was prepared as in Example 1 to reach a fluoropolymer having 5.5 wt% PPVE (2.2 mol%) and 2.1 wt% HFP (1.5 mol%), with the balance being TFE. The Melt Flow Index (MFI) of the copolymer was determined to be 3.4 g/10 min. The melting point of the copolymer was 280°C via DSC, and no melt peaks above 300°C were evident.

**Comparative Example 4**

This was prepared as in Example 1 to reach a fluoropolymer having 6.7 wt% PPVE, with the balance being TFE. The Melt Flow Index (MFI) of the copolymer was determined to be 3.4 g/10 min.; the same as Example 3.

**Table 2. Compositions and Test Results**

Ex.	PPVE	HFP	MFI	Flex Life	Tm (°C)
3	5.5	2.1	3.4	32,247	280
CE4	6.7	0	3.4	26,337	303, 313

A comparison of the terpolymer of Example 3 to Comparative Example 4 (CE-4) demonstrates that a material at the same MFI with HFP added and with a lower level of PPVE had improved flex life, a measurement known to be related to stress crack resistance.

In addition, CE-4 had two melt peaks, both above 300°C, which can make it more difficult to process than Example 3 material. Thus, increasing the PPVE level led to multiple melt peaks above 300°C and more difficult processing.

**Example 4**

This was prepared as in Example 1, except made in a larger scale, to reach a fluoropolymer having 5.6 wt% PPVE (2.2 mol%) and 1.3 wt% HFP (0.9 mol%), with the balance being TFE. The Melt Flow Index (MFI) of the copolymer was determined to be 2.5 g/10 min. The copolymer was treated with fluorine to reduce the level of reactive end groups.

Pellets of the material were extruded using a Davis Standard extruder into tubing of 0.5 inch (12.7 mm) outer diameter and 0.06 inch (1.5 mm) wall thickness. The extruder had a 1.5 inch (38.1 mm) diameter conventional mixing screw, a length/diameter ratio of 26, and

WO 03/006516

PCT/US02/10702

compression ratio of 2.6:1. The die outer and inner annulus diameters were 1.580 inch (40 mm) and 1.185 inch (30 mm), respectively. The extrusion screw speed was 20.5 rpm. The temperature profile and other extrusion conditions are given in Table 3. The tubing was quenched in a cooling tank of recirculating water at ambient temperature. The surface roughness of the inner wall of the tube was evaluated by optical interferometry and is summarized in Table 3.

The melting point of the copolymer was 289°C via DSC, and no melt peaks above 300°C were evident. The concentration of reactive end groups was measured to be 10 ppm.

**Comparative Example 5**

This was a commercial PFA copolymer (TFE with a small amount (4.2 wt%) of PPVE) available as Dyneon™ PFA X6502 UHP from Dyneon LLC, Oakdale, MN. The copolymer had a melting point of 310°C and the MFI of the copolymer was 2.2 g/10 min. Tubing was extruded as in Example 4, and the surface roughness of the inner wall was evaluated by optical interferometry and summarized in Table 3.

15

**Table 3. Extrusion Conditions and Test Results**

Ex.	Extrusion Line Speed		Temperature (°C)			Ra (nm)	
	(ft./min.)	(cm/min.)	Zone 1	Zone 2	Zones 3, 4		
4	2.6	79.2	310	330	350	360	85
4	2.4	73.2	330	350	370	380	93
4	3.6	109.7	350	370	390	400	73
CES	2.6	79.2	310	330	350	360	194
CES	2.4	73.2	330	350	370	380	157
CES	3.4	103.6	350	370	390	400	322

A comparison of the absolute roughness, Ra, demonstrates that the composition of Example 4 gives a smoother surface when the material is extruded into tubing compared to the Comparative Example 5 when extruded under similar conditions.

Various modifications and alterations of this invention will become apparent to those skilled in the art without departing from the scope and principles of this invention, and it should be understood that this invention is not to be unduly limited to the illustrative embodiments set forth hereinabove. All publications and patents are herein incorporated by reference to the same

20

25

WO 03/006516

PCT/US02/10702

extent as if each individual publication or patent was specifically and individually indicated to be incorporated by reference.

WO 03/006516

PCT/US02/10702

**Claims**

1. A fluorothermoplastic composition comprising interpolymerized units derived from:

about 94 to about 97.5 mole percent (mol%) tetrafluoroethylene;  
about 2 to about 3 mol% perfluoro (propyl vinyl ether); and  
about 0.5 to about 3 mol% hexafluoropropylene;  
wherein the fluorothermoplastic composition has a number of double flexure cycles to failure that fits the equation:

$$\log(\text{flex life cycles}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294}).$$

10

2. A fluorothermoplastic composition comprising interpolymerized units derived from:

about 94 to about 97 mole percent (mol%) tetrafluoroethylene;  
about 0.75 to about 3 mol% perfluoro (propyl vinyl ether); and  
about 1.5 to about 3.5 mol% hexafluoropropylene;  
wherein the fluorothermoplastic composition has a number of double flexure cycles to failure that fits the equation:

$$\log(\text{flex life cycles}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294}).$$

20

3. A fluorothermoplastic composition consisting essentially of interpolymerized units derived from:

(i) from about 94 to about 97.5 mol% tetrafluoroethylene, from about 2 to about 3 mol% perfluoro (propyl vinyl ether), and from about 0.5 to about 3 mol% hexafluoropropylene; or

(ii) from about 94 to about 97 mol% tetrafluoroethylene, from about 0.75 to about 3 mol% perfluoro (propyl vinyl ether), and from about 1.5 to about 3.5 mol% hexafluoropropylene; and

wherein the fluorothermoplastic composition has a number of double flexure cycles to failure that fits the equation:

25

$$\log(\text{flex life cycles}) \geq 0.71 + 4.0 * (\text{MFI}^{-0.294}).$$

WO 03/006516

PCT/US02/10702

4. The composition of any of claims 1-3 wherein the fluorothermoplastic has at least one property selected from: lacking a significant melt peak above 300°C as measured by DSC; a melting point of at least 270°C; a surface roughness below about 150 nm as measured by optical interferometry; a Stress Crack Resistance greater than a comparative fluorothermoplastic

5 composition having a similar melt flow index; a Stress Crack Resistance greater than a comparative fluorothermoplastic composition having a similar melt flow index and a higher level of PPVE; and a Stress Crack Resistance of greater than 30 days in combination with a melt flow index of less than about 5 g/ 10 min.

10 5. The composition of claim 4 further comprising one or more comonomers selected from the group consisting of: CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>, and CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

15 6. An article comprising the composition of one of the above claims.

7. A method of improving stress crack resistance comprising the steps of:

- a) providing the composition of any of claims 1-5; and
- b) shaping an article from the composition, the article optionally having a shape selected

20 from: tubing, tube fittings, films, and coatings.

8. The method of claim 7 further comprising exposing the article to a stress cracking agent, optionally wherein the stress cracking agent is selected from: alkanes, lower alcohols, and fluorinated surfactants.

25 9. The method of claim 7 or 8 wherein the step of exposing the article endures for at least 30 days without the occurrence of stress cracking.

10. The method of claim 7 or 8 wherein the fluorothermoplastic article has at least one property selected from: lacking a significant melt peak above 300°C as measured by DSC; a melting point of at least 270°C; a surface roughness below about 150 nm as measured by optical interferometry; a Stress Crack Resistance greater than a comparative fluorothermoplastic article

WO 03/006516

PCT/US02/10702

having a similar melt flow index; a Stress Crack Resistance greater than a comparative fluorothermoplastic article having a similar melt flow index and a higher level of PPVE; and a Stress Crack Resistance of greater than 30 days in combination with a melt flow index of less than about 5 g/ 10 min.

5

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte Application No PCT/US 02/10702															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F214/26																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F																	
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, CHEM ABS Data, WPI Data																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Category *</th> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding-right: 10px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 4 262 101 A (HARTWIMMER ROBERT ET AL) 14 April 1981 (1981-04-14) claims; example 1 ---</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4 029 868 A (CARLSON DANA PETER) 14 June 1977 (1977-06-14) claims; examples; table 2 ---</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0 789 039 A (DU PONT) 13 August 1997 (1997-08-13) *the whole document* ---</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0 789 038 A (DU PONT) 13 August 1997 (1997-08-13) *the whole document -----</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 4 262 101 A (HARTWIMMER ROBERT ET AL) 14 April 1981 (1981-04-14) claims; example 1 ---	1-4	A	US 4 029 868 A (CARLSON DANA PETER) 14 June 1977 (1977-06-14) claims; examples; table 2 ---	1-10	A	EP 0 789 039 A (DU PONT) 13 August 1997 (1997-08-13) *the whole document* ---	1-10	A	EP 0 789 038 A (DU PONT) 13 August 1997 (1997-08-13) *the whole document -----	1-10
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	US 4 262 101 A (HARTWIMMER ROBERT ET AL) 14 April 1981 (1981-04-14) claims; example 1 ---	1-4															
A	US 4 029 868 A (CARLSON DANA PETER) 14 June 1977 (1977-06-14) claims; examples; table 2 ---	1-10															
A	EP 0 789 039 A (DU PONT) 13 August 1997 (1997-08-13) *the whole document* ---	1-10															
A	EP 0 789 038 A (DU PONT) 13 August 1997 (1997-08-13) *the whole document -----	1-10															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.															
<small>* Special categories of cited documents:</small> <ul style="list-style-type: none"> <li>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>*E* earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>*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)</li> <li>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>																	
<small>*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</small>																	
<small>*X* document of prior art; the claimed invention cannot be performed from or directly derived therefrom without involving an inventive step where the document is taken alone</small>																	
<small>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step where the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</small>																	
<small>*S* document member of the same patent family</small>																	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report																
27 June 2002	09/07/2002																
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2233 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer Thomas, D																

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			
		Inte al Application No PCT/US 02/10702	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4262101	A 14-04-1981	DE 2639109 A1 BE 858291 A1 CA 1102491 A1 FR 2363588 A1 GB 1591541 A IT 1086025 B JP 1522404 C JP 53029389 A JP 62024444 B NL 7709463 A ,C	09-03-1978 28-02-1978 02-06-1981 31-03-1978 24-06-1981 28-05-1985 12-10-1989 18-03-1978 28-05-1987 02-03-1978
US 4029868	A 14-06-1977	DE 2710501 A1 FR 2343757 A1 GB 1527828 A IT 1080324 B JP 1246273 C JP 52109588 A JP 55045084 B NL 7702616 A ,C	15-09-1977 07-10-1977 11-10-1978 16-05-1985 25-12-1984 13-09-1977 15-11-1980 13-09-1977
EP 0789039	A 13-08-1997	US 5688885 A DE 69610813 D1 DE 69610813 T2 EP 0789039 A1	18-11-1997 07-12-2000 21-06-2001 13-08-1997
EP 0789038	A 13-08-1997	US 5700889 A DE 69612831 D1 DE 69612831 T2 EP 0789038 A1 JP 9202814 A	23-12-1997 21-06-2001 15-11-2001 13-08-1997 05-08-1997

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P,L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(72)発明者 ブロング , トーマス , ジェイ .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 チェン , リサ , ピー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 コールバッハ , ラルフ

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 クルーズ , フリードリッヒ

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 バーカード , ゲオルグ

アメリカ合衆国 , ミネソタ州 55133-3427 , セント ポール , ポスト オフィス ボックス 33427

F ターム(参考) 4J100 AC26P AC27R AE38S AE39Q AE39S BA02S BB18S CA06 CA15 DA24

DA42 DA47 JA00 JA01