

(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2011-508681

(P2011-508681A)

(43) 公表日 平成23年3月17日(2011.3.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 2 9 C</b> 49/04 (2006.01)	B 2 9 C 49/04	3 E 0 3 3
<b>C 0 8 L</b> 27/12 (2006.01)	C 0 8 L 27/12	4 F 2 0 8
<b>B 6 5 D</b> 1/00 (2006.01)	B 6 5 D 1/00 C	4 J 0 0 2
<b>B 6 5 D</b> 1/02 (2006.01)	B 6 5 D 1/00 A	
<b>B 2 9 K</b> 27/12 (2006.01)	B 6 5 D 1/02 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-538130 (P2010-538130)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成20年12月10日 (2008.12.10)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成22年7月29日 (2010.7.29)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/086242		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02009/076445		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成21年6月18日 (2009.6.18)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	61/013,090		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成19年12月12日 (2007.12.12)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100127926
			弁理士 結田 純次
		(74) 代理人	100140132
			弁理士 竹林 則幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コア／シェルポリマーおよびフルオロポリマーブレンドのブロー成形方法

## (57) 【要約】

部分結晶熔融成形可能なパーフルオロポリマーを押出す方法が提供される。この方法は、ポリテトラフルオロエチレンサブマイクロメートルの粒子が分散したパーフルオロポリマーからブロー成形することを含む。パーフルオロポリマー組成物は、コア／シェルポリマー、ペレット化ブレンド、分散液ブレンドまたは熔融混合ポリマーである。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(a) 部分結晶溶融成形可能なパーフルオロポリマーを、所定の長さの環状形状に押出す工程と、(b) 溶融成形可能な状態で該形状を空気圧で膨張させる工程とを含み、該パーフルオロポリマーが、該環状形状の該押出しおよび膨張を改善するために、有効量の分散サブマイクロメートルサイズの P T F E 粒子を含有している、方法。

**【請求項 2】**

形状の押出しおよび膨張の改善により、該形状厚さの変動の低減がもたらされる請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

環状形状の押出しおよびの改善により、厚さの均一性が改善されている該形状がもたらされる請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

押出しおよび膨張が、環状形状を物品にブロー成形することを含む請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 5】**

ブロー成形が、しているものを、囲む鑄型の形状に閉じ込めることを含む請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

P T F E 粒子が、25 ~ 40 ナノメートルである請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 7】**

P T F E 粒子が、50 ~ 100 ナノメートルである請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 8】**

P T F E の有効量が、P T F E およびフルオロポリマーを併せたものの少なくとも 1 質量 % である請求項 6 に記載の方法。

**【請求項 9】**

パリソンハングタイムが少なくとも 6 秒であり、メルトフローレートが 6 . 0 g / 10 分未満である部分結晶溶融成形可能なパーフルオロポリマーを、環状形状に押出す工程と、溶融成形可能な状態で該形状を膨張させる工程とを含む方法。

**【請求項 10】**

形状の膨張が、環状形状の物品へのブロー成形を含む請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

物品が、サイズが 1 クォート ( 0 . 9 5 リットル ) 以上の容器である請求項 4 または 9 に記載の方法。

**【請求項 12】**

パーフルオロポリマーが P F A である請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 13】**

パーフルオロポリマーが F E P である請求項 1 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ブロー成形方法に関する。特に、本発明は、ブロー成形に用いるコア / シェルポリマーおよび / またはフルオロポリマーブレンドに関する。

**【背景技術】****【0002】**

ブロー成形は、ボトル、ジャー、タンク ( 例えば、自動車ガスタンク ) および浮力物品 ( 例えば、フロート ) をはじめとする中空物品を作製するのに広く用いられている。

**【0003】**

ブロー成形方法において、溶融ポリマーを、ダイから下方に押出すと、押出し物は、パリソンと呼ばれる管を形成する。パリソンが所望の長さに達したら、2 ピース鑄型を閉じ

10

20

30

40

50

ることでパリソンの下部を掴み切って塞ぎ、パリソンの上部を成形して、物品をボトルのネック等所望の形状へと形成する。ガスをパリソンに注入することでそれを膨張させて鋳型に充填し、物品にその形状を与える。鋳型を開き、物品を鋳型から分離し、その後、パリの除去等、さらなる仕上げを行ってよい。このサイクルを繰り返して、次の物品を作製する。ブロー成形に用いるポリマーは、パリソンの押出しの開始と、パリソンが膨張して鋳型に充填されるときに、パリソンが伸張したり、分離したりしないよう、十分な溶融強度を有していなければならない。パリソン「ハングタイム」は、ポリマーがブロー成形に対して十分な溶融強度を有しているかどうか判断する1つの方法である。形成されたパリソンを、ダイから、歪むことなく吊るすことのできる時間の量を「ハングタイム」と呼ぶ。許容されるハングタイムは少なくとも6秒、好ましくは10秒であるが、「ハングタイム」は、機械および/または形成される物品により異なる。これより長い「ハングタイム」は、製造業者が高生産性を追求するため、また、ハングタイム中にポリマーが冷却されて粘度が増大するため、あまり利点がない。半結晶ポリマーについては、冷却は、最終的に結晶化につながる。粘度の増大と結晶化は両者共、ポリマーの溶融加工性を下げ、鋳型を充填するパリソンの膨張に悪影響を及ぼす。

10

20

30

40

50

#### 【0004】

溶融強度のない、例えば、射出成形等級の樹脂（ポリマー）はブロー成形され難いことを開示している非特許文献1を参照されたい。通常生じるのは、吊るされたパリソンが、自重で伸張または下がり始めることである。パリソンの上部が薄くなり始めると、材料分配不良および最終的には、部品性能不良につながる。

#### 【0005】

PFA（パーフルオロアルキルコポリマー、テトラフルオロエチレン（TFE）およびパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE））およびFEP（フッ素化エチレンプロピレン）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）およびテトラフルオロエチレン（TFE）のコポリマー等のポリマーは、ブロー成形用途においては、小型物品を作製する等、限定された用途しかないことが分かっている。相応な速度で押出されるのに十分な低粘度のPFAは、十分な溶融強度を有していない。従って、パリソンは、ハングタイムが短く、1クオート（0.95リットル）以上の容器、特に、1ガロン（3.79リットル）以上の容器等の大きな物品を作製しようとする、垂下、さらに分離または断裂する傾向がある。許容されるハングタイムを与える適切な溶融強度を有するPFAだと、経済的な生産には押出しが遅すぎる。さらに、PFAの押出しが遅いと、パリソンの下端が冷える結果となり、押出しが完了する時間までに、下端は、パリソンの上端より粘度が高くなり、結晶化が始まる恐れがある。かかるパリソンを膨張しようとする、物品が歪んだり、さらには物品に穴が開いたりすることとなる。これは、製品欠陥および高レベルの不良品につながる。同様に、FEPは、PFAで生じるのと同じ制限を受ける。まとめると、これらのパーフルオロポリマーは、成形物品のサイズが増大すると、生産速度が減少するか、および/または品質欠陥による損失が増大するために、ブロー成形における有用性が限られている。

#### 【0006】

市販のPFA、FEPまたはその他パーフルオロポリマーによって可能なものよりも良好な、即時に押出されて、閉じた鋳型内での押出しと膨張の間に、垂下、分離または断裂されない十分な強度のパリソンを与えることのできる、ブロー成形方法から高品質の大きな物品を作製するのに有用な溶融加工可能なパーフルオロポリマーを提供することが望ましい。

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

#### 【0007】

【非特許文献1】Irvin I. RubinによるHandbook of Plastic Materials and Technology, New York, NY: Wiley, 1990年、1066頁

## 【発明の概要】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

簡単に述べると、本発明の一態様によれば、(a)部分結晶溶融加工可能なパーフルオロポリマーを、所定の長さの環状形状へと押出す工程と、(b)溶融加工可能な状態で前記形状を空気圧で膨張させる工程とを含む方法が提供され、前記パーフルオロポリマーは、前記環状形状の前記押出しおよび前記膨張を改善するために、有効量の分散サブマイクロメートルサイズのPTFE粒子を含有している。所定の長さは、ブロー成形される物品の幾何形状により決まる。

## 【0009】

上述した方法は、前記形状の前記押出しおよび膨張を改善することが開示されており、1)環状形状の厚さの変動を減じる、かつ/または2)環状形状の厚さの均一性が改善された環状形状が得られる。さらに、押出しおよび膨張について上述した方法には、環状形状を物品へとブロー成形することが含まれる。

## 【0010】

本発明の他の態様によれば、パリソンハングタイムが少なくとも6秒、メルトフローレートが6.0g/10分より少ない部分結晶溶融加工可能なパーフルオロポリマーを環状形状へと押出す工程と、溶融加工可能な状態で前記形状を膨張させる工程とを含むブロー成形方法が提供される。

## 【0011】

本発明は、添付の図面に関連させた以下の詳細な説明からより完全に理解されるであろう。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】5重量%のPTFEコア/シェルポリマーのブロー成形ボトルが開示されている。

【図2】PTFE分散液ブレンド中5重量%のPTFEの大粒子を用いてブロー成形したボトルを示す。

【図3】PTFE分散液ブレンド中5重量%のPTFEの小粒子を用いてブロー成形したボトルを示す。

【図4】PTFEを含有しない比較例1のブロー成形試料を示す。

【図5】5重量%のPTFEを含有する実施例5aのブロー成形試料を示す。

【図6】5重量%のPTFEを含有する実施例5bのブロー成形試料を示す。

【図7】5重量%のPTFEを含有する実施例6のブロー成形試料を示す。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

本発明を、その好ましい実施形態に関連して説明するが、本発明をその実施形態に限定しようとするものではないことが理解される。反対に、添付の特許請求の範囲により定義される本発明の趣旨および範囲内に含まれるであろう全ての变形、修正および等価物を包含するものとする。

## 【0014】

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)および溶融加工可能なパーフルオロポリマーの粒子からなるパーフルオロポリマー組成物は、物品のブロー成形、特に、溶融加工可能なパーフルオロポリマー自体で容易に作製できるものよりも大きなブロー成形物品(限定されるわけではないが、1クォート(0.95リットル)以上の容器、特に、1ガロン(3.79リットル)以上の容器等)に、生産速度が良好、かつ品質欠陥による損失が最少であり、有用であることが分かっている。これらのパーフルオロポリマー組成物は、米国特許出願公開第2007/0117930号明細書(分散液ブレンド)に記載されているとおり、PTFEおよび溶融加工可能なパーフルオロポリマーの分散液ブレンドの結果であっても、または米国特許出願公開第2007/0117935号明細書(コア/シェル

10

20

30

40

50

ポリマー)に記載されているとおり、P T F E コアおよび溶融加工可能なパーフルオロポリマーシェルを有する粒子の水性分散液を作製するためのコア/シェル重合の生成物であってもよい。分散液を凝固させて、ポリマーを分散液媒体から分離し、ポリマーを単離、乾燥、好ましくは、溶融押出しによりペレット化する。ペレットだと、ブロー成形機に供給するのに便利である。あるいは、パーフルオロポリマー組成物は、米国特許出願公開第2007/0117929号明細書(溶融混合ポリマー)に記載されている溶融混合の生成物であってもよい。

#### 【0015】

コア/シェルポリマー、シェルパーフルオロポリマーおよびP T F E 分散液と混合した分散液であるパーフルオロポリマーを特徴付ける溶融加工可能性とは、有用となるような十分な強度を有する生成物を生成するために、それらが、溶融状態で十分に流動可能であることを意味し、ポリマーへの剪断が関与する、例えば、押出しおよび射出成形等を含む溶融処理によってポリマーが作製されうることの意味する。強度の1つの属性は、コア/シェルポリマーまたは分散液ブレンドポリマーの溶融ブレンドによって作製されたペレットから作製されたフィルムを、フィルムを裂いたり、破断したりすることなく、繰り返し屈曲できる能力である。これに関して、ポリマーは、少なくとも約500サイクル、より好ましくは少なくとも約1000サイクル、さらにより好ましくは少なくとも約2000サイクル、最も好ましくは少なくとも約4000サイクルのM I T 曲げ寿命(すなわち、厚さ8ミルのフィルム)を示すのが好ましい。

#### 【0016】

P T F E 粒子のP T F E ポリマーは、押出しおよび射出成形等の従来のポリマー処理方法により溶融加工されない。かかるP T F E は、焼結により製造される。このP T F E は、溶融流動可能でないため、溶融加工されない。P T F E の非溶融流動可能性は、比溶融粘度とも呼ばれることのある、高溶融クリープ粘度により特徴付けられる。この粘度は、既知の引張応力を30分間加えて、P T F E の溶融銀の伸び速度の測定により求められる。米国特許第3,819,594号明細書の比溶融粘度測定手順を参照して、米国特許第6,841,594号明細書にさらに記載されているとおり、これに従って求められる。この試験手順に従って作製された溶融銀に、溶融クリープ粘度の測定を始める前に、荷重を加えて30分間維持し、この測定を次の30分間、荷重を加えて行う。P T F E の溶融クリープ粘度は、全て380 で、少なくとも約 $1 \times 10^6$  Pa·s、より好ましくは少なくとも約 $1 \times 10^7$  Pa·s、最も好ましくは少なくとも約 $1 \times 10^8$  Pa·sである。P T F E は、好ましくは、ホモポリマーであるが、変性P T F E として知られているものであってもよく、これは、少量のH F PまたはP A V E 等のコモノマーを備えたT F E のポリマーである。これらの少量というのは、得られるポリマーの融点を325 未満にするには不十分なものである。コモノマー量は、好ましくは、ポリマー中のT F E とコモノマーを併せた重量の約1重量%未満、より好ましくは、これらの併せた重量の約0.5重量%未満である。本発明によれば、P T F E ポリマーの部類に同じく含まれるのは、P A V E 含量が約10重量%までの焼結可能な非溶融流動可能な変性P T F E である。かかる変性P T F E は、米国特許第6,870,020号明細書に記載されている。

#### 【0017】

本発明の溶融加工可能なパーフルオロポリマーとしては、テトラフルオロエチレン(T F E)と、3~8個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィン、ヘキサフルオロプロピレン(H F P)および/または直鎖または分岐アルキル基が1~5個の炭素原子を含むパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(P A V E)等の1つ以上の重合可能な過フッ素化コポリマーとのコポリマーが挙げられる。好ましいP V A 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、いくつかのP A V E モノマーを用いて作製することができ、メーカーにM F A と呼ばれることのある、例えば、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)コポリマーがある。好ましいパーフルオロポリマーは、TFE/HFPコポリマーであり、HFP含量は約5～17重量%、より好ましくはTFE/HFP/PAVE、例えば、PEVEまたはPPVEであり、HFP含量は約5～17重量%、PAVE含量、好ましくはPEVEは約0.2～4重量%、コポリマーの合計100重量%までの残部はTFEである。TFE/HFPコポリマーは、第3のコモノマーが存在していても、していなくても、FEPとして一般的に知られている。同じく好ましいのは、PFAとして一般に知られていて、PAVEがPPVEまたはPEVEのときを含め、少なくとも約2重量%のPAVEの合計重量パーセントを有し、典型的に、約2～15重量%のPAVEを含むTFE/PAVEコポリマーである。PAVEがPMVEを含むときは、組成物は、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PPVEであり、合計100重量パーセントの残りが、上述したとおり、MFAと呼ばれるTFEである。

10

#### 【0018】

上述したパーフルオロポリマーは、フッ素以外の一価の原子、例えば、水素または塩素を含有する末端基を有していてもよく、これらは、エタン、メタンまたはクロロホルム等の連鎖移動剤により導入してよく、あるいはメタノール連鎖移動剤により導入された $-CH_2OH$ 基でもよい。同様に、米国特許第3,085,083号明細書に記載されているとおり、高湿加熱処理として知られているものによるフルオロポリマーの安定化によって、 $-COF$ および $-COOH$ のような熱的または加水分解に不安定な末端基が、より安定な $-CF_2H$ 基へ変換されることによって、ポリマー鎖の端部に水素原子が導入される。かかるポリマーは、通常、パーフルオロポリマーと考えられ、本発明においてパーフルオロポリマーと考えられる。末端基安定化はまた、ポリマーをフッ素化して、不安定な末端基を $-CF_3$ 基へ変換することにより、行ってもよい。フッ素化は、米国特許第4,743,658号明細書に記載されている。

20

#### 【0019】

本発明のフルオロポリマー組成物が分散液をブレンドすることにより作製されるとき、PTFE粒子のサイズがそれらの組成物の性能に影響する。PTFE分散液におけるPTFE粒子の粒度の変更は、当業者に知られた方法で、テトラフルオロエチレン(TFE)の水性重合を制御することにより行うことができる。PTFE分散液を作製するために、重合により作製された粒子の粒度の例を本明細書に挙げる(表1参照)。溶融加工可能なパーフルオロポリマー分散液とブレンドされたPTFE分散液中のPTFE粒子は、最長寸法が、好ましくは、約10nm以上、より好ましくは約20nm以上の範囲である。PTFE粒子は、好ましくは、約150nm未満、より好ましくは、約125nm未満、最も好ましくは、約100nm未満である。好ましい範囲は、25～40nmである。他の好ましい範囲は、50～100nmである。

30

#### 【0020】

本発明のコア/シェルポリマーと分散液ブレンドポリマーの両方について、パーフルオロポリマー組成物のPTFE成分は、PTFEおよび溶融加工可能なパーフルオロポリマー成分を併せた重量を基準として、少なくとも約0.1重量%である。より好ましくは、PTFEは、PTFEおよび溶融加工可能なパーフルオロポリマー成分を併せた重量を基準として、少なくとも約0.5重量%、さらにより好ましくは少なくとも約1重量%である。最大PTFE成分は、好ましくは、PTFEおよび溶融加工可能なパーフルオロポリマー成分を併せた重量を基準として、約50重量%以下である。より好ましくは、PTFE成分は、PTFEおよび溶融加工可能なパーフルオロポリマー成分を併せた重量を基準として、約30重量%以下、さらにより好ましくは、約20重量%以下、最も好ましくは、約10重量%以下である。

40

#### 【0021】

本発明で用いるパーフルオロポリマーのメルトフローレート(MFR)は、コアPTFEの比率、コア/シェルポリマーに望ましい溶融加工技術および溶融加工された物品に望ましい特性に応じて、大きく変えることができる。本発明で用いるパーフルオロポリマー

50

のチキソトロピー性により、高剪断速度で溶融加工可能性を維持しながら、MFRをゼロとすることが可能である。このように、溶融加工可能なパーフルオロポリマーのMFRは、ポリマーにとって標準的な温度で、米国特許第4,952,630号明細書に開示された詳細な条件に従って、ASTM D1238-94aに従って測定すると、約0~500g/10分の範囲とすることができるが、典型的には、好ましくは、約0~100g/10分の範囲、より好ましくは、0~50g/10分の範囲である。(例えば、Plastometer(登録商標)におけるポリマー融点として372を両者共規定している、最も一般的な溶融加工可能なフルオロポリマーに適用可能なASTM D2116-91aおよびASTM D3307-93を参照のこと)。測定した量の時間内にPlastometer(登録商標)から押出されたポリマーの量は、ASTM D1238-94aの表2に従って、g/10分の単位で記録される。分散液ブレンドにより作製されるパーフルオロポリマー組成物については、溶融加工可能なフルオロポリマーのMFRは、分散液の溶融加工可能なフルオロポリマーのものである。コア/シェル重合により作製されるパーフルオロポリマー組成物については、シェル中のパーフルオロポリマーのMFRは、それだけで、すなわち、コアなしで、MFRを求めるのに用いることのできるパーフルオロポリマーを得るためのシェルを形成するのに用いるのと同じレシピおよび重合条件を用いて、溶融加工可能なフルオロポリマーを形成するのに用いるパーフルオロポリマーの重合を実施することにより求められる。

#### 【0022】

コア/シェルポリマーのMFR、およびPTFE分散液を溶融加工可能なフルオロポリマーの分散液とブレンドすることにより得られるポリマーのMFRは、前段落に記載したとおりにして測定され、同じく前段落に記載した範囲内である。

#### 【0023】

コア/シェルポリマーの分散液、および上述した溶融加工可能なフルオロポリマーとPTFE分散液のブレンドに加えて、コア/シェルポリマーの分散液を、1)コア/シェルポリマーのみよりもPTFE粒子含量の多いポリマー組成物を生成するために、PTFE分散液と、または2)コア/シェルポリマーのみよりもPTFE粒子含量の少ないポリマー組成物を生成するために、溶融加工可能なフルオロポリマー分散液と、ブレンドすることも可能である。このブレンドによって、所望の各状態を範囲内で生成するために重合を必要とすることなく、ポリマー組成物内のPTFE粒子含量を様々な範囲で作製することができる。同様に、コア/シェルポリマーをポリマー分散液から単離した後、例えば、ペレット化形態にある溶融加工可能なフルオロポリマーとブレンドし、溶融ブレンドして、コア/シェルポリマーだけよりもPTFE粒子含量の少ない組成物を作製してもよい。このようにして、単一のコア/シェル重合は、後のブレンドにより、PTFE粒子含量の異なるある範囲のポリマー組成物を与えることができる。コア/シェルポリマーは、さらにブレンドして用いるときは、濃縮物と見なすことができる。コア/シェルポリマーを最初にペレット化する場合には、それとペレット化溶融加工可能なフルオロポリマーとの物理的ブレンドをブロー成形プロセスに直接用いて、押出し機がブロー成形をしながらポリマーペレットを溶融ブレンドするのに任せることができる。

#### 【0024】

本発明のパーフルオロポリマー組成物は、分散液ブレンドの結果か、コア/シェルポリマー分散液か、溶融混合ポリマーかに係らず、通常、ペレット化形態で用いられる。分散液ブレンドまたはコア/シェル重合を、例えば、凝固により、冷凍および解凍により、または水性硝酸または炭酸アンモニウム等の電解質の添加により、または機械的攪拌により、単離する。水性媒体を分離し、凝固物を乾燥してから、ホールダイを通して溶融押出した後、溶融中に(溶融切断)、または冷却および固化後のいずれかに切断して、ペレットを作製する。ペレット化形態において、溶融処理可能なパーフルオロポリマーは、マトリックスすなわち連続相と、PTFE粒子すなわち不連続相とを形成する。

#### 【0025】

実施例で用いる以下の用語は、実施例を行うのに用いた機器に基づいて、以下の意味を

有するものとする。

パリソン押し出し時間は、垂直方向に 13 インチ (33 cm) のパリソンを押し出すのに必要な時間である。

#### 【0026】

パリソンハングタイムは、ブロー成形におけるポリマー評価の見出しで本明細書に記載してあるとおり、13 インチ (33 cm) のパリソンを垂直方向に押し出し、押し出し機をオフにし、タイマーを始動して、押し出し機から押し出し機の下に指定した表面 (例えば、床) までの距離、パリソンが伸張するのにかった時間を測定すると得られる。パリソンの基部から床までの距離は、約 40 インチ (101.6 cm) である。押し出し機またはパリソンの上部から床までの距離は、53 インチ (134.6 cm) (すなわち、40 インチ + 13 インチ = 53 インチ) である。

10

#### 【0027】

スラグ重量は、パリソンハングタイム試験におけるパリソンの重量である。

#### 【0028】

#### 試験手順

溶融粘度、メルトフローレート (MFR) および MIT 曲げ寿命を求める手順について述べる。実施例に開示したコア/シェルポリマーは、 $350$ 、 $101\text{ s}^{-1}$  の剪断速度で、約  $5 \times 10^4\text{ Pa} \cdot \text{s}$  未満の溶融粘度を示した。

#### 【0029】

本明細書に開示した溶融ブレンドのチキソトロピーは、レオメーター中のポリマーの融点が  $350$  で ASTM D3835-02 のキャピラリーレオメトリー法により求められる。この方法には、所望の剪断速度を得るために、制御された力で、Kayenes (登録商標) キャピラリーレオメーターのパレルに通す溶融ポリマーの押し出しが含まれる。結果を、溶融ポリマーの剪断速度を  $11.9\text{ s}^{-1}$  から  $101\text{ s}^{-1}$  まで増大させた際の溶融粘度の変化 (減少または差) として実施例に  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  で記録する。溶融粘度を、これら 2 つの剪断速度で求め、粘度差を、 $101\text{ s}^{-1}$  の剪断速度での溶融粘度を、 $11.9\text{ s}^{-1}$  の剪断速度での溶融粘度から減算することにより求める。

20

#### 【0030】

PTFE の非溶融流動可能性もまた、上述した通り、比溶融粘度とも呼ばれることのある、高溶融クリープ粘度により特徴付けることができる。これには、既知の引張応力を 30 分間加えることによる PTFE の溶融銀の伸び速度の測定が含まれ、米国特許第 3,819,594 号明細書の比溶融粘度測定手順を参照して、米国特許第 6,841,594 号明細書にさらに記載されているとおり、これに従って求められる。この試験では、溶融クリープ粘度の測定を始める前、試験手順に従って作製された溶融銀を、荷重下で 30 分間維持し、この測定を荷重を加えて次の 30 分間に行う。PTFE の溶融クリープ粘度は、全て  $380$  で少なくとも約  $1 \times 10^6\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは少なくとも約  $1 \times 10^7\text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、最も好ましくは少なくとも約  $1 \times 10^8\text{ Pa} \cdot \text{s}$  である。この温度は、PTFE の第 1 および第 2 の融点である、それぞれ  $343$  および  $327$  を軽く超えている。上述したとおり、溶融加工可能なパーフルオロポリマーの MFR は、樹脂にとって標準的な温度で、米国特許第 4,952,630 号明細書に開示された詳細な条件に従って、ASTM D1238-94a に従って測定すると、約  $0 \sim 500\text{ g} / 10$  分の範囲とすることができるが、典型的に好ましいのは約  $0 \sim 100\text{ g} / 10$  分の範囲、より好ましくは、約  $0 \sim 50\text{ g} / 10$  分の範囲である。(例えば、Plastometer (登録商標) における樹脂融点として  $372$  を両者共規定している、最も一般的な溶融加工可能なフルオロポリマーに適用可能な ASTM D2116-91a および ASTM D3307-93 を参照のこと。)

30

40

#### 【0031】

破断点伸びおよび引張強度を、ASTM D638-03 手順により、厚さ 60 ミル (1.5 mm) の圧縮成形ブランクから打ち抜いた幅 15 mm × 長さ 38 mm、ウェブ厚さ 5 mm のダンベル形の試験試料で、求める。伸びおよび引張強度パラメータおよび値の本

50



明細書における開示は、別記しない限り、圧縮成形ブランクを用いたこの手順に従って参照され、得られる。

#### 【0032】

M I T 曲げ寿命を測定する手順は、厚さ 8 ミル ( 0 . 2 1 m m ) の圧縮成形フィルムを用いる A S T M D 2 1 7 6 に開示されている。M I T 曲げ寿命パラメータおよび値の本明細書における開示は、厚さ 8 ミル ( 0 . 2 1 m m ) か、5 5 ミル ( 1 . 4 m m ) の圧縮成形フィルムを用いて、参照され、得られる。これらの試験で用いるブランクおよびフィルムの圧縮成形は、微粉末 ( 分散液の凝固および乾燥による生成物 ) で、2 0 , 0 0 0 l b ( 9 0 7 0 k g ) の力を加えて、3 5 0 の温度で実施され、6 × 6 インチ ( 1 5 . 2 × 1 5 . 2 c m ) の圧縮成形物が作製される。より詳しく述べると、厚さ 5 5 ミル ( 1 . 4 m m ) のブランクを作製するには、微粉末を、厚さ 6 0 ミル ( 1 . 5 m m ) の溝から溢れる量で加えた。溝は、6 × 6 の試料サイズを画定する。圧縮成形プレスのプラテンへ貼り付かないようにするため、溝と微粉末充填物を、2 枚のアルミニウムホイルシートに挟む。プレスプラテンを 3 5 0 まで加熱する。この挟んだものを、まず、5 分間、約 2 0 0 l b ( 9 1 k g ) でプレスして、微粉末を溶融して、合体させてから、1 0 , 0 0 0 l b ( 4 5 3 5 k g ) で 2 分間プレスし、2 0 , 0 0 0 l b ( 9 0 7 0 k g ) で 2 分間、次に、プレス力を解除し、溝およびアルミニウムホイルのシートから圧縮成形物を取り出し、空気中で、ブランクが曲がらないよう重りをかけて冷却する。M I T 試験で用いたフィルム試料は、圧縮成形フィルムから切り取った幅 1 / 2 インチ ( 1 . 2 7 c m ) のストリップであった。微粉末へと合体および乾燥したコア / シェルポリマーの圧縮成形により、シェルパーフルオロポリマーの連続マトリックス中の P T F E コアの分散液が生成される。圧縮成形は、試験試料強度を与えるために必要である。コーティングの溶融をシミュレートするために圧縮成形の温度で加熱することにより、粉末を単に合体しただけの場合、得られる合体物品はほとんど強度がない。

#### 【0033】

P T F E 原 ( 重合したままの ) 分散液の固体含量を、分散液を秤量したアリコートを乾燥するまで蒸発させ、乾燥した固体を秤量することにより、重量測定法により求める。固体含量は、乾燥した固体の重量をアリコートの重量で除算することにより求め、P T F E と水を併せた重量を基準とした重量 % で表わす。代わりに、固体含量は、比重計を用いることにより分散液の比重を求めて、次に、表を参照して、比重を固体含量に関連付けることにより、固体含量を求めることができる。( 表は、水の密度および重合したままの P T F E の密度から誘導される代数式から構成されている )。原分散液の粒度 ( R D P S ) は、光相関分光法により測定する。

#### 【0034】

シェルパーフルオロポリマー組成は、そこに開示された特定のフルオロモノマー ( H F P および P P V E ) について、米国特許第 4 , 3 8 0 , 6 1 8 号明細書に開示された手順に従って、コア / シェルポリマー粒子から作製された圧縮成形フィルムの赤外分析により決められる。他のフルオロモノマーについての分析手順は、かかる他のフルオロモノマーを含むポリマーについての文献に開示されている。例えば、P E V E の赤外分析は、米国特許第 5 , 6 7 7 , 4 0 4 号明細書に開示されている。パーフルオロポリマーシェルは、パーフルオロポリマー自体を作製するのに用いる共重合レシピに従って作製される。しかしながら、本発明のコア / シェルポリマーのパーフルオロポリマー組成は、コア / シェルポリマー全体で決められる。シェルの組成は、P T F E コアを作製するのに消費された T F E の重量をコア / シェルポリマー全体の重量から減算することにより計算される。

#### 【0035】

ブロー成形 :

表 2 のブロー成形データに、実施例 6 のコア / シェルポリマー ( すなわち、5 重量 % ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) コア / シェルポリマーは、P T F E コア / P F A シェルを有する ) と、P T F E 含量が 5 重量 % ~ 1 重量 % まで異なる高および低固体分散液ブレンド ( 実施例 1 a ~ 5 b ) の両方を示す。表 2 の比較例 1 は、P F A のみに勝る実

10

20

30

40

50

施例 6 のコア / シェルポリマーおよび分散液ブレンドを用いた本発明の改善を示すための、従来の P F A ポリマー（その調製および特性については例 A 参照）である。実施例 6 のコア / シェルポリマーは、約 5 重量 % の焼結可能な P T F E コアで構成され、シェルは、比較例 1 のポリマーと同様の組成である。シェルは、4 . 3 重量 % のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）を含む。シェルの M F R は、用いたレシピに基づいて、1 2 g / 1 0 分と推定される。図 4 に、ボトルが形成されなかった比較例 1 のブロー成形の結果を示す。比較として、図 7 に、実施例 6 の組成物を用いて形成された完全なボトルを示す（品質格付け A）。

#### 【実施例】

#### 【0036】

例 A

#### P F A 分散液調製

本例の P F A ポリマーは、市販のポリマー T e f l o n（登録商標）P F A 3 4 0（E . I . d u P o n t d e N e m o u r s & C o . , W i l m i n g t o n , D E より入手可能）と同様である。テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P F A 分散液）のコポリマーの水性分散液は、次のようにして作製する。長さ対直径比が約 1 . 5 で、水容量が 1 0 ガロン（3 7 . 9 L）の円筒、水平、ウォータージャケット式、パドル攪拌、ステンレス鋼リアクタに、5 4 ポンド（2 4 . 5 k g）の脱イオン水および 2 4 0 m L の水中アンモニウムパーフルオロオクタノエート界面活性剤の 2 0 重量 % 溶液を入れた。リアクタパドルを 5 0 r p m で攪拌しながら、リアクタを排気し、テトラフルオロエチレン（T F E）で 3 回バージした。圧力が 8 水銀柱インチ（3 . 9 3 p s i g、2 7 . 1 k M P a）になるまでエタンをリアクタに添加し、2 0 0 m L のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）を添加した。リアクタの温度を 7 5 まで上げた。温度が 7 5 で安定した後、T F E をリアクタに添加して、2 5 0 p s i g（1 . 7 5 M P a）の最終圧力を得た。0 . 2 重量 % の過硫酸アンモニウム（A P S）を含有する新たに作製した開始剤水溶液 4 0 0 m L のアリコート、リアクタにポンプで入れた。この同じ開始剤溶液を、バッチの残りについて、5 m L / 分でリアクタに注いだ。リアクタ圧力の 1 0 p s i（0 . 0 7 M P a）降下により示される重合開始後、開始後に合計で 2 0 l b（9 0 8 0 g）の T F E が追加されるまで、追加の T F E をリアクタに、0 . 1 6 7 l b / 分（7 5 . 6 g / 分）の速度で添加した。P P V E を、1 2 0 分のバッチの間、2 . 0 m L / 分で添加した。反応時間の最後に、T F E、P P V E および開始剤の供給を停止し、反応容器を通気した。リアクタ圧力が 5 p s i g（0 . 0 3 5 M P a）に達したら、リアクタを窒素でスweepしてから、分散液をリアクタから放出する前に、リアクタ内容物を 5 0 まで冷却した。分散液の固体含量は 3 7 . 0 重量 % であり、原分散液粒度（R D P S）は 0 . 2 0 0 μ m であった。分析のために、分散液の一部を凝固し、ポリマーをろ過により単離した。ポリマーを 1 5 0 の対流式空気オーブンで乾燥した。この T F E / P P V E コポリマーは、1 1 g / 1 0 分のメルトフローレート（M F R）、3 . 8 5 重量 % の P P V E 含量、3 0 5 および 3 2 8 の融点および 1 3 5 5 サイクルの M I T 曲げ寿命を有していた。P F A の引張強度は、4 0 8 6 p s i（2 8 . 2 M P a）、破断点伸びは 3 5 8 % であった。

#### 【0037】

例 B

#### P T F E 分散液調製

本例は、P T F E 分散液を作製するためのテトラフルオロエチレンの水性単独重合について説明するものである。

#### 【0038】

長さ対直径比が約 1 . 5 で、水容量が 1 0 ガロン（3 7 . 9 L）の円筒、水平、ウォータージャケット式、パドル攪拌、ステンレス鋼リアクタに、5 4 . 0 ポンド（2 4 . 5 k g）の脱イオン水、2 4 0 m L の水中アンモニウムパーフルオロオクタノエート界面活性剤の 2 0 重量 % 溶液および E . I . d u P o n t d e N e m o u r s a n d C

10

20

30

40

50

o p a n y , I n c . より入手可能な 5 . 0 g の K r y t o x ( 登 録 商 標 ) 1 5 7 F S L を 入 れ た 。 K r y t o x ( 登 録 商 標 ) 1 5 7 F S L は 、 米 国 特 許 第 6 , 4 2 9 , 2 5 8 号 明 細 書 の 表 1 に さ ら に 記 載 さ れ て い る パ ー フ ル オ ロ ポ リ エ ー テ ル カ ル ボ ン 酸 で あ る 。 リ ア ク タ パ ド ル を 5 0 r p m で 攪 拌 し な が ら 、 リ ア ク タ を 6 0 まで 加 熱 し 、 排 気 し 、 テ ト ラ フ ル オ ロ エ チ レ ン ( T F E ) で 3 回 バ ー ジ し た 。 そ の 後 、 リ ア ク タ 温 度 を 7 5 まで 上 げ た 。 温 度 が 7 5 で 安 定 し た 後 、 リ ア ク タ の 圧 力 を 、 3 0 0 p s i g ( 2 . 0 7 M P a ) ま で 、 T F E を 用 い て 上 げ た 。 水 中 0 . 2 0 重 量 % の A P S か ら な る 開 始 剤 溶 液 4 0 0 ミ リ リ ッ ト ル を 、 リ ア ク タ に 注 入 し て か ら 、 こ の 同 じ 開 始 剤 を 5 . 0 m L / 分 で 添 加 し た 。 リ ア ク タ 圧 力 の 1 0 p s i g ( 0 . 0 7 M P a ) 降 下 に よ り 示 さ れ る と お り 、 重 合 開 始 後 、 追 加 の T F E を 0 . 2 l b ( 9 0 . 8 g ) / 分 で 、 1 . 0 分 間 に わ た っ て 添 加 し た 。 開 始 後 、 T F E を 0 . 2 l b ( 9 0 . 8 g ) 供 給 し た 後 、 T F E お よ び 開 始 剤 供 給 を 停 止 し て か ら 、 リ ア ク タ を 通 気 し た 。 放 出 す る 前 に リ ア ク タ の 内 容 物 を 5 0 まで 冷 却 し た 。 分 散 液 の 固 体 含 量 は 1 . 3 6 重 量 % で あ り 、 原 分 散 液 粒 度 ( R D P S ) は 2 5 n m で あ っ た 。

【 0 0 3 9 】

例 C ~ F

P T F E 分 散 液 調 製

追 加 の P T F E 分 散 液 を 、 重 合 T F E の 量 を 変 え て 、 例 B の 手 順 に 従 っ て 調 製 し た 。 結 果 を 表 1 に ま と め て あ り 、 例 C ~ G に 加 え て 、 例 B に つ い て 異 な る 粒 度 の P T F E 分 散 液 を 示 す 。

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

表 1

例	重合 TFE(g)	固体含量 (重量%)	RDPS (nm)
B	—	1.36	25
C	454	1.55	28
D	363	2.04	32
E	272	2.46	32
F	181	2.69	34
G	4536	18.36	85

【 0 0 4 1 】

実施例 1 ( a , b ) ~ 5 ( a , b )

こ れ ら の 実 施 例 の パ ー フ ル オ ロ ポ リ マ ー 組 成 物 を 、 例 A の P F A 分 散 液 を 、 例 B ~ G の P T F E 分 散 液 の い ず れ か と ブ レ ン ド し て 、 ポ リ マ ー 組 成 物 を 分 散 液 ブ レ ン ド か ら 単 離 し 、 単 離 し た ポ リ マ ー 組 成 物 を 乾 燥 お よ び ペ レ ッ ト 化 す る こ と に よ り 作 製 す る 。

【 0 0 4 2 】

実 施 例 1 a は 、 例 A の P F A 分 散 液 と 例 B の 2 5 n m P T F E 分 散 液 の 分 散 液 ブ レ ン ド か ら 作 製 し 、 ブ レ ン ド す る 割 合 は 、 得 ら れ る ポ リ マ ー 組 成 物 が 1 重 量 % の P T F E を 含 有 す る よ う に す る 。 長 さ 対 直 径 比 が 約 1 . 5 で 、 水 容 量 が 3 0 ガ ロ ン ( 1 1 3 . 6 L ) の 円 筒 、 垂 直 、 ウ ォ ー タ ー お よ び ス チ ー ム ジャ ケ ッ ト 式 、 バ ッ フ ル 、 ス テ ン レ ス 鋼 容 器 に 、 7 3 . 1 4 l b ( 3 3 . 1 8 k g ) の 実 施 例 1 の P F A 分 散 液 お よ び 1 9 . 8 3 l b ( 8 . 9 9 k g ) の 実 施 例 2 の P T F E 分 散 液 を 入 れ た 。 2 つ の 分 散 液 を 、 3 0 分 間 、 周 囲 温 度 で 、 オ ー バ ー ヘ ッ ド 攪 拌 に よ り 、 2 5 r p m で 動 作 す る 2 5 馬 力 の L i g h t n i n ' M i x e r を 用 い て 混 合 し た 。 3 0 分 後 、 脱 イ オ ン 水 中 炭 酸 ア ン モ ニ ウ ム か ら な る 1 0 . 6 8 l b ( 4 . 8 4 k g ) の 2 0 重 量 % 溶 液 お よ び 4 1 . 8 6 l b ( 1 8 . 9 9 k g ) の 脱 イ オ ン 水 を 容 器 に 添 加 し た 。 得 ら れ た 混 合 物 を 、 ゲ ル 化 が 生 じ る ま で 、 3 0 0 r p m で 攪

10

20

30

40

50

拌した。ゲル化の際、26.701b(12.11kg)のVertrel(登録商標)XFを容器に添加し、内容物を800rpmで5分間さらに攪拌した。Vertrel(登録商標)XFは、E.I.du Pont de Nemours and Co.Inc.より入手可能な不燃性ハイドロフルオロカーボン溶剤であり、2,3-ジヒドロデカフルオロペンタンである。攪拌速度を300rpmまで減少し、蒸気を用いて、容器の内容物の温度を60℃まで増大した。容器の内容物が60℃に達したら、容器上部のバルブを開いて、Vertrel(登録商標)XFを蒸発させた。この使用済みVertrel(登録商標)XFは、後に凝縮により回収した。使用できる全ての回収Vertrel(登録商標)XFの除去後、容器の内容物を45℃まで冷やし、下部に装着されたバルブを用いて容器から放出した。すでに凝固したPTFE/PFAブレンドを150℃で3日間乾燥してから、280℃で14時間、対流式空気オーブンをういてさらに乾燥した。得られたブレンドは、372℃で6.2g/10分のメルトフローレート、4274psi(29.47MPa)の引張強度および345%の破断点伸びを有していた。50ミルフィルムとしてのそのMIT曲げ耐久性は862サイクルであった。

#### 【0043】

実施例2aは、例AのPFA分散液および例Cの28nmPTFE分散液の分散液ブレンドからブレンドする同じ一般手順に従って作製され、ブレンドの割合は、得られるポリマー組成物が2重量%のPTFEを含有するようにする。

#### 【0044】

実施例3aは、例AのPFA分散液および例Dの32nmPTFE分散液の分散液ブレンドからブレンドする同じ一般手順に従って作製され、ブレンドの割合は、得られるポリマー組成物が3重量%のPTFEを含有するようにする。

#### 【0045】

実施例4aは、例AのPFA分散液および例Eの32nmPTFE分散液の分散液ブレンドからブレンドする同じ一般手順に従って作製され、ブレンドの割合は、得られるポリマー組成物が4重量%のPTFEを含有するようにする。

#### 【0046】

実施例5aは、例AのPFA分散液および例Fの35nmPTFE分散液の分散液ブレンドからブレンドする同じ一般手順に従って作製され、ブレンドの割合は、得られるポリマー組成物が5重量%のPTFEを含有するようにする。実施例5aに記載したとおりに作製されたブロー成形ボトルは、図5に示すとおり、品質格付けAのボトルを表わしている。

#### 【0047】

実施例1b~5bは、例AのPFA分散液および例Gの85nmPTFE分散液の分散液ブレンドからブレンドする同じ一般手順に従って作製され、ブレンドの割合は、得られるポリマー組成物がそれぞれ1重量%、2重量%、3重量%、4重量%および5重量%のPTFEを含有するようにする。図6に、5重量%のPTFEを含有する実施例5bの手順を用いた品質格付けAのブロー成形ボトルを示す。

#### 【0048】

#### 実施例6

コア/シェルポリマーは、PTFEホモポリマーのコアとTFE/PPVEコポリマーのシェルとを有する。シェルポリマーは、同様の重合の結果から推定すると、305℃の融点および12g/10分のMFRを有する。コア/シェルポリマーは、次のようにして作製される。長さ対直径比が約1.5で、水容量が10ガロン(37.9L)の円筒、水平、ウォータージャケット式、パドル攪拌、ステンレス鋼リアクタに、54ポンド(24.5kg)の脱イオン水、5gのKrytox(登録商標)157FSLおよび240mLの水中20重量%のアンモニウムパーフルオロオクタノエート界面活性剤の溶液を入れた。リアクタパドルを50rpmで攪拌しながら、リアクタを排気し、テトラフルオロエチレン(TFE)で3回パージした。その後、リアクタ温度を75℃まで上げた。温度が75℃で安定した後、リアクタの圧力を、300psig(2.1MPa)まで、TFE

10

20

30

40

50

を用いて上げた。水中 0.2 重量%の APS からなる開始剤溶液 400 ミリリットルを、リアクタに注入してから、この同じ開始剤を 5.0 mL / 分で添加した。リアクタ圧力の 10 psig (0.07 MPa) 降下により示されるとおり、重合開始後、追加の TFE を 0.2 lb (90.8 g) / 分で、5 分間にわたって添加した。開始後、TFE を 4 lb (1816 g) 供給した後、TFE および開始剤供給を停止してから、リアクタを徐々に通気した。攪拌を止めた後、リアクタ蒸気空間を排気した。攪拌を 50 rpm で再開してから、内容物を 25 まで冷却した。攪拌器を再び停止してから、リアクタ中の圧力を、エタンで 8 Hg (3.93 psig、27.1 kPa) まで上げた。エタン添加後、攪拌器を 50 rpm で再起動し、リアクタの内容物を 75 まで加温した。パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)の 200 mL アリコートを追加してから、リアクタの圧力を 200 psig (1.75 MPa) まで、TFE により上げた。反応中、PPVE を 2.0 mL / 分で添加し、同じ溶液を用いて、5 mL / 分で開始を再開した。リアクタ内の TFE の圧力を、継続的に調整して、0.167 lb TFE / 分 (75.7 g / 分) の反応速度を維持した。161 lbs (8618 g) の TFE を 96 分反応させた後、TFE、開始剤および PPVE 供給を止めることにより、反応を停止し、リアクタを通気した。分散液の固体含量は 29.3 重量%、原分散液粒度 (RDPS) は 0.105  $\mu$ m であった。凝固後、ポリマーをろ過により単離し、150 の対流式空気オーブンで乾燥した。このコア/シェルポリマーは、検出可能なメルトフローレート (MFR) (2 g / 10 分)、4.59 重量%の PPVE 含量、306 および 326 の融点、および 395879 サイクルの MIT 曲げ寿命を有していた。コアシェルポリマーはまた、4126 psi (28.4 MPa) の引張強度および 338% の破断点伸びも示した。PTFE コア含量は 4.8 重量%で、粘度差 (Dh) は 8505 Pa · s であった。コア/シェルポリマーは、5 重量%の PTFE コアと 95% の PFA シェルを有し、MFR は 4.1 g / 10 分である。PFA は、例 A で上述したとおりにして作製する。

#### 【0049】

##### FEP 分散液調製

長さ対直径比が約 1.5 で、水容量が 10 ガロン (37.9 L) の円筒、水平、ウォータージャケット式、パドル攪拌、ステンレス鋼リアクタに、50 ポンド (22.7 kg) の脱イオン水および 330 mL の水中アンモニウムパーフルオロオクタノエート界面活性剤の 20 重量%溶液を入れた。リアクタパドルを 46 rpm で攪拌しながら、リアクタを 60 まで加熱し、排気し、テトラフルオロエチレン (TFE) で 3 回バージした。リアクタの温度を 103 まで上げた。温度が 103 で安定した後、圧力が 444 psig (3.1 MPa) になるまで、HFP をリアクタに徐々に添加した。92 ミリリットルの液体 PEVE をリアクタに注入した。次に、TFE をリアクタに添加して、645 psig (4.52 MPa) の最終圧力を得た。1.04 重量%の過硫酸アンモニウム (APS) および 0.94 重量%の過硫酸カリウム (KPS) を含有する新たに作製した水性開始剤溶液 40 ミリリットルを、リアクタに入れた。この同じ開始剤溶液を、重合の残りについて、10 mL / 分でリアクタにポンプで注いだ。リアクタ圧力の 10 psig (0.07 MPa) 降下により示される重合開始後、開始後に合計で 24.5 lb (11.1 kg) の TFE が追加されるまで、追加の TFE をリアクタに、24.5 lb (11.1 g) / 125 分の速度で添加した。さらに、液体 PEVE を、反応中、1.0 mL / 分の速度で添加した。重合開始後の合計反応時間は 125 分であった。反応時間の最後に、TFE 供給、PEVE 供給および開始剤の供給を停止し、攪拌を維持しながら、リアクタを冷却した。リアクタ内容物の温度が 90 に達したら、リアクタを徐々に通気した。ほぼ大気圧まで通気した後、リアクタを窒素でバージして、残りのモノマーを除去した。さらに冷却し、分散液をリアクタから 70 未満で放出した。分散液の固体含量は 36.81 重量%、原分散液粒度 (RDPS) は 0.167  $\mu$ m であった。分散液の一部を凝固して、試験のための材料を生成した。凝固後、ポリマーをろ過により単離してから、150 の対流式空気オーブンで乾燥した。このポリマーを、13 モル%の水を含有する加湿空气中、260 で 1.5 時間加熱することにより安定化した。TFE / HFP / PEVE ターボ

リマー（FEP）は、37.4 g / 10分のメルトフローレート（MFR）、10.5重量%のHF P含量、1.26重量%のPEVE含量および260の融点を有していた。この材料について、粘度変化（減少）Dhは101 Pa・sであった。FEPの引張強度および破断点伸びは、それぞれ、2971 psi（20.8 MPa）および310%であった。これは、高性能FEPの典型的な作製である。ブロー成形において、ボトルFEPは、PFAと同様に機能する。

#### 【0050】

ブロー成形におけるポリマー評価

ペレット化形態へと押出した後の実施例1～6および比較例1のポリマーを、1クォートのボストン丸ボトルへと、0.759インチ（19.28 mm）のブッシングアセンブリおよび0.562インチ（14.27 mm）のダイを備えたステンレス鋼「D」ヘッドを特徴とするRocheleau R-7Aブロー成形機を用いて作製した。機械は、長さ対直径が26：1および圧縮比2：1の直径1.5インチ（38 mm）のスクリーを特徴とする押出し機を有している。ハングタイムについて押出されたバリソン長さは、約13インチ（33 cm）、供給速度についても、約13インチ（33 cm）である。押出し機の温度プロフィールは以下の通りであった。

ゾーン1：330

ゾーン2：350

ゾーン3：370

#### 【0051】

図1～3に、格付けAの良好なボトル品質を有するブロー成形ボトルの例を示す（各ブローされたボトルは5重量%のPTFE粒子を有する）。図示した実施例は、約1クォートサイズのプローンボトルである。表2に、ブロー成形結果をまとめてある。ブロー成形ボトルの品質の基準は以下のとおりである（すなわち、品質格付け）。

A．メルトフラクチャーがなく、均一な壁厚さの良好なボトル。

B．ボトル壁の一部に僅かなメルトフラクチャーのある使用可能なボトル。

C．ボトル壁の一部に僅かなメルトフラクチャーおよび薄化のある使用可能なボトル。

D．ボトルのある部分の形成が不完全である、かつ／または穴が開いている、かつ／またはボトルを全く作製できない不具合が時折あったために、使用可能なボトルはほとんど作製できなかった。

E．ボトルを作製できなかった。

#### 【0052】

10

20

30

【表 2】

表 2

実施例	比較例1	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6
ポリマー	440 HP B	PFA ブレンド	PFA ブレンド	PFA ブレンド	PFA ブレンド	PFA ブレンド	PFA ブレンド	PFA ブレンド	PFA ブレンド	PFA ブレンド	PFA ブレンド	コア/ シェル
MFR (g/10分)	14	6.2	5.5	7.9	5.2	6.1	4.2	5.8	3.3	4.5	2.4	4.1
重量% PTFE	0	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	5
PTFE サイズ(nm)	PTFE なし	25	85	28	85	32	85	32	85	34	85	50
パリソン供給 速度、秒	6.12	7.59	11.53	7.87	15.66	10.50	19.08	13.73	24.83	16.58	31.16	25.78
ボトル重量 (g)	ボトル なし	35	58	50	84	60	103	74	109	92	117	128
パリソンハング タイム(秒)	1.29	3.22	6.57	3.77	9.84	5.09	12.21	8.21	16.44	10.79	20.94	19.38
スラグ重量 (g)	62	59	89	75	127	89	149	115	170	142	174	測定 せず
ボトル品質	E	D	C	D	C	D	B	C	C	B	A	A

10

20

## 【0053】

表 2 において、重量% PTFE は、PTFE とパーフルオロポリマー組成物の溶融加工可能なパーフルオロポリマーを併せた重量の重量% PTFE である。PTFE サイズは、コア/シェルポリマー(実施例 6)中の PTFE コアまたは分散液ブレンド(他の実施例 1a ~ 5b)の PTFE 分散液中の PTFE のサイズである。パリソン供給速度は、パリソンを押出す時間である。パリソンハングタイムは上述したとおりである。パリソンハングタイム中、押し出し物からはボトルは作製されない。

30

## 【0054】

上記の実施例において、市販の PFA 440 HP B は、用いた条件下ではボトルを作製しないことが分かる。このポリマーは、コア/シェルポリマー中のシェルのポリマーと同様、かつ、上述した分散液ブレンド実験で用いた PFA 分散液と同様であるため、比較として選んだ。PFA 440 HP B のパリソンハングタイム 1.29 秒は、ボトル作製サイクル(パリソン押し出し、鋳型の閉鎖、鋳型に充填するためのパリソンの膨張)を正常に完了するには短すぎる。実施例 1a、2a および 3a についての品質格付け D は、いずれも、短いパリソンハングタイムを示し、最長でも約 5 秒以下である。

## 【0055】

コア/シェルポリマーからのパーフルオロポリマー複合体および分散液ブレンドからのパーフルオロポリマー複合体は、ボトルを作製する。最良の性能は、コア/シェルポリマーから、および 85 nm の粒度の 5 重量% PTFE との分散液ブレンドから、作製される。許容されるボトルは、PTFE 粒子の粒度 85 nm での分散液ブレンドから、ブレンド中 1 重量% PTFE でも、作製される。25 ~ 34 nm の範囲の PTFE とのブレンドだと、5 重量% および 4 重量% PTFE で、許容されるボトルが形成されたが、これより低い重量パーセントだと、品質が下がる。

40

## 【0056】

実施例から分かるとおり、コア/シェルポリマーと粒度が小さいものよりも大きな PTFE とで作製した分散液ブレンドが好ましいが、小さな粒度の PTFE で作製した分散液ブレンドでも、大きな粒度の PTFE とのブレンドの場合に必要とされるよりも PTFE

50

重量%が多ければ、良好なボトルを作製することができる。同様の結果が、熔融混合ポリマーでも期待される。

【 0 0 5 7 】

したがって、前述した目的および利点を完全に満足させるフルオロポリマーコア/シェルまたはフルオロポリマーブレンドを用いるブロー成形のプロセスが本発明により提供されることが明らかである。本発明を、特定の実施形態と併せて説明してきたが、多くの変形、修正および変化が当業者に明白であることは明らかである。従って、添付の特許請求の範囲の趣旨および広い範囲に入る、かかる全ての変形、修正および変化が包含されるものとする。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/086242

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B29C47/00 B29C47/88 C08J5/18 C08L27/12 C08L27/18

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)  
B29C C08J C08L 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, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 603 999 A (NAMURA SHINICHI [JP] ET AL) 18 February 1997 (1997-02-18) the whole document	1-13
A	WO 2007/056350 A (DU PONT [US]; MITSUI DU PONT FLUORCHEMICAL [JP]; NAMURA SHINICHI [JP]) 18 May 2007 (2007-05-18) the whole document	1-13
A,P	WO 2008/063561 A (DU PONT [US]; ATEN RALPH MUNSON [US]; BURCH HEIDI ELIZABETH [US]; LIBE) 29 May 2008 (2008-05-29) the whole document	1-13
A	DE 198 05 832 A1 (DYNEON GMBH [DE]) 19 August 1999 (1999-08-19) the whole document	1-13

☐ 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.

\*B\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2009

Date of mailing of the international search report

12/03/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Madalinski, Maciej

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/086242

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5603999	A	18-02-1997	NONE	
WO 2007056350	A	18-05-2007	EP 1948733 A1 JP 2007133007 A	30-07-2008 31-05-2007
WO 2008063561	A	29-05-2008	US 2008118691 A1	22-05-2008
DE 19805832	A1	19-08-1999	AU 4481199 A CA 2320130 A1 WO 9941313 A1 EP 1053284 A1 JP 2002503744 T PL 342370 A1 RU 2214428 C2 US 6696526 B1 ZA 9901139 A	30-08-1999 19-08-1999 19-08-1999 22-11-2000 05-02-2002 04-06-2001 20-10-2003 24-02-2004 13-08-1999

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 L 22/00 (2006.01)	B 2 9 K 27:12	
	B 2 9 L 22:00	

(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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, 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, JP, 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, 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

(72) 発明者 ラールフ・マンソン・アーテン  
アメリカ合衆国ペンシルベニア州 1 9 3 1 7 . チャッツフォード . リッジウェイドライブ 4

(72) 発明者 ハイディ・エリザベス・バーチ  
アメリカ合衆国ウェストヴァージニア州 2 6 1 0 4 . パーカーズバーグ . ウィンダムノブ 1 1 4

(72) 発明者 シャロン・アン・リベルト  
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 . ホケシン . オリオールプレイス 6 0 5

F ターム (参考) 3E033 AA01 BA13 BB01 CA20 FA03  
4F208 AA16 AA17 AG07 AH55 LA01 LB01 LG22  
4J002 BD12W BD15W BD15X BE04W GG01 GM00