

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4570953号
(P4570953)

(45) 発行日 平成22年10月27日(2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日(2010.8.20)

(51) Int.Cl.

C08F 214/26 (2006.01)

F 1

C08F 214/26

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-501472 (P2004-501472)
 (86) (22) 出願日 平成15年4月29日 (2003.4.29)
 (65) 公表番号 特表2005-523979 (P2005-523979A)
 (43) 公表日 平成17年8月11日 (2005.8.11)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/013210
 (87) 國際公開番号 WO2003/093333
 (87) 國際公開日 平成15年11月13日 (2003.11.13)
 審査請求日 平成18年3月1日 (2006.3.1)
 (31) 優先権主張番号 60/376,645
 (32) 優先日 平成14年4月30日 (2002.4.30)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高ビニルエーテル変性焼結性ポリテトラフルオロエチレン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 ~ 7 重量 % のフッ素化ビニルエーテルを含有する、テトラフルオロエチレンの焼結性共重合体を含み、前記共重合体が 1×10^6 Pa · S を超える溶融クリープ粘度を有することを特徴とする変性ポリテトラフルオロエチレン顆粒状粉末。

【請求項 2】

加圧テトラフルオロエチレンを、溶解したフリーラジカル重合開始剤を含有する攪拌された液状媒体を含有する重合容器内に供給するステップであって、前記重合容器が初期量のフッ素化ビニルエーテルを含有するステップと、

いかなる有効な量のテロゲン性試剤もなしで重合を実施するステップと、

重合開始後、フッ素化ビニルエーテルを 1 ~ 7 重量 % の前記フッ素化ビニルエーテルを有するテトラフルオロエチレンの焼結性共重合体を生じるのに十分な量で連続的に添加するステップであって、前記共重合体が 1×10^6 Pa · S を超える溶融クリープ粘度を有するステップとによる、テトラフルオロエチレンとフッ素化ビニルエーテルとを懸濁重合法中で重合する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改善されたポリテトラフルオロエチレン顆粒状粉末に関する。

【背景技術】

10

20

【0002】

テトラフルオロエチレン(TFE)を重合して、非溶融加工性ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を製造するための2つの一般的方法、(1)分散重合、および(2)懸濁重合が知られている。各方法からは、明瞭に異なる特性を有するポリマーが製造される。

【0003】

分散重合から分離されるポリマー粒子は一般に微粉と称され、剪断応力下で小纖維になる固有性を有する。粉末は、ペースト押し出しとして知られる潤滑押し出し法と、引き続く潤滑剤の除去によって物品にすることができる。押し出し物は、典型的にポリテトラフルオロエチレンの融点を超えて押し出し物を加熱して、押し出し物を強靭な凝集性物品に焼結することでさらに加工される。微粉は、以下に記載する懸濁重合された PTFE を加工するのに使用される一般技術によっては物品に加工できない。10

【0004】

懸濁重合から分離されるポリマー粒子は一般に顆粒と称され、小纖維にならずペースト押し出しできない。分離された粒子は典型的に不規則、線維性で粗く、一般に切粉または切粉およびペレット化などの種々の仕上げ操作を受けて、より良い加工特性を有する樹脂が得られる。物品は、一般に粉末冶金から適合された予備成形 / 焼結技術によって、顆粒状粉末から製造される。技術は予備成形を製造し、室温で圧縮し、次に予備成形を焼結し、任意に続いて機械加工することを伴う。焼結ステージは、溶融した PTFE 粒子の凝結によって、空隙を削減および / または排除する。これらのステップにはかなり時間がかかる。20

【0005】

もう一つの重要な顆粒加工技術は、ラム押し出しと称される、連続管およびロッド製造のための連続粉末焼結押し出し法である。この方法では、反復サイクルで自動計量装置の手段によってポリテトラフルオロエチレン粉末が焼結温度に加熱された管内に投入され、ラムの手段によって圧縮され、毎回焼結管内の対応する距離を前進する。これらの条件下では、粉末は共に焼結して均一に押ししされた造形品を形成する。

【0006】

微粉は顆粒状粉末とは明瞭に異なり、ラム押し出しできず、予備成形 / 焼結技術によって、いかなる顕著な質量または厚さの物品にも形作れない。30

【0007】

懸濁重合されたポリテトラフルオロエチレンを変性させて、切粉および造粒などのさらなる前処理の必要性なしに、ラム押し出しで使用するのに適したより小さくより丸い粗ポリマー粒子を作るための取組みがなされている。このような変性としては、例えば 1967 年 5 月 24 日に公布された英国特許公報(特許文献 1)にある、提供されるペルフルオロ(アルキル)基が 1 ~ 3 個の炭素原子である、低レベルのペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)コモノマーの添加が挙げられる。1.5 モル% (4.3 重量%)までのレベルのペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)が想定されるが、例証される最大レベルの PPVE は 0.28 重量% である。

【0008】

これまで当業者によって、焼結性規模の高分子量 PTFE を得るには、限定的なコモノマーの組み込みが必要であると考えられてきた。連鎖移動剤なしでも、TFE と高レベルのフッ素化ビニルエーテルとの共重合により、低分子量溶融加工性ポリマーがもたらされることがこれまでに実証されている。溶融加工性 TFE / PAVE 共重合における連鎖移動剤の使用は、望ましい二次的特質、すなわち不安定末端基の減少および狭い分子量分布を与える。グレシャム(Gresham)らに付与された米国特許公報(特許文献 2)の実施例 1 で例証されるように、分子量を低下させるために連鎖移動剤が必要なレベルまで重合開始剤を減らす(そして連鎖移動剤の所望の二次的恩恵を得られるようにする)場合でさえ、分散水性重合中で共重合によって生成するポリマーはなおも溶融加工性であり、焼結性であるほどには分子量が十分高くない。4050

【0009】

【特許文献1】英国特許第1,116,210号明細書

【特許文献2】米国特許第3,635,926号明細書

【特許文献3】米国特許第3,819,594号明細書

【特許文献4】米国特許第5,405,923号明細書

【特許文献5】米国特許第4,380,618号明細書

【特許文献6】米国特許第2,393,967号明細書

【非特許文献1】スペラティ(Sperati)およびスタークウェザー(Starkw
eather)、Fortschr. Hochpolym.-Forsch 0018. 2
, 465 (1961)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

所望されるのは、より容易に加工でき、等しいまたは改善された機械的特性を有する焼結物品を生成する、改善された顆粒状樹脂である。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、テトラフルオロエチレンと約0.5～約10重量%のフッ素化ビニルエーテルとの焼結性共重合体の変性ポリテトラフルオロエチレン粉末を提供し、前記共重合体は約 1×10^6 Pa・Sを超える溶融クリープ粘度を有する。好ましい実施態様では、焼結性共重合体は約 1×10^7 Pa・Sを超える溶融クリープ粘度、および約1～約7重量%のフッ素化ビニルエーテル含量を有する。

20

【0012】

本発明は、好ましくは水である搅拌された液状媒体を含有する重合容器内に、溶解したフリーラジカル重合開始剤および初期量のフッ素化ビニルエーテルと共に、加圧テトラフルオロエチレンを供給することにより、懸濁重合法中テトラフルオロエチレンとフッ素化ビニルエーテルを重合する方法をさらに提供する。重合はいかなる有効な量のテロゲン性試剤もなしで実施される。重合開始後、約0.5～約10重量%および約 1×10^6 Pa・Sを超える溶融クリープ粘度を有するテトラフルオロエチレンの焼結性共重合体を生成するのに十分な量で、フッ素化ビニルエーテルが連続的に添加される。

30

【0013】

本発明のポリマーは、高レベルのフッ素化ビニルエーテルと、焼結による物品製造を可能にする十分高い溶融クリープ粘度との組み合わせを意外にも有することを特徴とする。得られる新規ポリマー組成物は、耐薬品性における超高分子量ペルフルオロポリマーの利点と、過フッ素化共重合体の加工の容易さおよび優れた物理特性とを兼ね備える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明は、高度に変性された焼結性ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に関する。変性PTFEとは、得られるポリマーの融点がPTFEホモポリマーよりも大幅に低下しないような低濃度のコモノマーを有するTFE共重合体を指す。これまでこのようなコモノマーの濃度は、超高分子量ペルフルオロポリマーの所望の特性を保つために、好ましくは0.5重量%未満であるべきと考えられてきたが、本発明の変性焼結性PTFEは、約0.5～約10重量%のフッ素化ビニルエーテル、好ましくは約1～約7重量%のフッ素化ビニルエーテル、そして最も好ましくは約1.5～約7重量%のフッ素化ビニルエーテルを含有するテトラフルオロエチレン共重合体を含む。変性共重合体は、約 1×10^6 Pa・Sを超える、そして好ましくは約 1×10^7 Pa・Sを超える溶融クリープ粘度を有する。フッ素化ビニルエーテルは、ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)であり、好ましくはアルキル基は1～5個の炭素原子を含有する。PAVEは、例えばペルフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)またはペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)で

40

50

あることができる。所望するならばフッ素化ビニルエーテルの混合物も使用できる。

【0015】

本発明の変性 PTFE は、これまでに知られている懸濁重合法で製造された PTFE の一般的な非小纖維化特性を有する。その極度に高い分子量のために、樹脂は焼結できる。焼結性樹脂とは、樹脂が非溶融加工性であり、米国特許公報（特許文献 3）に記載された方法による測定で測定可能な溶融クリープ粘度を有することを意味する。このような分子量は、通常 2.25 未満の標準比重 (SSG)、そしてより一般には 2.20 未満の SSG に対応し、SSG は分子量の増大と共に減少するパラメータである。SSG と数平均分子量間の一般的な関係は良く知られている。例えば（非特許文献 1）を参照されたい。

【0016】

本発明の高度に変性した生成物は、切粉、または切粉およびペレット化などの適切な仕上げ操作後、成形用樹脂としても知られる顆粒状樹脂として有用である。本発明の高度に変性した樹脂のより低い融点のために、物品はより短い焼結サイクルでより低い温度において焼結できる。より低い融点はラム押出しによって加工できる樹脂を提供し、より早くより低い温度で実施されて、より壁の薄い物品を製造する製造工程を可能にする。

【0017】

実施例で示されるように、本発明のポリマーはラム押出しされ、焼結からは市販の焼結 PTFE よりも少なくとも 3 倍滑らかな、そして市販の焼結変性 PTFE よりも少なくとも 1.5 倍滑らかなパイプライナーおよびホースなどの管型製品が生成する。樹脂はより少ない空隙とより滑らかな表面を有するよう加工できるので、このような製品は、優れた電気的特性を有する。このような樹脂は、混入物削減に対する厳しい要求がある半導体製造分野における価値も有する。本発明は、PTFE の耐熱性と耐薬品性特性を有し、さらに表面への混入物付着に抵抗するより滑らかな表面を有する成形品に対する必要性を満たす。物品表面平滑性は、実質的に流体取り扱い装置内での混入を抑制し、それによって精密材料産業分野における幅広い用途に適応できる。

【0018】

実施例でも示されるように、本発明の高度に変性された PTFE ポリマーは市販の PFA 共重合体よりもさらに良い応力亀裂抵抗を示す。本発明の好ましい高度に変性された PTFE は、MIT 屈曲寿命による測定で 50,000 サイクルを超える応力亀裂抵抗を有する。樹脂は、非常に曇り度の低い優れた光学特性も有する。さらに本発明の樹脂からできた押出物は、市販の PTFE、変性 PTFE、および標準 PFA 共重合体樹脂からできた製品よりもさらに良い引っ張り強さおよびより高い伸び率などの優れた機械的特性を示す。

【0019】

本発明の方法は当該技術分野で既知の TFE 懸濁重合と類似して、液状媒体を攪拌されるオートクレーブにプレチャージするステップと、脱酸素するステップと、TFE で所定のレベルに加圧するステップと、コモノマーおよび任意の界面活性剤を添加するステップと、重合開始剤を重合反応を開始して維持するのに十分なレベルに添加するステップとを伴う。追加的な TFE およびビニルエーテルコモノマーが、所定の基準で、例えば特定圧力を維持するために、または特定供給速度で添加される。本発明の方法では、あらゆる実行可能な圧力が使用できる。高い圧力は低い圧力に対して、反応速度増大の利点を提供する。低い圧力は高い圧力に対して、コモノマー組み込みの増大の利点を提供する。概して約 0.3 ~ 7 MPa の範囲の圧力が使用され、0.7 ~ 3.5 MPa の範囲の圧力が好ましい。0.7 ~ 2.5 MPa の範囲の圧力がより好ましく、0.7 ~ 1.9 MPa の範囲の圧力が特に好ましい。

【0020】

ビニルエーテルコモノマーはプレチャージされて、約 0.5 ~ 約 10 重量%、好ましくは約 1 ~ 約 7 重量%、そして最も好ましくは約 1.5 ~ 約 7 重量% のフッ素化ビニルエーテルを有するテトラフルオロエチレンの焼結性共重合体を生成するのに十分な量で連続的に添加され、共重合体は約 1×10^6 Pa · s を超え、好ましくは約 1×10^7 Pa · s

10

20

30

40

50

を超える溶融クリープ粘度を有する。

【0021】

T F E の懸濁重合で使用されることが知られている重合温度はまた、本発明の実施に使用することもできる。温度の選択は、概して重合開始剤依存性の温度によって定まる。概して本発明に従った共重合は、約 0 ~ 約 100 、好ましくは約 10 ~ 約 90 、最も好ましくは約 15 ~ 約 75 の温度で実施される。

【0022】

非変性高分子量 P T F E および高分子量 P T F E と低レベルのコモノマーとの懸濁重合の場合と同様、この重合法中の反応容器は、ポリマーを凝集させるのに十分であるように搅拌される。好ましい実施態様では、搅拌機はアテン (A t e n) に付与された米国特許公報（特許文献 4 ）に記載されるように、約 300 ~ 約 800 rpm の範囲で操作される。ポリマーは重合中に凝集されるので、得られたポリマーから水性媒体を水切りして乾燥することなどにより、水性媒体から分離を直接実施できる。所望するならば、ポリマーの洗浄および / または切粉も実施できる。

10

【0023】

懸濁重合法は、いかなる有効な量のテロゲン性試剤もなしで実施される。本願明細書の目的では、テロゲン性試剤という用語は、一般に連鎖移動剤として知られるものをはじめとする、連鎖成長を時期尚早に止めるあらゆる試剤を広く指す。連鎖移動という用語は、1 本のポリマー鎖の成長停止と、別の鎖の成長開始を意味し、そこではより多くの重合開始剤の導入なしに、成長するポリマーラジカルの数は同じままで、重合が同じ速度で進行する。テロゲン性試剤は、その存在下でそれがない場合よりもさらに低い分子量のポリマーが生じ、成長するポリマー鎖ラジカルの数は変化しないか減少する。実際にはほとんどの試剤は、十分な量で存在する場合、ラジカルの数、究極的には重合速度を低下させる傾向がある。

20

【0024】

本発明の懸濁重合法は、好ましくは水性媒体中で実施される。水は手頃であり、広い温度範囲で液体であり、不純物が低レベルに減少されれば本質的に非テロゲン性であり、安価で安全である。好ましくは水性媒体は、本質的にフッ素含有有機溶剤を含まない。

【0025】

重合開始剤レベルは、典型的に既知の変性 P T F E 重合のために使用される量と比べて、高くあることができる。これによって高レベルの重合開始剤存在下で予期される分子量の低下なしに、驚くほど高い空間 - 時間収率が達成される。本発明の実施において使用できる重合開始剤としては、用いられる温度範囲全体で効果的な、 T F E 重合のためのあらゆるフリーラジカル重合開始剤が挙げられる。一般に水性重合中で用いられる重合開始剤は、過硫酸アンモニウム (A P S) 、過硫酸カリウム (K P S) 、またはそれらの組み合わせなどの熱活性化水溶性フリーラジカル重合開始剤、あるいは過マンガン酸カリウム / シュウ酸 / 重亜硫酸カリウム、過硫酸カリウム / 重亜硫酸カリウム / 硫酸鉄、または臭素酸カリウム / 重亜硫酸カリウム / シュウ酸などの化学活性化酸化還元系などである。

30

【0026】

本発明の方法では、少量の非テロゲン性フッ素化界面活性剤が重合助剤として使用できる。このような非テロゲン性フッ素化界面活性剤の量は、重合に用いられる液状媒体量を基準として、重量で好ましくは 1000 ppm 未満、より好ましくは 500 ppm 未満、そして最も好ましくは 100 ppm 未満である。このような界面活性剤としては、例えば米国特許公報（特許文献 5 ）で開示されたアンモニウムペルフルオロオクタノエート、アンモニウム - ヒドロペルフルオロノナノエート、およびペルフルオロアルキルエタンスルホン酸およびそれらの塩が挙げられる。本発明の樹脂製造において特に有用なのは、比較的少量のペルフルオロ (ポリエーテル) カルボン酸またはジカルボン酸、あるいはペルフルオロ (ポリエーテル) スルホン酸またはジスルホン酸、あるいはそれらの塩である。このような界面活性剤の使用は、ビニルエーテルコモノマーの組み込みと、全体的重合速度を高める傾向がある。

40

50

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

- 1 . 約 0 . 5 ~ 約 1 0 重量 % のフッ素化ビニルエーテルを含有する、テトラフルオロエチレンの焼結性共重合体を含み、前記共重合体が約 $1 \times 1 0 ^ 6$ Pa · S を超える溶融クリープ粘度を有することを特徴とする変性ポリテトラフルオロエチレン粉末。
 - 2 . 前記焼結性共重合体が約 1 ~ 約 7 重量 % の前記フッ素化ビニルエーテルを含有することを特徴とする 1 . に記載の変性ポリテトラフルオロエチレン粉末。
 - 3 . 前記焼結性共重合体が約 $1 \times 1 0 ^ 7$ Pa · S を超える溶融クリープ粘度を有することを特徴とする 1 . に記載の変性ポリテトラフルオロエチレン粉末。
 - 4 . 前記フッ素化ビニルエーテルがペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)であり、アルキル基が 1 ~ 5 個の炭素原子を含有することを特徴とする 1 . に記載の変性ポリテトラフルオロエチレン粉末。 10
 - 5 . 前記ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)がペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)であることを特徴とする 4 . に記載の変性ポリテトラフルオロエチレン粉末。
 - 6 . 前記ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)がペルフルオロ(エチルビニルエーテル)であることを特徴とする 4 . に記載の変性ポリテトラフルオロエチレン粉末。
 - 7 . 前記ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)がペルフルオロ(メチルビニルエーテル)であることを特徴とする 4 . に記載の変性ポリテトラフルオロエチレン粉末。
 - 8 . MIT 屈曲寿命による測定で 50 , 000 サイクルを超える応力亀裂抵抗を有することを特徴とする 1 . に記載の変性ポリテトラフルオロエチレン粉末。 20
 - 9 . 加圧テトラフルオロエチレンを、溶解したフリーラジカル重合開始剤を含有する攪拌された液状媒体を含有する重合容器内に供給するステップであって、前記重合容器が初期量のフッ素化ビニルエーテルを含有するステップと、
- いかなる有効な量のテロゲン性試剤もなしで重合を実施するステップと、
- 重合開始後、フッ素化ビニルエーテルを約 0 . 5 ~ 約 1 0 重量 % の前記フッ素化ビニルエーテルを有するテトラフルオロエチレンの焼結性共重合体を生じるのに十分な量で連続的に添加するステップであって、前記共重合体が約 $1 \times 1 0 ^ 6$ Pa · S を超える溶融クリープ粘度を有するステップとによる、テトラフルオロエチレンとフッ素化ビニルエーテルとを懸濁重合法中で重合する方法。
- 10 . 前記液状媒体が水であることを特徴とする 9 . に記載の方法。
 - 11 . 十分な量のフッ素化ビニルエーテルを添加して、約 1 ~ 約 7 重量 % の前記フッ素化ビニルエーテルを含有する焼結性共重合体を生成することを特徴とする 9 . に記載の方法。 30
 - 12 . 前記焼結性共重合体が約 $1 \times 1 0 ^ 7$ Pa · S を超える溶融クリープ粘度を有することを特徴とする 9 . に記載の方法。
 - 13 . 前記フッ素化ビニルエーテルがペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)であり、アルキル基が 1 ~ 5 個の炭素原子を含有することを特徴とする 9 . に記載の方法。
 - 14 . 前記ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)がペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)であることを特徴とする 13 . に記載の方法。
 - 15 . 前記ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)がペルフルオロ(エチルビニルエーテル)であることを特徴とする 13 . に記載の方法。 40
 - 16 . 前記ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)がペルフルオロ(メチルビニルエーテル)であることを特徴とする 13 . に記載の方法。
 - 17 . 前記焼結性共重合体が MIT 屈曲寿命による測定で 50 , 000 サイクルを超える応力亀裂抵抗を有することを特徴とする 9 . に記載の方法。
 - 18 . 前記重合が非テロゲン性のフッ素化界面活性剤の存在下で実施されることを特徴とする 9 . に記載の方法。
 - 19 . 前記フッ素化界面活性剤がペルフルオロ(ポリエーテル)カルボン酸またはペルフルオロ(ポリエーテル)ジカルボン酸であることを特徴とする 18 . に記載の方法。

【 0 0 2 7 】

(試験方法)

フルオロポリマー組成は、380で加圧された0.095～0.105mm厚フィルム上で、フーリエ変換赤外(FTIR)分光を使用して求める。4.25μmのFTIR吸収帯が内部厚さ基準として使用される。PPVE含量は10.1μmでのFTIR帯から求められ、4.25μm吸光度に対する10.1μm吸光度の比率の0.97倍として重量%で計算される。PEVE含量は9.18μmでのFTIR帯から求められ、4.25μm吸光度に対する9.18μm吸光度の比率の1.3倍として重量%で計算される。

【0028】

毛細管オリフィスを通した押出し(毛細管または押し出し粘度)によって測定される溶融粘度は、米国特許公報(特許文献5)に記載されるように修正されたASTM方法D1238-52Tによって372で求められる。この毛細管粘度は、常態では溶融加工性樹脂のために用いられるものである。この試験の焼結性非溶融加工性樹脂は、毛細管オリフィスを通して押し出されない。

【0029】

引っ張り応力(伸び粘度)下の樹脂ストリップの伸び率によって測定される溶融クリープ粘度は、特に断りのない限り米国特許公報(特許文献3)に記載されるようにして380で求められる。この伸び粘度は、常態では焼結性非溶融加工性樹脂のために用いられるものである。上述の毛細管試験を通じて観察できる押し出しを有する樹脂として定義される溶融加工性樹脂のストリップは、伸び試験において負荷の下で伸び率が測定できる前に落ちて破損する。

【0030】

完成樹脂の標準比重(SSG)は、特に断りのない限り成形、焼結、SSG判定の手順について述べるASTM規格D-4894に従って特徴づけられる。

【0031】

MIT屈曲寿命は、MIT試験器による紙の耐折強さのための標準試験法であるASTM D-2176の変更形態である。試験はポリマー樹脂フィルムの屈曲寿命を求めるために適合された。試験は、フィルムが反復する曲げ、折りたたみ、および折り目付けに耐える能力を示す。

【0032】

測定は特に断りのない限り、幅0.5インチ×長さ5インチの長方形の形、および厚さ0.050インチ(1.27mm)を有する薄切フィルムで行われる。薄切フィルムはASTM D4894に記載された方法に従って調製される。

【0033】

標準MIT屈曲試験器である耐折強さ試験装置はペンシルベニア州ウイロウグローブのティニアス・オルセン・ティスティング・マシン(Tinicus Olsen, Testing Machine Co. (Willow Grove Pa.))から入手できる。試験装置は8号のバネおよび1.0kgの荷重と共に提供される。試験はフィルムサンプルの二方向(流れ方向および横断方向)で実施される。5回の試験結果を平均した。試験結果は、サンプルを破損するのに必要な二重折りの数を示す。

【0034】

押出された管の引っ張り強さおよび伸び率は、ASTM D-638に従って特別な試験標本形態で測定される。試験標本は、押出された管から軸方向(長さ寸法)に万能ナイフで切断したストリップである。各標本寸法は、長さ7.62cm(3インチ)×幅1.0cm(0.4インチ)である。厚さは、特に断りのない限り、3.30mm(0.130インチ)管の壁厚から求められる。初期ジョー分離は、 $22.2 \pm 0.13\text{ mm}$ (0.875±0.005インチ)であり、試験速度は50mm(2.0インチ)/分である。

【0035】

表面平滑性は、ダイヤモンド針が付いた側面計(ミツトヨ・サーフテスト(Mitutoyo Surf test)型番SJ-301)を使用して長さ10cmの管サンプルで測定される。針を基準表面に較正し、次に針の長さ寸法の中心を管の上において、管の長さ寸法に平行に管の外面にセットする。針を管表面に沿って軸方向(長さ寸法)に0.0

10

20

30

40

50

3インチ(0.762mm)の距離移動させ、 R_q (二乗平均)を記録する。この測定は、管の長さに沿って5つの均等の間隔に並んだ箇所で実施する。報告された値は、5つの測定の平均である。より小さい R_q 値は、よりな滑らかな表面を表す。

【実施例】

【0036】

下の比較例および実施例に記載した重合は、全て加熱または冷却のためにそれを通して熱伝達流体が循環するジャケットに入った37.9リットルのステンレス鋼オートクレーブ内で実施する。このオートクレーブには、立軸に取り付けられた二枚羽根45度角度平板下方流攪拌機が装備されている。以下で報告される圧力は、絶対値ベースである。特に断りのない限り、重合の湿生成物は、約3~7における高速粉碎機(型番V F S T S - 06 - S S B、ティラー、スタイルズ・アンド・カンパニー(Taylor, Style & Co.)内での切粉、次に約150で24~48時間の空気循環炉内における乾燥によって仕上げる。

10

【0037】

(比較例A~D)

比較例A~Dでは、顆粒状PTE重合の先行技術で教示されるものと類似した、焼結性ビニルエーテル変性顆粒状PTEが生成する。

【0038】

(比較例A)

オートクレーブに21.3Lの脱イオン水、1gのクエン酸、1gのシュウ酸、および0.1gのメタ重亜硫酸カリウムを装填する。酸素除去後、活栓を通して15gのペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)PPVEを投入する。オートクレーブを15で1.83MPaに加圧して、700rpmで攪拌する。0.12mg/LのKMnO₄重合開始剤溶液を5ml/分で、分あたり0.6mgのKMnO₄注入速度でバッチの残り全体に連続的に注入する。10分間のKMnO₄重合開始剤溶液注入後、圧力のわずかな低下が重合の開始を示した。この時点でTPEをオートクレーブ内に連続的に供給して1.83MPaの圧力を維持する。141分後、7258gのTPEがポリマーに転換した。この時点でTPE給気弁を閉じて反応させ、オートクレーブを1.83MPaから0.7MPaに低下させる。切粉前には、粗ポリマーは、PTE顆粒に典型的な細かく切られた線維性外見を有する。ポリマーは、0.08重量%のPPVEのコモノマー含量、2.159のSSG、および 1.4×10^9 Pa·Sの溶融クリープ粘度を有する。この樹脂の第2の融点はDSCによる測定で、変性PTEに典型的な323.22である。

20

【0039】

(比較例B)

酸素除去後、注入ポンプで48gのペルフルオロ(エチルビニルエーテル)PEVEをオートクレーブに装入し、KMnO₄重合開始剤溶液を分あたり0.25mgのKMnO₄の速度で注入すること以外は、比較例Aと同様にバッチを処理する。180分後、1497gのTPEがポリマーに転換した。この時点でTPE供給弁を閉じて、過剰なモノマーをオートクレーブから排出する。得られたポリマーは、0.10重量%のPEVEのコモノマー含量、2.145のSSG、および伸び変形による測定で 1.5×10^9 Pa·Sの溶融クリープ粘度を有する。

30

【0040】

(比較例C)

オートクレーブに21.3Lの脱イオン水および1gのクエン酸を装填する。次に交互に1540gのTPEで加圧し排気して、酸素をオートクレーブから除去する。高圧ポンプ(マイクロフィーダー)を使用して、23gのペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)PPVEを装填する。TPEで65において1.83MPaにオートクレーブを加圧し、700rpmで攪拌する。濃度5g/Lの過硫酸アンモニウムAPS溶液を50ml/分でオートクレーブに6分間注入し、合計1.5gのAPSを注入する。APS注入終了後、わずかな圧力低下が観察され重合開始(キックオフ)が示される。TPE供給弁を

40

50

開いて追加的な TFE モノマーを連続的にオートクレーブ内に供給して、引き続く反応過
程中に圧力を 1.83 MPa に維持する。反応過程中、温度を 65 に維持する。キック
オフから測定して 85 分の反応後、5443 g の TFE がポリマーに転換した。この時点
で TFE 供給弁を閉じて反応させ、オートクレーブを 1.83 MPa から 0.2 MPa に
低下させる。得られるポリマーは、0.10 重量% の PPVE のコモノマー含量、2.1
70 の SSG、および 1.1×10^9 Pa · S の溶融クリープ粘度を有する。

【0041】

(比較例 D)

重合温度が 71 で、酸素除去後、活栓漏斗を通じて 15 g の PPVE を投入し、合計
2.3 g の APS を重合開始剤として使用すること以外は、比較例 C と同様にバッチを処
理する。キックオフから測定して 55 分の反応後、7258 g の TFE がポリマーに転換
した。この時点で TFE 供給弁を閉じて、過剰なモノマーをオートクレーブから排出する。
得られたポリマーは、0.08 重量% の PPVE のコモノマー含量、2.194 の SSG、および 8×10^8 Pa · S の溶融クリープ粘度を有する。

10

【0042】

(実施例 1)

この実施例は、ブルベーカー (B r u b a k e r) に付与された米国特許公報（特許文
献 6）で例示された配合物に類似した、高温での高度に変性された焼結性 PTFE の懸濁
重合を例証する。オートクレーブに 21.3 L の脱イオン水および 1 g のクエン酸を装填
する。酸素除去後、25 g のペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）PPVE を活栓を
通じて装填する。TFE で 65 において 1.83 MPa にオートクレーブを加圧する。
合計 3 g の APS を重合開始剤として注入する。キックオフ後、TFE 供給弁を開いて、
追加的な TFE モノマーを連続的にオートクレーブ内に供給して、引き続く反応過程中に
圧力を 1.83 MPa に維持する。同時に、オートクレーブ内に 4.5 g / 分の速度で追
加的な PPVE を 60 分間注入し、合計 180 g の PPVE をキックオフ後添加する。反
応過程中、温度を 65 に維持する。キックオフから測定して 100 分の反応後、544
3 g の TFE がポリマーに転換した。この時点で TFE 供給弁を閉じて、過剰なモノマー
をオートクレーブから排出する。得られるポリマーは、1.40 重量% の PPVE のコモ
ノマー含量、2.178 の SSG、および 1.2×10^9 Pa · S の溶融クリープ粘度を
有する。ビニルエーテル含量が大幅により高いにもかかわらず、この樹脂の第 2 の融点は
DSC による測定で、比較例 A の軽度に変性された樹脂と非常によく似た 322.36
である。

20

【0043】

(実施例 2)

この実施例は、アテン (A t e n) に付与された米国特許公報（特許文献 4）で教示さ
れるような低い重合開始温度を使用した、高度に変性された焼結性 PTFE の懸濁重合を
例証する。オートクレーブに、21.3 L の脱イオン水、1 g のクエン酸、1 g のシュウ
酸、および 0.1 g のメタ重亜硫酸カリウムを装填する。酸素除去後、活栓を通じて 9 g
の PPVE を投入する。オートクレーブを 15 で 1.83 MPa に加圧し、700 rpm
で攪拌する。1 g / L の KMnO₄ の重合開始剤溶液を 10 ml / 分で、分あたり 10
mg の KMnO₄ 注入速度で、バッチの残り全体に連続的に注入する。キックオフ後。
TFE をオートクレーブ内に連続的に供給し、1.83 MPa の圧力を維持する。同時に、
追加的な PPVE をオートクレーブ内に 1.5 g / 分の速度で 60 分間注入し、キックオ
フ後合計 90 g の PPVE を添加する。キックオフから測定して 100 分の反応後、16
78 g の TFE がポリマーに転換した。この時点で TFE 供給弁を閉じて、オートクレー
ブを排気する。得られるポリマーは、1.42 重量% の PPVE のコモノマー含量、2.
147 の SSG、および 1.3×10^9 Pa · S の溶融クリープ粘度を有する。

30

【0044】

(実施例 3)

この実施例は、高度に変性した焼結性 PTFE の懸濁重合における重合助剤としての非

40

50

テロゲン性界面活性剤の使用を例証する。ポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)カルボン酸(本願特許出願人から市販される)である1gのクリトックス(KRYTOX)(登録商標)157FSLをプレチャージし、300gのPPVEをプレチャージし、16.2gのAPSを重合開始剤として使用し、追加的なPPVEを7.5g/分の速度で40分間、キックオフ後合計3000gのPPVEをオートクレーブに注入すること以外は、実施例1と同様にバッチを処理する。キックオフから測定して83分の反応後、5443gのTFEがポリマーに転換した。この時点でTFE供給弁を閉じて、過剰なモノマーをオートクレーブから排出する。得られたポリマーは、1.64重量%のPPVEのコモノマー含量、2.189のSSG、および 4×10^8 Pa·Sの溶融クリープ粘度を有する。

10

【0045】

(実施例4)

この実施例は、高度に変性焼結性PTFEの懸濁重合における重合助剤としての非テロゲン性界面活性剤の使用をさらに例証する。ペルフルオロポリエーテルジカルボン酸(アウジモント(Ausimont)から市販される)である1gのフルオロリンク(FLUOROLINK)(登録商標)Cをプレチャージし、300gのPPVEをプレチャージし、16.2gのAPSを重合開始剤として使用し、追加的なPPVEを7.5g/分の速度でオートクレーブ内に40分間、キックオフ後合計3000gのPPVEをオートクレーブに注入すること以外は、実施例1と同様にバッチを処理する。キックオフから測定して86分の反応後、5443gのTFEがポリマーに転換した。この時点でTFE供給弁を閉じて、過剰なモノマーをオートクレーブから排出する。得られたポリマーは、2.53重量%のPPVEのコモノマー含量、2.178のSSG、および 8×10^8 Pa·Sの溶融クリープ粘度を有する。

20

【0046】

(実施例5~24)

PPVEコモノマーを用いた実施例を実施例1と同様に製造して、本発明をさらに実証しし例示する。実施例1の配合のバリエーション、およびそれらの重合の結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

表1

実施例	プレチャージされたAPS (g)	プレチャージされたPPVE (g)	注入されたPPVE (g/分)	PPVE注入時間 (分)	注入されたPPVE (g)	バッチ時間 (分)	消費されたTFE (g)	PPVEの重量% SSG	溶融クリープ粘度 (Pa·S)
5	6.9	150	1.5	83	125	83	5443	0.83 2.178	1.7×10^9
6	6	75	3	45	135	78	5443	0.77 2.179	1.4×10^9
7	6	38	4.5	60	270	89	5443	0.98 2.178	1.3×10^9
8	6	75	3	75	225	100	5534	0.96 2.172	2.3×10^9
9	10.4	38	4.5	60	270	65	3901	1.22 2.203	2×10^8
10	6	38	4.5	60	270	74	4627	1.24 2.209	1×10^8
11	3	38	4.5	60	270	92	4944	1.27 2.195	3×10^8
12	6	38	6	45	270	81	4763	1.27 2.200	1×10^8
13	6	18	7.5	40	300	50	1769	0.94 2.192	6×10^7
14	6	18	7.5	40	300	69	4808	1.39 2.200	2×10^8
15	6	38	7.5	40	300	67	3175	1.60 2.203	1×10^8
16	12	75	7.5	40	300	77	5443	1.42 2.205	2×10^8
17	12	75	7.5	40	300	72	5851	1.52 2.212	2×10^8
18	12	75	7.5	40	300	83	6895	1.51 2.205	2×10^8
19	12	37	7.5	40	300	83	5443	1.12 2.175	1.1×10^8
20 ^a	6	37	7.5	40	300	85	5443	1.13 2.191	2×10^8
21 ^a	6	37	7.5	40	300	86	5443	1.28 2.187	4×10^8
22 ^b	3	37	7.5	40	300	83	5443	1.35 2.197	1.4×10^8
23	27	300	4.5	80	360	79	5443	1.74 2.188	5×10^7
24	27	600	7.5	45	338	75	5443	2.30 2.200	7×10^7

30

a - 70°Cで重合された。

b - 75°Cで重合された。

【0048】

(実施例25)

300 g のペルフルオロ(エチルビニルエーテル)PEVEをプレチャージし、27 g のAPSを重合開始剤として使用し、追加的なPEVEをオートクレーブ内に4.5 g / 分の速度で80分間、キックオフ後合計360 g のPEVEを注入すること以外は、実施例1と同様にバッチを処理する。キックオフから測定して100分の反応後、4536 g のTFEがポリマーに転換した。この時点でTFE供給弁を閉じて、過剰なモノマーをオートクレーブから排出する。得られたポリマーは、5.10重量%のPEVEのコモノマー含量を有する。DSCによる測定で、この樹脂の第2の融点は315.4であり、PPVEで変性されたPTFEについて観察された約323よりも顕著に低い。より反応性の高いコモノマーであるPEVEは、より高いレベルの組み込みを与え、融点を低下するのに十分に結晶性を乱した。その結果、この樹脂の溶融クリープ粘度は372で測定される。溶融クリープ粘度は 3×10^6 Pa·Sである。同様に低下した融点を活用して、予熱された335のオープン内に直接挿入して20分間SSGチップを焼結し、引き続いて取り出して実験台の上で冷却する。オープンから取り出した時に、SSGチップは完全に透明で、部分的に焼結されたホモポリマーまたは変性PTFEビレットで常態において観察される疊りは全くない。焼結されたチップで測定した比重は2.153である。

40

【0049】

50

(実施例 26 ~ 30)

P E V E コモノマーを使用した実施例を実施例 25 と同様に製造して、本発明をさらに実証し例示する。実施例 1 の配合のバリエーション、およびそれらの重合の結果を表 2 に示す。

【0050】

【表 2】

表2

実施例	プレチャージされたAPS(g)	プレチャージされたPEVE(g)	注入されたPEVE分	注入PEVE(g/注入時間分)	注入されたPEVE(g)	バッチ時間(分)	消費されたTFE(g)	PEVEの重量%	SG ^c	溶融クリープ粘度 ^d (Pa·S)
26	12	37	7.5	40	300	83	5443	2.91	2.183	4x10 ⁶
27 ^a	8	37	7.5	40	300	93	5443	3.28	2.174	4x10 ⁶
28 ^b	3	37	7.5	40	300	80	907	3.00	2.139	9x10 ⁶
29 ^b	3	37	7.5	40	300	100	4536	3.57	2.180	1.0x10 ⁷
30	27	1800	15	80	800	100	1588	5.31	2.155	5x10 ⁶

^a - 70°Cで重合された。^b - 75°Cで重合された。^c - 予熱された 325°Cのオープン内での 20 分の焼結後に、SSG チップで測定された。^d - 372°Cで測定された。

【0051】

(実施例 31 ~ 34)

300 g のペルフルオロ(メチルビニルエーテル) P M V E をプレチャージし、27 g の A P S を重合開始剤として使用し、追加的な P M V E をオートクレーブ内に 4.5 g / 分の速度で 40 分間、キックオフ後合計 180 g の P M V E を注入すること以外は、実施例 1 と同様にバッチを処理する。重合の結果を表 3 に示す。

【0052】

【表 3】

表3

実施例	バッチ時間(分)	消費されたTFE(g)	PMVE(重量%)	SG ^a	溶融クリープ粘度(Pa·S)
31	100	1179	1.08	2.130	3.03x10 ⁷
32	51	1814	2.73	2.135	1.82x10 ⁶
33	100	3175	4.00	2.103	2.66x10 ⁶
34	35	907	4.12	2.121	6.12x10 ⁶

^a - 予熱された 335°Cのオープン内での 20 分の焼結後に、SSG チップで測定された。

【0053】

(実施例 35 - M I T 屈曲寿命)

上の記述の通りに改造した標準 M I T 耐折強さ試験器を使用して、市販のポリマー組成物との比較で、本発明のポリマーの屈曲寿命を求める。

【0054】

実施例 1、5 ~ 8 で調製したポリマーの薄切フィルム上で測定する。フィルムサンプル

10

20

30

40

50

は、幅 0.5 インチ (1.27 cm) × 長さ 5 インチ (12.7 cm) の長方形の形および厚さ 0.050 インチ (0.127 mm) を有する。

【0055】

測定は比較フィルム E で行うが、これは市販のデュポン (DuPont) PFA 6000 フィルムであり、4 重量 % の PPVE 含量、およびメルトイントインデックス測定装置内の毛細管技術による測定で 3×10^4 Pa · S の溶融粘度を有する、TFE と PPVE の溶融加工性共重合体である。フィルムサンプルは幅 0.5 インチ (1.27 cm) × 長さ 5 インチ (12.7 cm) の長方形の形および厚さ 0.060 インチ (0.152 mm) を有する。

【0056】

MIT 屈曲寿命の結果を表 4 に報告する。

【0057】

【表 4】

10

表4

ポリマー	MIT 屈曲寿命(サイクル)
実施例 1	67,953
実施例 5	82,875
実施例 6	76,117
実施例 7	70,788
実施例 8	132,618
比較例 E	417

20

【0058】

高度に変性された顆粒状樹脂のフィルムの 50,000 サイクルを超える高い MIT 屈曲寿命は、市販の共重合体からできたフィルム（比較フィルム E）よりもはるかに良い応力亀裂抵抗を示唆する。

30

【0059】

（実施例 36 - ラム押し出し）

本発明のラム押ししされたポリマーの物理特性を市販のポリマーと比較する。

【0060】

この実施例で使用されたポリマーは次の通りである。

【0061】

（実施例 26）

比較ポリマー F：市販の NXT 75（デラウェア州ウィルミントンのデュポン・フルオロプロダクツ (DuPont Fluoroproducts (Wilmington, DE)) から入手できる）、PTFE 含量が 0.1 重量 % で溶融クリープ粘度が 1×10^9 Pa · S である PPVE 変性焼結性顆粒。

40

比較ポリマー G：市販の 9B（デラウェア州ウィルミントンのデュポン・フルオロプロダクツ (DuPont Fluoroproducts (Wilmington, DE)) から入手できる）、溶融クリープ粘度が 5×10^{10} Pa · S である非変性ホモポリマー顆粒。

比較ポリマー H：市販の PFA 350（デラウェア州ウィルミントンのデュポン・フルオロプロダクツ (DuPont Fluoroproducts (Wilmington, DE)) から入手できる）、PPVE 含量が 4 重量 % でメルトイントインデックス測定装置内の毛細管技術による測定で溶融粘度が 3×10^4 Pa · S である TFE と PPVE の溶融加工性共重合体。

50

【0062】

比較ポリマーHを除いて、この実施例のポリマーのための管材料のサンプルは、サウスカロライナ州ロックヒルのフィリップス・サイエンティフィック(Phillips Scientific Company (Rock Hill, SC))から入手できる型番D U . V R E . 1 0 Jである市販の機械内でのラム押し出し工程によって得られる。

【0063】

管型材料を製造するのに使用するラム押し出し操作条件を表5に列挙する。

【0064】

この工程では、その長さのほとんどにわたり加熱される押し出し機ダイのコールドエンドに、計量装入量の樹脂を供給する。中心を通して心棒が取り付けられた円筒形のラムを制御された速度で水圧によって押し下げ、押し出し機の供給口中で樹脂を装入物に圧縮する。水圧はラムを駆動させて押し出し機壁での摩擦とブレーキ力によって生じる背圧を克服し、圧縮樹脂装入物をラム押し出し機のバレル内に移動させる。ラムは引っ込んで、次の装入物が供給できるようにする。それぞれの引き続く圧縮樹脂装入物は、材料を漸進的に押し出し機の6個の加熱ゾーン内に前進させ、そこで材料は表5で詳述するように、高度に変性された材料の融点からP T F Eの標準焼結温度に至る範囲の温度で焼結される。個々の樹脂装入物は、ラム押し出し法の焼結段階で共に融着する。焼結された押し出し物の連続長が、ラムダイの末端から出てくる。

【0065】

【表5】

10

20

表5
ラム押し出し操作条件

ポリマー	比較例 F, G	実施例 26	
バレル温度、°F			
ゾーン1	680	660	
ゾーン2	720	680	30
ゾーン3	720	690	
ゾーン4	720	660	
ゾーン5	720	660	
ゾーン6	680	660	
バレル圧、psi	577	532	
押出し速度、フィート/時間	11	11	
			40

【0066】

比較ポリマーHの溶融押し出し管は、1 1 / 2インチデイビス標準押し出し機(コネチカット州ポーカタックのデイビス・スタンダード(Davis - Standard Corporation (Pawcatuck, CT))から市販される)で製造される。押し出し機装置は3 / 4インチO D / 0 . 0 6 0インチ壁のチューブダイ、真空箱レベリングダイ、管巻き取りシステム、および自動カッターを含む。

【0067】

押し出し機およびダイ温度プロフィールを表6に記録する。ポリマー溶融温度の平均は640°F(338°C)であり、あらゆる段階が、平均で1 1 / 4インチ(3 . 1 7 5 c

50

m) 長さの安定した溶融コーンを達成した。温度プロフィールは下のように維持される。
押出された管の壁厚は 0.060 インチ (1.52 mm) である。

【0068】

【表6】

表6
溶融押出し機条件

押出し機ゾーン	1	2	3	4	10
温度、°F	625	650	665	665	
ダイゾーン	1	2	3	4	5
温度、°F	665	665	675	680	690

【0069】

比較ポリマー H からのフィルムサンプルが、押出された管の壁厚に従って 0.060 インチ (1.52 mm) 厚の寸法を有する以外は、試験方法に記載するように、全てのポリマーの試験標本は、引っ張り強さと伸び率測定値に特定化された寸法に従って切断される。さらに表面平滑性は、上述の方法に従って求められる。全ての標本の引っ張り強さ、伸び率、および滑らかさを下の表 7 に記録する。

【0070】

ラム押出し法で加工された高度に変性されたビニルエーテル樹脂は、標準 PTFE、標準変性 PTFE、および PFA と比較して、優れた特性を持つ管を生じる。

【0071】

高度に変性されたビニルエーテル樹脂は、市販の焼結 PTFE よりも少なくとも 3 倍滑らかで、市販の焼結変性 PTFE よりも少なくとも 1.5 倍滑らかな管型の製品を生じる。

【0072】

さらに樹脂は市販の PTFE、変性 PTFE、および標準 PFA 共重合体樹脂よりも良い引っ張り強さ、およびより高い伸び率などの優れた機械的特性を示す。

【0073】

【表7】

表7
市販のポリマーと比較した高度に変性された PTFE の物理特性

樹脂	比較例 G 9B	比較例 F NXT	比較例 H PFA	実施例 26	40
物理特性					
引張り強さ、psi	2500	1870	2360	2825	
伸び率、%	390	280	260	700	
表面平滑性、Rq	14.9	6.9	4.2	4.4	

フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ エム . アテン

アメリカ合衆国 2 6 1 0 5 ウエストバージニア州 ヴィエナ リンウッド ドライブ 2 8

(72)発明者 シャロン アン リペール

アメリカ合衆国 1 9 7 0 7 デラウェア州 ホッケシン オリオール プレイス 6 0 5

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 国際公開第 9 3 / 0 1 6 1 2 6 (WO , A 1)

特公昭 4 8 - 0 4 1 9 4 2 (J P , B 1)

特開昭 4 9 - 0 2 7 5 8 8 (J P , A)

特開平 0 6 - 2 1 1 9 3 3 (J P , A)

特開平 0 7 - 2 3 3 2 2 3 (J P , A)

特開平 0 4 - 2 2 6 5 1 2 (J P , A)

特開平 0 8 - 0 3 4 8 2 0 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 8 6 5 0 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.CI. , D B 名)

IPC C08C 19/00-19/44

C08F 2/00-2/60

6/00-246/00