

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4542662号
(P4542662)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 27/18 (2006.01)	CO8L 27/18	
B32B 27/30 (2006.01)	B32B 27/30	D
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00	
DO7B 1/16 (2006.01)	DO7B 1/16	

請求項の数 18 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-74324 (P2000-74324)	(73) 特許権者	392001645
(22) 出願日	平成12年3月16日(2000.3.16)		オーシumont エス.ピー.エー.
(65) 公開番号	特開2000-297196 (P2000-297196A)		AUSIMONT SOCIETA PER
(43) 公開日	平成12年10月24日(2000.10.24)		AZIONI
審査請求日	平成19年2月20日(2007.2.20)		イタリア、ミラノ ピアツェッタ マウ
(31) 優先権主張番号	M199A000548		リリオ ボッシ 3
(32) 優先日	平成11年3月19日(1999.3.19)	(74) 代理人	100065248
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)		弁理士 野河 信太郎
		(72) 発明者	ヴィンセンツォ アルセッラ
			イタリア、ミラノ、20014 ネルヴィ
			アーノ、ヴィア ジョバンニ エックスエ
			ックスアイアイアイ、21
		(72) 発明者	ジュリオ エー. アプスレメ
			イタリア、バレー、21047 サロンノ
			、ヴィア ベルガモ 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性フルオロポリマーの架橋組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

I) 式： $CH_2=CH-CO-O-R_2$ (a)

[R₂は、水素、又はCl、O及びNから選択されるヘテロ原子もしくはOH、COOH、エポキシド、エステル及びエーテルから選択される1以上の官能基を任意に含有してもよいC₁~C₂₀の飽和もしくは不飽和の炭化水素基]のアクリルモノマーとテトラフルオロエチレン(TFE)及び/又はクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とエチレンとを共重合して得られる熱加工性コポリマー；

II) 架橋性ポリマー組成物の0.1~10.0重量%の1以上の架橋剤

からなる架橋性ポリマー組成物を電離線に付して得られる架橋ポリマー組成物。

10

【請求項 2】

成分I)の熱加工性コポリマーが、10~70モル%のエチレン、30~90モル%のテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンもしくはその混合物から選択されるフッ素化モノマー、0.1~30モル%の式(a)のアクリルモノマーからなる請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

成分I)のフッ素化モノマーがクロロトリフルオロエチレンである請求項2に記載の組成物。

【請求項 4】

式(a)のアクリルモノマーがn-ブチルアクリレートである請求項1又は2に記載の組成

20

物。

【請求項 5】

架橋剤が、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルシアヌレート(TAC)、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、フェニルインデンエステル、アリアルポリカルボン酸のトリアリルエステル、ビス-オレフィンから選択される請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 6】

架橋剤がトリアリルイソシアヌレートである請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】

架橋剤の量が、架橋性ポリマー組成物の0.3~5.0重量%の範囲である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の組成物。 10

【請求項 8】

充填剤、煙抑制剤、滑剤、顔料、難燃剤、膨張剤、可塑剤、金属酸化物、熱安定剤から選択される1以上の更なる成分を含んでなる請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 9】

更なる成分の最大全量が、架橋性ポリマー組成物の30.0重量%である請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに規定の架橋性ポリマー組成物を、x線、線、電子ビーム、ジュウテロン、粒子又はその組み合わせから選択される電離線に付すことによる架橋法。 20

【請求項 11】

線量が0.1~10Mradの範囲である請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の組成物から得られる製品。

【請求項 13】

製品がケーブルである請求項 12 に記載の製品。

【請求項 14】

セルロースポリマー、ポリアミド、ポリアミドコポリマー、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリエステルコポリマー、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー、ポリイミド、ポリスチレン、ポリウレタン、塩化ポリビニル(PVC)、ポリスルホン、エチレン/ビニルアセテートコポリマー、ポリアクリルブタジエンスチレン(ABS)、アクリルゴム、ニトリルゴム(NBR)、エチレン-プロピレンゴム(EPM)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、NVCゴム(PVCと混合したニトリルNBRゴム)、エピクロロヒドリンゴム(CO及びECO)から選択される水素化ポリマーと請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに規定の架橋性ポリマー組成物を電離線に付すことからなる多層製品。 30

【請求項 15】

架橋ポリマー組成物の層と水素化ポリマーの層とから構成される二層製品である請求項 14 に記載の多層製品。 40

【請求項 16】

水素化ポリマーがポリアミド、エピクロロヒドリン又はニトリルゴム(NBR)である請求項 14 又は 15 に記載の多層製品。

【請求項 17】

製品が燃料ライン又は燃料ホースである請求項 14 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の多層製品。

【請求項 18】

燃料ラインと燃料ホースを製造するための請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の組成物の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素化モノマーで改質した架橋性フッ素化ポリマー、その製造法及びそれからの製造品に関する。

詳細には、本発明は、アクリルモノマーで改質されたテトラフルオロエチレン(TFE)及び/又はクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とのエチレン(E)の熱加工性コポリマーからなり、X線、 γ 線、電子ビームなどからなる電離線に付されることからなる硬化組成物に関する。電離線の好ましい源は、高透過 γ 線と高エネルギー電子ビームを放射するコバルト-60を含む。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

電離線による(米国特許第3,738,923号)、また米国特許第3,763,222号、第3,840,619号、第4,039,631号及び第4,121,001号で報告されているようなトリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルシアヌレート(TAC)などの従来技術で周知の架橋剤の存在下での熱加工性ETFEならびにECTFEコポリマーの架橋は当該分野で周知である。

残念なことに、機械特性を有意に改善するためには、より高い線量の電離線が必要である。例えば γ 線の場合、10メガラド(MRad)より多い量を用いなければならない。安全性の理由から複雑で輻射照度が高いシステムを用いるか、又は輻射照度の低いシステムで長時間照射することによって、照射レベルを高くできることは周知である。しかし、両方の場合とも経済的な不利益がある。さらにもっとも重要なことには、高線量の放射線は、原料ポリマーを分解して気体生成物を生じうる危険性が大きい。

【0003】

このため、できる限りもっとも低い輻射強度レベルで機械特性が改善された架橋製品を得ることが望まれる。

電線絶縁体やケーブル外被のような絶縁体としてのETFE及びECTFE熱加工性ポリマーの使用は公知である。また、架橋により、高温でのフルオロポリマーの機械特性が改善されることも知られている。

このような観点から、高温での機械特性を改善することによって、電線絶縁体やケーブル外被として用いられるフルオロポリマーの熱の等級(thermal rating)を増し、特に破断点伸びに影響せずに破断点応力を増すことが望まれた。

【0004】

【課題を解決するための手段】

ここで、驚くべきことにかつ予期しなかったことに、アクリルモノマーで改質されたテトラフルオロエチレン(TFE)及び/又はクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とのエチレン(E)の熱加工性コポリマーと架橋剤の架橋ポリマー組成物は、電離線に付されて、ETFE及びECTFEコポリマーが架橋しない非常に低い放射レベルで架橋でき、熱加工性コポリマーを分解せずに高温での機械特性を改善することが本出願人により見出された。特に、100%より高いままの破断点伸びに影響しないで破断点応力を増すことは、電線絶縁やケーブル外被の用途に必要な条件である。

したがって、本発明の目的は、

I) 式：
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_2 \quad (\text{a})$$

[R₂は、炭素原子が1~20個の水素化された基、線状及び/又は分枝状のC₁-C₂₀、アルキル基、もしくはシクロアルキル、またはR₂はHである。基R₂は任意にヘテロ原子、好ましくはCl、O、N;好ましくはOH、COOH、エポキシド、エステル及びエーテルから選択される1以上の官能基;及び二重結合を含んでもよい]のアクリルモノマーで改質されたテトラフルオロエチレン(TFE)及び/又はクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とのエチレンの熱加工性コポリマー;

II) 1以上の架橋剤;

III) 1以上の任意成分

からなる組成物を電離線に付して得られる架橋ポリマー組成物である。

【0005】

10

20

30

40

50

【発明の実施の形態】

成分I)の熱加工性コポリマーは、10～70モル%、好ましくは35～55モル%のエチレン、30～90モル%、好ましくは45～65モル%のテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンもしくはその混合物から選択されるフッ素化モノマー、0.1～30モル%、好ましくは1～15モル%のコモノマー(a)からなる。

成分I)の好ましいフッ素化モノマーは、クロロトリフルオロエチレンである。

n-ブチルアクリレート(n-BuA)が、好ましいアクリルモノマーである。

【0006】

成分II)の架橋剤は、例えばトリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルシアヌレート(TAC)、ジアリルイソフタレート(米国特許第4,039,631号)、ジアリルテレフタレート(米国特許第4,039,631号)、フェニルインダンのエステル(米国特許第3,763,222号)、アリアルポリカルボン酸のトリアリルエステル(米国特許第3,840,619号)、ビス-オレフィン、例えば1,6-ジビニルパーフルオロヘキサン(米国特許第5,612,419号参照)及び他のもの(米国特許第4,121,001号参照)であってもよい。

好ましい架橋剤は、トリアリルイソシアヌレートである。

架橋剤の量は、架橋組成物に対して0.1～10.0重量%、好ましくは0.3～5.0重量%、より好ましくは0.5～2.0重量%の範囲である。

成分III)は、充填剤(例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、シリケート)、煙抑制剤、滑剤、顔料、難燃剤、膨張剤、可塑剤(例えばMORFLEX(登録商標)560)、金属酸化物(ZnO、MgO)、例えばIrganox(登録商標)1010のような熱安定剤であってもよい。この任意成分の最大全量は、架橋組成物に対して30.0重量%である。

【0007】

さらに、本発明の目的は、本発明の架橋ポリマー組成物を電離線に付すことによる架橋処理である。

この架橋に用いられる電離線は、X線、 γ 線、電子ビーム、ジュウテロン、粒子又はその組み合わせであってもよい。線量は、0.1～10Mrad、好ましくは0.2～5Mrad、より好ましくは0.5～2Mradの範囲であってもよい。

さらに、本発明の目的は、本発明の架橋ポリマー組成物の製品、特にケーブルである。

さらに、本発明の架橋ポリマー組成物の製品と水素化ポリマーを照射して多層製品を得ることができる。特に重要な用途は、自動車産業において水素化及びフッ素化ポリマーの多層製品である燃料ラインや燃料ホースの製造である。燃料ラインについては、本質的に熱可塑性水素化ポリマーと本発明の架橋性ポリマー組成物の二層システムが上記のように照射されることが意味される。燃料ホースについては、本質的に水素化エラストマーと本発明の架橋ポリマー組成物の二層システムが上記のように照射されることが意味される。

したがって、本発明の別の目的は、本発明の架橋ポリマー組成物と水素化ポリマーの多層製品である。

【0008】

水素化ポリマーの一例として、熱可塑性ポリマーと水素化エラストマーが挙げられる。熱可塑性ポリマーとしては、例えばセルロースポリマー、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12のようなポリアミド、ポリアミドコポリマー、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリエステルコポリマー、高及び低密度ポリエチレンのようなポリオレフィン、オレフィンコポリマー、ポリイミド、ポリスチレン、ポリウレタン、塩化ポリビニル(PVC)、ポリスルホン、エチレン/ビニルアセテートコポリマー、ポリアクリルブタジエンスチレン(ABS)がある。

弾性水素化ポリマーとしては、例えばアクリルゴム、ニトリルゴム(NBR)、エチレン-プロピレンゴム(EPDM)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、NVCゴム(PVCと混合したニトリルNBRゴム)、エピクロロヒドリンゴム(CO及びECO)がある。

特に、燃料ラインの用途にはポリアミドが好ましい。燃料ホースの用途には、エピクロロヒドリンとニトリルゴム(NBR)が好ましい。

【0009】

燃料ラインの製造には、ポリアミドと成分I)、II)ならびにIII)を同時押し出し、次いで電離線で照射することが好ましい。燃料ホースの製造には、成分I)、II)及びIII)からなるチューブに水素化ゴムを押し出し、次いで電離線で照射するのが好ましい。本発明の幾つかの例示を以下に示すが、これは例示目的にすぎず、本発明の範囲自体を制限するものではない。

【0010】

【実施例】

実施例 1

1.1 「ポリマーA」の製造(E/CTFE/n-BuA 40/55/5モル%)

Hastelloy Cの450rpmで作動するじゃま板と攪拌機を備えたエナメルオートクレーブに、5.3Lの脱イオン水、1.7Lのメチルアルコール、20mlのメチルシクロペンタン、10gのn-ブチルアクリレート及び2kgのクロロトリフルオロエチレンを導入した。次いでオートクレーブを15の反応温度に加熱し、圧力が8.2絶対圧になるまでエチレンを供給した。次に、イソオクタン中のトリクロロアセチルペルオキシド(TCAP)溶液の形態で重合しているあいだ、ラジカル開始剤をオートクレーブに連続的に供給し、-17に維持して0.1g TCAP/mlに等しい力価とした。

さらに、20、40、60、80、100、120、140、160及び180gのエチレンの消費で、n-ブチルアクリレート10gを供給した。

重合のあいだ、200gの消費になるまでエチレンを反応器に連続的に供給して、圧を一定に維持した。全部で399mlの開始溶液を導入した。重合は、555分続いた。

オートクレーブから排出された生成物を、約16時間120で乾燥した。乾燥生成物の量は、1200gであった。得られた生成物は、「ポリマーA」と定義した。

ポリマーAの圧縮成形試験片を用いてASTM D1708法により得られた23での機械特性を表1、120での機械特性を表4に示す。

【0011】

1.2 「ポリマーA'」の製造：ポリマーA+TAIC 1重量%

ポリマーAは、1重量%のTAIC及び任意成分として0.45重量%量のMARK-260(登録商標)ならびに0.15重量%量のAclyn-316(登録商標)(いずれも、主に熱安定剤として用いられる)とともに加えた。

得られたポリマーは「ポリマーA'」と定義し、直径18mmで直径の25倍に等しい長さのHastelloy C-276の一軸ブラベンダー押し出し機中で最高240の温度でペレット化した。

ポリマーA'の圧縮成形試験片を用いてASTM D1708法により得られた23での機械特性を表1、120での機械特性を表4に示す。

1.3 「電離線処理」

ポリマーA'は40バルで8分240で圧縮成形し、厚み0.3mmの試験片とした。

ある試験片は、コバルト-60由来源で放射される1Mradの線、別の試験片は5Mradの線で処理する。

電離線処理した試験片のASTM D1708法により得られた23での機械特性は表1、120での機械特性は表4に示す。

【0012】

実施例 2 (比較)

2.1 「ポリマーB」の製造(E/CTFE 49/51モル%)

Hastelloy Cの450rpmで作動するじゃま板と攪拌機を備えたエナメルオートクレーブに、5.3Lの脱イオン水、1.7Lのメチルアルコール、52mlのメチルシクロペンタン及び2kgのクロロトリフルオロエチレンを導入した。次いでオートクレーブを15の反応温度に加熱し、圧力が12.6絶対圧になるまでエチレンを導入した。次に、イソオクタン中のトリクロロアセチルペルオキシド(TCAP)溶液の形態で重合しているあいだ、ラジカル開始剤をオートクレーブに連続的に供給し(40ml/h)、-17に維持して0.12g TCAP/mlに等しい力価とした。

重合のあいだ、200gの消費になるまでエチレンを反応器に連続的に供給して、圧を一定に

10

20

30

40

50

維持した。全部で200mlの開始溶液を導入した。

オートクレーブから排出された生成物を、約16時間120 で乾燥した。乾燥生成物の量は、1507gであった。得られた生成物は、「ポリマー-B」と定義した。

ポリマー-Bの圧縮成形試験片を用いてASTM D1708法により得られた23 での機械特性を表2、及び120 での機械特性を表5に示す。

【0013】

2.2 「ポリマー-B'」の製造：ポリマー-B+TAIC 1重量%

ポリマー-Bは、1重量%のTAIC及び任意成分として0.45重量%量のMARK-260(登録商標)ならびに0.15重量%量のAclyn-316(登録商標)(ともに熱安定剤として用いられる)とともに加えた。

得られたポリマーは「ポリマー-B'」と定義し、直径18mmで直径の25倍に等しい長さのHastelloy C-276の一軸ブラベンダー押し機中で最高270 の温度でペレット化した。

ポリマー-B'の圧縮成形試験片を用いてASTM D1708法により得られた23 での機械特性を表2、120 での機械特性を表5に示す。

2.3 「電離線処理」

ポリマー-B'は40バルで8分240 で圧縮成形し、厚み0.3mmの試験片とした。

ある試験片は、コバルト-60由来源で放射される1Mradの 線、別の試験片は5Mradの 線で処理する。

電離線処理した試験片のASTM D1708法により得られた23 での機械特性は表2、120 での機械特性は表5に示す。

【0014】

実施例3(比較)

3.1 「ポリマー-C」の製造 (E/CTFE 45/55モル%)

n-ブチルアクリレートモノマーを導入しない以外は、実施例1.1を繰り返した。得られた生成物は、「ポリマー-C」と定義した。

ポリマー-Cを圧縮成形した試験片を用いてASTM D1708法により得られた23 での機械特性を表3に示す。

3.2 「ポリマー-C'」の製造：ポリマー-C+TAIC 1重量%

ポリマー-Cを用いて実施例1.2の方法を繰り返した。得られた生成物は「ポリマー-C'」と定義した。

ポリマー-C'を圧縮成形した試験片を用いてASTM D1708法により得られた23 での機械特性を表3に示す。

3.3 「電離線処理」

ポリマー-C'を用いて実施例1.2の方法を繰り返した。

電離線で処理したポリマー-C'の試験片のASTM D1708法により得た23 での機械特性は、表3に示す。

表の比較により、本発明の硬化ポリマー組成物は、ECTFEコポリマーが架橋しないレベルの電離線で架橋できることが認められる。これは、破断点伸びに影響しない23 と120 での破断点応力の増加割合から見出される。

【0015】

【表1】

10

20

30

40

23℃での機械特性	ポリマーA	ポリマーA'	ポリマーA' (1MRAD 処理)	ポリマーA' (5MRAD 処理)
弾性率 (MPa)	1440	1441	1494	1486
降伏応力 (MPa)	34.8	36.9	38.7	37.7
破断点伸び (%)	246	255	224	197
破断点応力 (MPa)	43.0	45.0	48.3	48.8
破断点応力の変動 %	-	4.7	12.3	13.5

10

【0016】

【表2】

23℃での機械特性	ポリマーB	ポリマーB'	ポリマーB' (1MRAD 処理)	ポリマーB' (5MRAD 処理)
弾性率 (MPa)	1480	1488	1564	1567
降伏応力 (MPa)	32.2	34.0	34.9	34.9
破断点伸び (%)	241	302	266	272
破断点応力 (MPa)	55.4	57.7	54.6	55.6
破断点応力の変動 %	-	4.2	-1.4	0.4

20

【0017】

【表3】

23℃での機械特性	ポリマーC	ポリマーC'	ポリマーC' (1MRAD 処理)	ポリマーC' (5MRAD 処理)
弾性率 (MPa)	1238	1307	1336	1311
降伏応力 (MPa)	28.1	32.0	32.9	31.9
破断点伸び (%)	336	353	343	316
破断点応力 (MPa)	41.8	42.7	43.2	42.1
破断点応力の変動 %	-	2.1	3.3	0.7

30

【0018】

【表4】

120℃での機械特性	ポリマーA	ポリマーA'	ポリマーA' (1MRAD 処理)	ポリマーA' (5MRAD 処理)
弾性率 (MPa)	7	6	5	6.5
降伏応力 (MPa)	1.1	1.1	1.2	1.4
破断点伸び (%)	724	696	721	434
破断点応力 (MPa)	1.7	1.7	6.5	5.8
破断点応力の変動 %	-	0	282	240

40

【0019】

【表5】

120℃での機械特性	ポリマーB	ポリマーB'	ポリマーB' (1MRAD 処理)	ポリマーB' (5MRAD 処理)
弾性率 (MPa)	150	127	129	142
降伏応力 (MPa)	6.0	6.0	5.8	6.0
破断点伸び (%)	864	907	857	798
破断点応力 (MPa)	19.0	17.2	17.3	18.6
破断点応力の変動 %	-	-9.5	-8.9	-2.1

【0020】

【発明の効果】

本発明によれば、アクリルモノマーで改質されたテトラフルオロエチレン(TFE)及び/又はクロロトリフルオロエチレン(CTFE)とのエチレン(E)の熱加工性コポリマーと架橋剤からなり、電離線に付されることによってETFE及びECTFEコポリマーが架橋しない非常に低い放射レベルで架橋でき、かつ熱加工性コポリマーを分解せずに高温での機械特性が改善される架橋ポリマー組成物が得られる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 B	3/44	(2006.01)	H 0 1 B	3/44	B
			H 0 1 B	3/44	C
			H 0 1 B	3/44	D

審査官 和田 勇生

(56)参考文献 特開平 0 3 - 1 5 6 8 0 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 1 3 7 8 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 6 5 5 2 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 27/18
B32B 27/30
C08K 3/00
C08K 5/00
D07B 1/16
H01B 3/44
C08L 51/06