

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4346683号  
(P4346683)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月24日(2009.7.24)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 2 9 C</b> 47/02 (2006.01)	B 2 9 C 47/02
<b>C 0 8 K</b> 3/22 (2006.01)	C 0 8 K 3/22
<b>C 0 8 K</b> 3/28 (2006.01)	C 0 8 K 3/28
<b>C 0 8 L</b> 23/06 (2006.01)	C 0 8 L 23/06
<b>C 0 8 L</b> 27/18 (2006.01)	C 0 8 L 27/18

請求項の数 11 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-536517
(86) (22) 出願日	平成9年4月4日(1997.4.4)
(65) 公表番号	特表2000-508259(P2000-508259A)
(43) 公表日	平成12年7月4日(2000.7.4)
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/006016
(87) 国際公開番号	W01997/037828
(87) 国際公開日	平成9年10月16日(1997.10.16)
審査請求日	平成16年4月2日(2004.4.2)
(31) 優先権主張番号	08/632, 376
(32) 優先日	平成8年4月10日(1996.4.10)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー アメリカ合衆国 19898 デラウェア 州 ウィルミントン マーケット ストリ ート 1007
(74) 代理人	弁理士 谷 義一
(74) 代理人	弁理士 阿部 和夫
(74) 代理人	弁理士 加古 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高速押出し

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融熱可塑性ポリマーの非発泡性押出物を溶融押出しする工程を具える方法であって、前記溶融押出しが実行され、ここで、(i) 前記ポリマーが、そこに混合されたフォームセル核形成剤を有し、(ii) 前記押出物が層流条件下で前記ポリマーから形成され、前記溶融押出しが、前記核形成剤が存在しないときに前記押出物に表面粗さが最初に発現する剪断速度の少なくとも1.2倍の剪断速度で実行され、前記押出物には前記表面粗さがなく、前記核形成剤の量が、0.001から5重量%であって、前記表面粗さのない前記表面を提供するのに有効であることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記フォームセル核形成剤と前記層流の組合せが、前記核形成剤が存在しないときに前記押出物に表面粗さが最初に発現する剪断速度の少なくとも10倍の剪断速度で、前記溶融押出しを実行可能にするのに有効であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記核形成剤は、前記溶融押出しの間、熱的に安定であって押出し条件下で分解して泡の形成を引き起こすことがない、少なくとも1種の無機固体を含有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記無機固体が窒化ホウ素であることを特徴とする請求項3に記載の方法。

## 【請求項 5】

押出し条件下で分解して泡の形成を引き起こすことがない、熱的に安定な無機塩も存在することを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

有機核形成剤も存在することを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記無機固体が金属酸化物であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記核形成剤が有機物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記ポリマーが熱可塑性フルオロポリマーであり、および前記核形成剤が 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 5 重量%の窒化ホウ素であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

ポリプロピレンもしくは線状ポリエチレンと、0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 5 重量%の窒化ホウ素とを含有する組成物で作られたワイヤ絶縁材であって、前記組成物が、前記窒化ホウ素が存在しない状態で前記組成物に前記組成物に表面粗さが最初に発現する剪断速度の少なくとも 1 . 2 倍の剪断速度で押出しされ、前記ワイヤ絶縁材には表面粗さがいないことを特徴とするワイヤ絶縁材。

## 【請求項 11】

ポリプロピレンもしくは線状ポリエチレンと、0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 5 重量%の窒化ホウ素とを含有する組成物で作られたチューピングであって、前記組成物が、前記窒化ホウ素が存在しない状態で前記組成物に前記組成物に表面粗さが最初に発現する剪断速度の少なくとも 1 . 2 倍の剪断速度で押出しされ、前記チューピングには表面粗さがいないことを特徴とするチューピング。

## 【発明の詳細な説明】

発明の属する技術分野

本発明は、熱可塑性ポリマーの押出し速度を高めるための添加剤の使用に関する。

発明の背景

米国特許第 2 , 9 9 1 , 5 0 8 号には、熱可塑性ポリマーのフィルムコーティングやワイヤコーティングなど、平滑な表面を持つ製品の押出し成形が開示されている。押出し速度が臨界押出し速度に達するまで速くなると、押出物の表面は粗くなる。押出し速度がさらに速くなると、超剪断速度 (super shear rate) に達して押出物の表面が再度平滑になる。押出し速度がさらに速くなると、押出物の表面が再度粗くなってポリマーの最大押出し (剪断) 速度が示される。通常、臨界剪断速度をちょうど超えたあたりの表面粗さはシャークスキン状、即ちサテン状であり、触ってやっとわかる程度の非常に細かい紙やすりのきめに似た表面の粗さを持っている。粗さのシビアリティは、表面の粗さが、表面のむらとして明らかに視認され、これらが触って感じられるような点まで増加することがある。この表面粗さは通常、グロスメルトフラクチャーと呼ばれる。押出し速度が速くなり、超剪断速度を超えたところで生じる表面粗さがグロスメルトフラクチャーである。このため通常、ポリマーの剪断に限界を、従って最大押出し速度を作るのがグロスメルトフラクチャーである。ポリマーには、超剪断現象を示さないものがあり、即ち、押出物の表面が平滑な状態からシャークスキンに変容してグロスメルトフラクチャーとなるものもあれば、一方でポリマーは、平滑な表面からグロスメルトフラクチャーへと変容するものもある。数多くの適用例の中で、シャークスキン状のもののみ好ましくなく、この状態が生じる押出し速度が最大押出し速度になる。

米国特許第 3 , 1 2 5 , 5 4 7 号には、炭化水素ポリマーの押出しで、加工助剤としての特定のフルオロポリマーの使用が開示されている。本発明は、加工助剤として使用されるフルオロポリマーを改良し、フルオロポリマーとポリエチレングリコールおよび / または極性側鎖基補助剤など特定の添加剤とを組み合わせることによって達成された。一般に加工助剤は、押出し速度が速くなったときのシャークスキンの発生を延ばすのに有効である

10

20

30

40

50

が、グロスマルトフラクチャーが発生する押出し速度にはほとんど効果がない。シャークスキンであるとうと、また特にグロスマルトフラクチャーであるとうと、押出物の表面粗さによって制限される押出し速度であって熱可塑性ポリマーで達成される最大押出し速度に対し、さらに改良することが必要とされている。

#### 発明の概要

本発明によれば、フォームセル核形成剤を熱可塑性ポリマーに添加すると、押出物の表面が平滑状態から粗い状態に変化する前に最大押出し速度を高められる、非常に有効な加工助剤として作用することが発見された。フォームセル核形成剤は通常、ポリマー押出物のボイドの形状を核状にするために使用され、このため、押出し時の熔融樹脂中に発泡剤が存在することによって、小さなセルを含有する発泡押出物が形成される。発泡押出物は通常、少なくとも20%のボイド含有量を有する。米国特許第4,764,538号には、窒化ホウ素がフルオロポリマーを発泡させるのにえり抜きの核形成剤であること、ならびに特定量の無機塩を添加することによって、フォームの核生成が向上することが開示されている。

10

本発明の熔融押出し方法では、フォームセル核形成剤はポリマー中に存在するが、押出し時には発泡剤なしで存在するため、押し出されたポリマーは発泡していない。

従って本発明の方法は、押出物が普通は粗い表面になる剪断速度の少なくとも1.2倍の剪断速度で、非発泡性の熱可塑性ポリマーの押出物を熔融押出しする工程を具え、前記ポリマーは、押出物の表面を平滑にするためにそこに混合された、有効な量のフォームセル核形成剤を有する。

20

本発明の方法の一実施形態では、剪断速度は、押出物が通常グロスマルトフラクチャーを示す剪断速度の少なくとも1.2倍である。この実施形態では、押出物は平滑な表面であるか、またはその外観が許される用途ではシャークスキン状であってもよい。好ましくは、剪断速度は、押出物が普通はグロスマルトフラクチャーを示す速度の少なくとも1.5倍であり、その押出物は滑らかな表面になる。

押出物が表面粗さを示す剪断速度の基準は、フォームセル核形成剤が存在しないときに粗さが生じ始める剪断速度を意味すると理解される。

本発明の方法でもう1つ必要とされるのは、押出物を形成する際、即ち押出しダイから出る際に、熔融ポリマーが層流条件下にあるようにして、非発泡性の押出物を形成するための熱可塑性ポリマーの押出しが行われることである。押出しは、本発明の改善された押出し性を示すのに有効量のフォームセル核形成剤の存在と組み合わせた、層流条件下で実行した。

30

層流条件の重要性は、'508号特許の超押出し剪断速度の測定が、押出し性試験に使用される典型的な装置の実験室用レオメータを使用して、市販の押出し機の使用に先駆けて実行されたという事実から見られる。本発明の改善された押出し性は、フォームセル核形成剤を含有するフルオロポリマー組成物にレオメータを使用した場合は得られなかったが、同じ組成のポリマー押出物でワイヤコーティングするためのクロスヘッドを備えた、市販の押出し機を使用した場合に得られた。従って、核形成剤を含有するポリマーの剪断速度が、レオメータによる実験から最大剪断であるとの予測値を超えて速くなったのは、驚くべきことであった。装置の幾何形状によって、結果が改善されることが決定された。押出し機のクロスヘッドによって、押出物を形成する際に熔融樹脂が層流となった。レオメータは、比較的大きいダイの入口角度、即ち90度を有し、これによって、押出しの直前に熔融ポリマーに乱流を創出した。この乱流自体が、押出物に表れるグロスマルトフラクチャーであることが明らかになった。

40

本発明はまた、押出し性を持つ組成物としてのブレ押出し状態か、またはワイヤ絶縁体やジャACKET、チューブ、ロッド、フィルムなどの状態で、押出物としてのポスト押出しかいずれかの、新しい樹脂組成物を何種類か提供するものである。組成物の一実施形態では、熱可塑性ポリマーはフルオロポリマーであり、フォームセル核形成剤は窒化ホウ素である。米国特許第4,764,538号では、フルオロポリマー中のフォームセルを核状にするために使用される窒化ホウ素の量が、そのみ用いる場合は少なくとも0.5重量

50

%であり、押出し温度で熱的に安定な、25～1000ppmの無機塩と共に使用する場合は少なくとも0.05重量%であることが開示されている。工業的なフォーム形成工程では、使用される窒化ホウ素の量は約0.25重量%であり、使用される無機塩の量は約100ppmである。本発明の、この組成についての実施形態では、フルオロポリマーの押出しの性能を改良し、非発泡性の押出物を形成するのに有効な窒化ホウ素の量を0.02重量%未満とすることができる。

組成物の他の実施形態では、熱可塑性ポリマーはポリオレフィンであり、フォームセル核形成剤は、やはり0.02重量%未満の量で存在する窒化ホウ素であり、これによって押出しの性能を改良し、非発泡性の押出物を形成する。

#### 図面の説明

図は、非発泡性の押出物を形成する溶融ポリマーの層流を生じさせるため、設けられた押出しダイの断面の側面図を示す。

#### 本発明の詳細な説明

図では、溶融熱可塑性ポリマー10がそこを通過して押し出されるオリフィス8を終端とした、内部ダイ通路4を有する押出しダイ2を示す。溶融ポリマーは押出し機（図示せず）から供給されるが、溶融ポリマーは、その側面からダイに入る環状入口ポート11を通してダイ2に押し込まれる。ダイ2は不定の長さで示されているが、入口ポート11はオリフィス8からかなり離れている。ダイ2はダイ通路4まで入口と共に滑らかな移行部を形成するように内方へとテーパがつけられた、円錐形の内表面12を有している。ワイヤガイド16は円錐形の内表面12内に位置し、ワイヤ20が図示される方向に通る中央通路18と、円錐形の外表面22と、ダイ通路4の長さを延長してダイオリフィス8で終わり、表面22で滑らかな移行を形成する円筒形の延長部24とを有する。ダイオリフィス8、ダイ通路4、円錐形の内表面12、およびワイヤガイド16は同心状に位置し、軸6に関し対称である。円錐形の内表面12の夾角は、図中14で示され、ダイの入口角度とも呼ばれる。ワイヤガイド16の円錐形表面22の夾角は、図中28で示される。これらの角度はまとめて円錐角度と総称される。

溶融ポリマーはポート11を経てダイ2に入り、ダイオリフィス8に向かってワイヤガイド16の周りに強制的に入り込む。ワイヤガイドは溶融ポリマーのマンドレルとして機能し、押出物10を管状の形にする。ダイ通路4は、管状の形の外表面を形成し、円筒形の延長部24の外表面は、管状の形の内表面を形成する。ポリマーの押出し速度に比べてワイヤがより速い速度であると、ポリマーはダイオリフィス8から遠く離れた点でワイヤと接触するようになり、より薄い横断面に引き落とされ、電気絶縁材として機能するより薄いポリマーコーティング26がワイヤ表面に形成される。これは、溶融ドロ-ダウン押出し法であり、ポリマーの引落とし比（ダイオリフィス領域とポリマー絶縁材の横断面領域の比）は一般に少なくとも5：1であるが、本発明の方法は、引落としが行われない圧力押出しにも適用される。

図に示される実施形態では、溶融ポリマーの層流は、ダイ2の円錐形の内表面12とダイ通路4の間での移行である、溶融ポリマーがダイ入口に入る時間までに達成される。溶融ポリマーは、従って層状にダイ通路に沿って流れ、ダイオリフィス8から出て、本発明の改善された押出し性を得ることができる。即ち、熱可塑性ポリマーがフォームセル核形成剤を含有するときである。グロスメルトフラクチャーには、ダイ入口で溶融ポリマー内での乱流が伴い、非常に高い剪断応力領域を示している。本発明による溶融ポリマーの層流は、この領域に存在する低剪断応力によって発生する。溶融ポリマー内の乱流は、ダイ入口領域内の溶融樹脂の移動が見えるように、この領域内での押出し機の構造材料がガラスであるときに見ることができる。このような乱流は渦流の性質をおび、ダイ入口で押出し機を通して移動方向が逆転した溶融樹脂をも含む。押出し機と押出しダイは、通常は構造材料としてガラスで作られていないため、この乱流の存在を通常見ることはできない。しかし、押出しが粗い表面の押出物を製造するときに、乱流が存在すると推測される。同様に乱流の不在、即ち層流の存在が、押出物の平滑な表面から推測される。この層流は、押出物の中央をより速い速度でダイの中およびダイを通過して移動する溶融樹脂の形となって

10

20

30

40

50

現れ、樹脂がダイ通路に沿って移動する。即ち溶融樹脂はダイ通路の壁に付着する傾向にある。層流は「プラグ流れ (plug flow)」の形をとって現れることもあり、溶融樹脂がダイ通路の壁に付着するのではなくむしろその壁に沿ってすべり、このため樹脂はダイ通路に沿ってプラグのように移動する。

ダイ入口に入る溶融ポリマー内の層流は、同軸状に内部がぴったり合った円錐形の表面 1 2 および 2 2 の実質的な一致、即ち、ダイの入口角度 1 4 と、ワイヤガイドの円錐形の表面 2 2 の夾角 2 8 との実質的な一致によって達成される。円錐形の表面 2 2 の夾角またはマンドレルは、ダイ入口角度から 2 0 度以内であることが好ましく、より好ましくは、そこから 1 0 度以内である。図に示す実施形態では、ダイ入口角度は約 6 0 度である。ダイ入口角度は 3 0 ~ 7 0 度が好ましく、円錐角度 (円錐形の表面 2 2 の夾角とダイ入口角度) は実質上同じであり、実質上互いに平行な円錐形の表面 1 2 および 2 2 を有していることが最も好ましく、それによって円錐形の表面間の環が溶融ポリマー用経路に沿った均一な幅のものとなる。円錐形の表面がこのように一致する結果、ポート 1 1 を経てダイに入る溶融ポリマーはマンドレルをおおい、さらに表面 1 2 および 2 2 によって画定され円錐状に収束する環状経路に沿って流れる。これによって溶融ポリマーは、本質的に乱流を伴わずにダイ入口に入り、非発泡性の押出し可能な表面粗さを生じさせることなくダイオリフィスを通して押出しが行われる。

層流の存在が、溶融ポリマーの流れをダイ入口内で流線型にする装置の幾何形状によって確立される一方、層流の達成は、表面粗さを得ることのない押出しの結果によって判定される。即ち熱可塑性ポリマー内の核形成剤によって表面粗さを得ることなく、押出物の表面粗さが普通なら発生するような押出し速度の最大値を超えてその速度が速くすることができる。

平滑な表面の押出物を達成するためにポリマーの層流が重要であると同時に、フォームセル核形成剤が有効な量存在することも重要である。これは、溶融ポリマーがダイ通路に入るときの押出しダイでの溶融ポリマーの層流と、層流のみ存在する場合、平滑な表面の押出物が達成される最大剪断速度を超えて、平滑な表面の非発泡性押出物に対する剪断速度を速めることのできるフォームセル核形成剤の存在との組合せである。

図に示す押出しダイ 2 はワイヤコーティングに用いられ、さらにこのダイ 2 は、ワイヤコーティング押出し機 (図示せず) のアウトレット端に配置されるクロスヘッド内に位置している。ここで溶融ポリマーは、押出し機からポート 1 1 を経て、押出し機を出るこの溶融ポリマーの経路に対して直角に配置されたダイに出る。このためワイヤは図に示すように、ポリマーが最終的に接触するダイを通り抜ける。ワイヤは省略することが可能であり、また押出物は管状の形であってもよい。

ワイヤガイド 1 6 が全部省略され、そこではダイ 2 が、クロスヘッドを配置する場合のように垂直に配置されるかわりに押出し機の長手方向の軸に沿って整列配置される場合、溶融ポリマーはダイ通路 4 に入るときに乱流を生じ、改良された押出し性能は得られない。このような押出し機 / ダイの配置では、上述のレオメータに類似して動作する。しかしながら本発明は、このような装置に改善された押出し性能を与えるフォームセル核形成剤の発見を含み、即ちこれらの核形成剤の有効性とは、例えばダイの配置と幾何形状のより広い範囲が、改善された結果を得るために必要な層流をつくるのに用いられることである。層流状態の達成は、通常ダイ通路 4 の上流で確立され、さもなければダイ通路の長さは過度に長くなるであろう。上述のように層流状態は、ダイ入口にポリマーを送るための溶融ポリマー用の経路を設けることによって得られる。押出し装置の幾何形状によって達成された層流状態と、フォームセル核形成剤の有効量の存在との組合せは、例えば剪断速度では、表面粗さが普通なら生じる最大剪断速度よりも少なくとも 2 倍大きくなって速くなるが、押出物に表面粗さが生じないことが好ましく、この効果がグロスメルトフラクチャーの発生に関して達成されることがより好ましい。本発明の操作によれば、少なくとも 1 0 倍の剪断の増加が可能である。

図に示す押出しダイでは、溶融ポリマーを強制的にオリフィスに通す方向が一方向である。オリフィスが円形である必要はないが、その他の環状の形にすることができる。本発明

10

20

30

40

50

の押出し法は、溶融ポリマーを強制的にオリフィスに通す他の装置、例えば射出成形、ブロー成形、シートを含むフィルムの押出しなどの操作にも適用できる。当業者は、溶融ポリマーが押出しオリフィスから出るときにその形状に関係なく、様々な装置の可能性を、溶融ポリマーの層流を生成するために適合させることができるであろう。

非発泡性の押出物の表面は、ワイヤコーティングの場合でさえも、外側と同様に内側も平滑である必要はなく、このためワイヤに得られた絶縁体は、ワイヤと密接に接触した状態になっている。一般に、外表面が平滑である場合は内表面も平滑であり、このため、平滑度は通常、押出物の外表面の円滑さをモニターするのが必要なだけである。しかしながら装置を初期設定する際、外表面が平滑な切断速度下で、内表面の平滑度の確認をする検査が望ましい。

10

窒化ホウ素は好ましいフォームセル核形成剤であり、その理由は、例えばフルオロポリマーとポリオレフィンの双方など、熱可塑性ポリマーの広範囲にわたって適用性があるから、また、押出物の表面が普通なら粗くなる速度を超えて、押出し性（押出し速度）に最も顕著な改善を加えることができるらしいからである。窒化ホウ素を使用することは、特に切断速度、従って生産速度を速めることができ、押出物の表面が普通なら粗くなる切断速度よりも少なくとも10倍速い速度で、平滑な表面の非発泡性押出物を生成する場合に有効である。非発泡性の押出物を得るため、改善された押出し性能を付与するのに有効な窒化ホウ素の好ましい量は、0.001~0.015重量%ほどに少量であり、より好ましくは0.005~0.01重量%である。これらの量の窒化ホウ素を含有する熱可塑性ポリマーは、好ましいポリマーであるフルオロポリマーおよびポリオレフィンを用いた本発明のその他の実施形態である。定常状態の押出しで低量のBNを含有する熱可塑性ポリマーの前に、高濃度BN含有量を有する同一のポリマーのショートランによって、押出し機を調整すると有利である。

20

熱的に安定な無機塩も、窒化ホウ素と組み合わせて使用することができる。一般に、使用される無機塩の量は0.001~0.05重量%であり、好ましくは0.002~0.04重量%である。無機塩の例としては、四ホウ酸カルシウム、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウム、炭酸カルシウム、および四ホウ酸亜鉛が含まれる。

本発明では他の多数のフォームセル核形成剤についても、非発泡性の押出物に表面粗さを生じさせることなく、押出し切断速度が速くなるように操作可能であることを見いだした。少なくとも1種のフォームセル核形成剤が用いられ、またしばしば複数のフォームセル核形成剤の組合せが用いられる。このようなフォームセル核形成剤は、有機物または無機物であってもよく、押出し条件下で全ては熱的に安定である。即ちこれらは、分解して泡の形成を引き起こすことはない。これらフォームセル核形成剤は、以下に述べるように、特定のフォームセル核形成剤が少なくとも部分的に溶融ポリマーに溶解（消失）すること以外は、押出し条件下では固体でもある。

30

有機フォームセル核形成剤の例は、しばしばPTFEマイクロパウダと呼ばれる低分子量ポリテトラフルオロエチレンを含み、ここで低分子量は、372で $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$  Pa·sを示す溶融粘度によって特徴付けられる。この核形成剤は、フルオロポリマーと比較すると、ポリオレフィン中でより有効である。

その他の核形成剤の例は、米国特許第5,023,279号に開示されるフッ素化したスルホン酸/塩とフッ素化したホスホン酸/塩を含み、例えば化学式が $F(CF_2)_nCH_2CH_2SO_3H$ のTelomer Bスルホン酸などである。ここでnは6~12の整数であり、特定のTelomer（登録商標）Bは、整数「n」の支配的な値によって明らかにされ、例えばBaS-10は、存在する支配的な炭素鎖の長さとしてn=10のスルホン酸のバリウム塩である。その他の塩には、BaS-8、ZrS-10、CrS-10、FeS-10、CeS-10、およびCaS-10が含まれる。低溶融熱可塑性ポリマーとしては、例えばポリオレフィンやこれら長鎖のスルホン酸もしくはホスホン酸の炭化水素塩が用いられ、例えばBaS-3HやKS-1(H)など、即ちそれぞれプロパンスルホン酸バリウムとメタンスルホン酸カリウムである。Fluororad（登録商標）FC-95として入手可能な、8個の炭素がパーフルオロ化されたスルホン酸も使用することができる。これらの酸

40

50

および塩は、少なくとも部分的に溶融フルオロポリマーに溶解すると考えられている。無機フォームセル核形成剤の例は、上述の窒化ホウ素、四ホウ酸カルシウム、滑石、および  $MgO$  や  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  などの金属酸化物を含む。使用されるフォームセル核形成剤の量は、使用される特定の核形成剤、ホストポリマーによって変化する。また、グロスメルトフラクチャーなど表面粗さが生じる前に得られる最大剪断速度を超えた、所望の剪断（生産）速度の増加は、核形成剤が存在しない場合の押出物の表面で明らかである。一般に、 $0.001 \sim 5$  重量%のフォーム核形成剤が使用される。熱的に安定な無機塩と共に、およびその無機塩なしの窒化ホウ素が上述よりも非常に少ない量だけ使用されること以外は、線状ポリエチレンは核形成剤を約  $0.05 \sim 0.75$  重量%のみ必要とすると思われる。同様のことがフルオロポリマーにとっても真実である。ここに開示される全ての%は重量パーセントであり、ポリマーに核形成剤を加えた総重量に基づく。フォームセル核形成剤は、複数種の無機剤の組合せ、または複数種の有機剤の組合せ、または無機フォームセル核形成剤と有機フォームセル核形成剤の組合せが可能である。

フルオロポリマーの場合、核形成剤の量は一般に  $0.001 \sim 0.5$  重量%になる。少なくとも押出しの直前で溶融ポリマー中の核形成剤を均一な分布にするという目標のため、核形成剤を押出し機内のポリマーに添加し、またはさらに押出し前に乾燥混合することができる。核形成剤を希釈せずにポリマーに添加することができ、または核形成剤はポリマー（樹脂）中で核形成剤の濃縮物の形であってもよい。ここでポリマーは、高剪断速度で最終的に押し出されるポリマーと同一かまたは相溶性を有するもの、即ちホスト・ポリマーである。

溶融ポリマーに溶解しないこのような薬剤の場合、核形成剤の粒子サイズは  $0.5 \sim 20$  マイクロメータの範囲内であることが好ましい。粒子サイズが小さくなるほど、ポリマー中の核形成剤の所定含有量で、核形成剤がより効果的に剪断速度を高めることができる。本発明により利益が得られる熱可塑性ポリマーの例は、例えばアイソタクチックポリプロピレンなどのポリプロピレンや、高密度ポリエチレン（HDPE）などの線状ポリオレフィン、例えば比重  $0.89 \sim 0.92$  の線状低密度ポリエチレン（LLDPE）などのポリオレフィンを含む。ダウ・ケミカル社の INSITE（登録商標）触媒技術によって生成される比較的新しい線状低密度ポリエチレンと、エクソン・ケミカル社から入手可能な EXACT（登録商標）ポリエチレンも、本発明により利益を受けることができ、これらの樹脂は一般的に（mLLDPE）と呼ばれている。これらの線状低密度ポリエチレンは、少ない割合の高級アルファモノオレフィンと、エチレンとの共重合体であり、高級アルファオレフィンは、例えば炭素原子  $4 \sim 8$  を含有し、典型的にはブテンまたはオクテンである。これらの熱可塑性ポリマーのいずれも、単独ポリマーまたはポリマーのブレンドである。従って、EXACT（登録商標）ポリエチレンは、しばしば異なる分子量のポリエチレンのブレンドである。

フルオロポリマーの例は、テトラフルオロエチレンと、1つまたは複数のフッ素化されたモノマーとの溶融加工性共重合体を含み、フッ素化されたモノマーとしては、例えばヘキサフルオロプロピレンなど炭素原子  $1 \sim 8$  を含有するフルオロオレフィンや、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）など炭素原子  $3 \sim 10$  を含有するフルオロ（ビニルエーテル）があり、ここでアルキル基は炭素原子  $3 \sim 8$  を含有する。このような特定のモノマーは、パーフルオロ（エチルもしくはプロピルビニルエーテル）を含む。フルオロポリマーはパーフルオロ化され、 $372$  で溶融粘度が  $0.5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6 Pa \cdot s$  であることが好ましい。これらのフルオロポリマーはパーフルオロ化されるが、パーフルオロ化されたよりも少ない量が使用される。例えば、フルオロポリマーのフッ素含有量は少なくとも  $35$  重量%であることが好ましい。パーフルオロ化されておらずかつ使用されるこのようなポリマーの例は、テトラフルオロエチレン/エチレンとクロロトリフルオロエチレン/エチレン共重合体を含む。

ポリオレフィンからフルオロポリマーにいたる熱可塑性ポリマーの多様性のため、本発明にはその他多数の熱可塑性ポリマーを利用できることが明らかである。このような全ての熱可塑性ポリマーは、溶融押出しが可能な溶融粘度を有する。

本発明の押出し法では、押出物から得られるワイヤ絶縁材やチュービング、フィルム、およびロッドなど、非発泡性の押出物と非発泡性の製品を製造する。本発明の方法で非発泡性ポリマーを押出しすることによって、押出物もまたその製品も発泡していないという結果が得られた。押出物および押出物から得られる製品には、ポリマーを供給する際に押出し機に入った空気または他の気体によって得られた小さいパーセンテージの空隙が存在する場合があるが、それにもかかわらずこのような製品は、わずかに5%の空隙を含有し、例えば3%未満など少量の空隙であることが好ましい。この場合は、発泡性の押出物または発泡性の製品とはみなされない。

非発泡性押出物に表面粗さを生じさせることなく切断速度を改善することが、実施例に示されている。

10

#### 実施例

平滑な押出物が生成される切断速度を決定する装置は、レオメータと押出し装置の双方を含む。Teflon（登録商標）FEPフルオロポリマー樹脂とポリオレフィン樹脂の双方を、これら2組の装置を使用して試験した。

レオメータは、90度のダイ入口角度を有する標準的な実験室用レオメータ装置であった。

押出し装置は、長さとの比が31/1である31.725mm Entwistle押出し機を含み、クロスヘッド押出しダイを備えていた。押出しスクリューは、Teflon FEP（登録商標）フルオロポリマー樹脂に対し標準的な設計であった。クロスヘッドは、Nokia-Maillef 4/6またはB&H 75であった。Nokia-Mailleferクロスヘッドはダイに円錐角度（図中14および28）を含み、チップ（「チップ」は、図中のワイヤガイド16などのワイヤガイドである）は、60度に等しかった。B&HクロスヘッドはNokia-Mailleferクロスヘッドよりも大きく、このチップの円錐夾角は約14度、ダイ入口・角度は約17度であった。ダイオリフィス/ダイ・チップは以下の直径を有していた。

20

	Nokia Maillefer 4/6	B & H 75
--	---------------------	----------

ダイの内径	2.99 mm	3.10 mm
-------	---------	---------

チップの外径*	1.92 mm	1.92 mm
---------	---------	---------

\*図の円筒形の延長部24に対応するチップの部分。

30

レオロジー試験を行うためのポリオレフィンフィルムの製造に、Brabender押出し機も使用した。表Iではこの押出し装置、即ちEntwistle装置をまとめ、また使用した温度分布も含めてある。



表 I

## 押出し試験条件

押出機の直径 (mm)	Entwistle	Brabender	
直径 (mm)	37.73mm	37.73mm	
L/D	31/1	25/1	
スクリー設計	Std. FEP スクリュー	Barr スクリュー	
クロスヘッド/フィルムダイ	Maillefer 4/6	フィルムヘッド *	
	クロスヘッド	(6.34 mm 入口開口 )	10
ダイの詳細			
ダイ	2.99mm	フィルム = 25.4mm	
チップ	1.52mm	幅、 0.508mm 厚さ	
温度	Teflon (登録商標) FEP °C	ポリオレフィン °C	
後部バレル	371	163	150
中央後部バレル	371	163	180
中央	371	163	200
中央前部	371	163	バレル上に区画なし
前部	371	163	204
アダプタ	371	163	-----
ヘッド	371	163	204
ダイ	371	163	204
熔融	374-380	164-169	150-204
スクリー 速度	5 to 100 RPM イン		5 to 100 RPM イン
	5 to 10 RPM ステップ		5 to 10 RPM ステップ
クロスヘッドでの熔融圧力	スクリー速度によって 34.4Paまで変化する 最大	スクリー速度によって 34.4Paまで変化する 最大	30

\*ダイはよく知られる「コート・ハンガ」形状であり、ダイを通りその幅（フィルム幅）を横切って、熔融ポリマーの流線流を形成する。

比較実施例 1 :

Teflon (登録商標) FEPフルオロポリマーのグレード TE 3 1 0 0 および TE 4 1 0 0 をバージン樹脂とし、かつ窒化ホウ素 0.25% と四ホウ酸カルシウム (CTB) 0.011 重量% を TE 3 1 0 0 に含有させ、実験室用レオメータで試験を行って表 I I および I I A に示す結果が得られた。別個の 2 つの検討結果が列挙されており、1 つは剪断速度が 10 ~ 7000 逆数秒 (表 I I) であり、他の 1 つは 10 ~ 2000 逆数秒 (表 I I A) である。

要約すると、バージン樹脂と窒化ホウ素が添加された TE 3 1 0 0 樹脂とでは、レオメータ試験でほとんど同一の特性がみられる。窒化ホウ素と CTB が存在することによって、非発泡性ピーディング押出物の表面の特徴には本質的な相違はないことを示している。

表 I I

Teflon (登録商標) F E P フルオロポリマー樹脂のレオメータ試験 350℃

せん断速度 (Sec <sup>-1</sup> )	レオメータビディングの表面の特徴			
	TE4100 <sup>2</sup>	TE3100	TE3100	
	パーシツ樹脂	パーシツ樹脂	0.25% BN SHP325 <sup>4</sup> 型 110 ppm CTB	10
10	滑らか	滑らか	滑らか	
30	滑らか	滑らか	シャークスキンへの変化	
100	シャークスキン	シャークスキン	ダイ・ランドに関する シャークスキン・ フラクチャー がここで開始する。 シャークスキン	
300	“	“	“	
1000	滑らか <sup>3</sup>	報告なし	“	
2000	グロスマルトフラクチャー	グロスマルトフラクチャー	グロスマルトフラクチャー	
4000	“	“	“	
7000	“	“	“	20

<sup>1</sup>環状オリフィスを通ずる剪断速度は、ダイとチップ表面の間隙距離 (H) と、中心点での間隙の円周 ( $\pi D$ 、平均直径) とから、次の方程式により計算される。分子は  $6q$ 、ただし  $q$  = 溶融 F E P 樹脂の体積流量、分母は  $H^2 \times \pi D$  である。

<sup>2</sup>参考文献 Rosenbaum、Hatzikiriakos および Stewart 著「Flow Implications in the Processing of Tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene Copolymers」、Interpolymer Processing X、Hanser Publishers 出版、ミュンヘン (1995年)

<sup>3</sup>米国特許第 2, 991, 508 号による超剪断

<sup>4</sup>Carborundum Company から入手可能

表 I I A

それぞれ 0.025% SHP 325 型 BN および 110 ppm CTB を含有する、  
 Teflon (登録商標) FEP TE-4100、  
 TE-3100 フルオロポリマー樹脂  
 350℃での実験室用レオメータ試験

せん断速度(sec <sup>-1</sup> )	押出し物の平滑度	
	TE-4100	TE-3100
10	滑らか	滑らか
30	滑らか	粗く変化した
100	シャークスキン	シャークスキン
300	スティック・スリップ*	シャークスキン
1000	半滑らか	シャークスキン
2000	グロスマルトフラクチャー	グロスマルトフラクチャー

\* 滑らかさとグロスマルトフラクチャーが交互になること

比較実施例 2 :

上述で特徴付けられた TE 3100 を、表 I に列挙された条件を用い、Nokia-Maillefer クロスヘッドを備えた Entwistle 押出し機で評価した。ビーディングの代わりに、押出物は非発泡性の押出しチューブの形状をとった。フォームセル核形成剤は存在しなかった。これらのデータを表 I I I に列挙する。

Nokia-Maillefer クロスヘッドを使用することによって、まさしく溶融ポリマーの流線流が得られる。これによってシャークスキンのメルトフラクチャーの点が、レオメータを用いたビーディング試験での 100 逆数秒未満から、押出し時、メルトフラクチャーがバージン(核形成剤なし)樹脂に覆われたチュービングの内径表面に入り込む前の、約 300 逆数秒にまで延期される。

表 I I I

T E 3 1 0 0 (バージン) 熔融流速 1 7 . 3

Maillefer 2 . 9 9 mmダイおよび 1 . 5 2 mmチップ

Entwistle 押出し機での標準的な F E P スクリュー

RPM	熔融温度 °C	出力 g / 分	計算された せん断速度 sec <sup>-1</sup>	押出物の 平滑度 ID & OD	10
0.9	371	5	100	滑らか ID & OD	
1.8	372	8	150	滑らか ID & OD	
3.5	373	17	320	滑らか OD	
				シャークスキン ID	
7.0	373	34	620	滑らか OD	
				シャークスキン ID	
15.0	374	75	1320	シャークスキン	
30.0	374	155	2720	シャークスキン	
40.0	376	208	3650	シャークスキン	
50.0	377	251	4300	グロスマルトフラクチャー	
60.0	378	304	5200	グロスマルトフラクチャー	
65.0	379	320	5600	グロスマルトフラクチャー	20

以下の実施例では、押し出されるポリマー中にフォームセル核形成剤を存在させた熔融押し出しで、完全に異なる性能が得られることが示される。

実施例 1 :

T E 3 1 0 0 樹脂が 0 . 2 5 重量%の窒化ホウ素と 0 . 0 1 1 重量%の C T B を含有する他は、比較実施例 2 を繰り返した。1 0 0 逆数秒という低剪断速度から 4 5 0 0 逆数秒を超える速度までは、押し出しチューブの両方の表面は滑らか(シャークスキンまたはグロスマルトフラクチャーではない)であった。これらのデータを表 I V に示す。表面平滑度は、シャークスキン・フラクチャーが生じるレオロジー範囲からグロスマルトフラクチャーの範囲まで包含する。本実施例の剪断速度は、比較実施例 2 で表面粗さの発生が最も速い速度の少なくとも 1 0 倍であった。

表 I V

0 . 2 5 % B N 、 S H P 3 2 5 型と、1 1 0 p p m C T B を含む T E 3 1 0 0

Entwistle 押出し機での標準的な F E P スクリューの

Maillefer 2 . 9 9 mmダイと 1 . 5 2 チップ

RPM	熔融温度 °C	出力 g / 分	計算された せん断速度 sec <sup>-1</sup>	押出物の 平滑度 ID & OD	40
0.9	373	5	100	滑らか	
1.8	373	8	150	滑らか	
3.5	373	17	400	滑らか	
7.0	374	35	700	滑らか	
15.0	374	76	1300	滑らか	
30.0	374	158	2700	滑らか	
40.0	375	201	3500	滑らか	
50.0	376	244	4200	滑らか	
60.0	377	263	4500	滑らか	

後続の実施例では、樹脂サンプル(表 V のデータ)の押し出し試験を同様の方法で行った。

50

これらのいくつかの実施例中、回転速度が5～70スクリー RPMの全データを示す代わりに、押出物が滑らかな状態からフラクチャ状態に移行する点が表されている。

実施例2：

表Vのデータは、様々なフォームセル核形成剤によって、表面粗さの生じる前に非発泡性の管状押出物の平滑度を切断速度の異なる水準にまで高めることを示す。3300ppm(0.33重量%)BaS-10で形成された押出物の内径(表面)に現れる表面粗さを、BaS-10の濃度を5000ppmに増加させることによって除去した。

押出し速度を最もよく引き延ばすことのできる添加剤は、0.25%の窒化ホウ素と330ppmのCTBであった。特に、最良の窒化ホウ素は、PSSP150型であり、またHCV型でもある。3種の倍率での実験は、PSSP150またはHCV窒化ホウ素を含有する押出物の表面が、著しく滑らかかつ欠陥がないものであることを示す。これまでで最大の平滑表面の特性は、HCV型BNを含有するTE4100について、切断速度値が6000逆数秒のものである。これは、バージンTE4100の試験をするレオメータおよび押出し機に示されている、ランドフラクチャ(シャークスキン)とダイ入口フラクチャの開始(グロスマルトフラクチャー)をはるかに超えている。

別個の4つの試験押出しについて、400ppmのCTBを含有するTE4100の同一および異なるマスタ・バッチの評価の中で、いくつかの変化性が示されている。同様の変化が、400ppmのホウ酸亜鉛を含むTE4100の押出し試験に示されていた。CTBは、BN/CTBのように副次的な組成物である場合に、より均一な特性で機能するようである。

10

20

表V

レオロジーおよびチュービング表面平滑度へのフォームセル核形成剤の影響  
Maillefer 4 / 6 クロスヘッドを用いた Enwistle 押出し機での押出し試験であり、  
メルトドローを伴わない溶融押出し温度は 383℃

チュービングの ID または OD 表面が滑らか\* な、  
最大せん断速度  $\text{sec}^{-1}$ 。加えて、表面平  
滑度は E から A まで評価される。  
評価 A\*\*\* は、肉眼、および 25 倍、500  
倍、1000 倍の走査型電子写真による優  
れた表面平滑度を示す。

		外径	内径	
TE4100	3300ppm BaS-10	3000B	300A	
TE4100	5000 ppm BaS-10	5000B	>6500B	
"	400 ppm MgO	3700B	>6500B	
"	0.25% 滑石 + 110 ppm CTB	6500B	>6500B	
"	1.25% PTFE 110	3000B	2700B	
"	0.5% PTFE 1100	1000B	3000B	20
"	0.5% PTFE 1100	1000B	900B	
"	800 ppm CTB	1000B	800B	
"	400 ppm CTB	4000B	>6500B	
"	400 ppm CTB	500B	600B	
"	400 ppm CTB	0-500B 4500-5000B*	4000B	
"	800 ppm BaS-10 および 100 ppm CTB	4000B	4000B	
"	2500 ppm BaS-10 および 100 ppm	>6000B	>6000B	
"	0.25% BN (3030) + 110ppm CTB	>6000	>6000	
"	0.25% BN (SHP325) 110ppm CTB	>5500B	>5500B	
"	0.25% BN (HCV) 110 ppm CTB	>6000A+	>6000A+	
"	0.25% BN (HCV) 330ppm CTB	>6000A+++	>6000A+++	
"	0.25% BN (PSSP150) 330ppm CTB	>3750A+++	>3750A+++	
"	0.25% BN (PSSP151) 330ppm CTB	>3750A	>3750A	30
"	0.25% BN (PHPP325) 330ppm CTB	>3750A	>3750A	
"	0.03% BN (PSSP325) 30ppm CTB	>3750A	>3750A	
"	0.03% BN (PSSP151) 30ppm CTB	0 to 350A, 3500 to 5086A*	0 to 350A, 3500 to 5086A	

\* 剪断速度範囲は、平滑な表面の押出し生成物を示す。

注1 HCV は Advanced Ceramics Corp より入手可能、BN の PSSP 150、  
151、325、および 3030 グレードは Carborundum Company より入手可能  
である。

注2 表面平滑度剪断速度のギャップ（例えば 400 ppm CTB が用いられた  
ときに  $500 \text{ sec}^{-1}$  と  $4500 \text{ sec}^{-1}$ ）は、表面粗さがそのギャップ内の剪  
断速度に存在することを示している。

注3 平滑表面に対する E から A までの評価システムは、後述の実施例に用いら  
れる。

フォームの核生成効率と押出しレオロジーの改良特性の比較

フォームの核生成剤としての窒化ホウ素の効率と、非発泡性の押出し可能性に対するレオ  
ロジー改良剤としての窒化ホウ素の効率を、表 VI で比較する。

表 V I Teflon FEPフルオロポリマー樹脂でのフォームの核生成剤と レオロジー 改良剤の比較				
フォームARG-62 核 平均直径 フォームセル		(20フィート/分) %空隙(およ びセル/cc)	フォームセル核形 成剤として の評価	レオロジー改良 剤としての 評価
(非発泡性 の表 V)		(フォームセル計数) 押出物		
0.5% BN,	SHP 325 型 12ミル	56% (32,000 セル/cc)	良好	良好
0.5% BN,	HCV 型 30ミル	59% (25セル/cc)	劣る	優れている (6,000 A)

10

この表は、発泡性押出物 (SHP 325 型) の形成には良好な核形成剤が、非発泡性押出物の押出し特性の改良にはあまり有効ではなく、この点に関してはSHP 325 型よりもHCV 型BNのほうがより効果的であることを示している。SHP 325 型はより大きい粒子サイズであるが、BNのHCVおよびPSSP 150 型は、非常に小さい粒子サイズ、即ち5マイクロメートル未満であり、通常は2～5マイクロメートルの粒子サイズによって特徴付けられた。

加えて米国特許第4,764,538号では、窒化ホウ素(SHP 325 型)を用いた最良のフォーム形成効率が、90～190 ppmのCTBを添加した場合に生じることが示されている。このレオロジー効果では最良の実行者が窒化ホウ素(PSSP 150 およびHCV 型)であることを示すが、CTBレベルは330 ppm近傍とされる。

20

実施例3:

試験は、窒化ホウ素が0.025%(250 ppm)のレベルにまで減少されることを示し、良好な表面平滑度のレオロジー特性が維持される。これらのデータを表VIIに示す。この試験手順では、Nokia-Mailleferクロスヘッドを使用するEntwistle押出し機のスクリュウ速度の全スパンについて、他の実施例のようにして検討した。表のデータは、チューブ押出物が滑らかで、メルトフラクチャーがもとに戻る点を示す。

窒化ホウ素の濃度が非常に低い値の場合、メルトフラクチャーが再度発生する区間の剪断速度中央点は、低濃度の窒化ホウ素によりさらに低い値になる傾向がある。例えば0.0125%BNでは、メルトフラクチャー区間の中央点が3700 逆数秒であり、区間幅は500 逆数秒である。0.005%では、この中央点は徐々に下がって1400 逆数秒となり、区間幅は400 逆数秒である。

30

表 V I I

Teflon (登録商標) T E 3 1 0 0 F E P フルオロポリマー樹脂  
窒化ホウ素／C T B 濃度の、管状押出物の表面平滑度に対する影響

S H P 3 2 5 型 B N - 溶融押出し温度 3 8 3 °C

表面平滑度を得る最大せん断速度  $\text{sec}^{-1}$

バージョン TE3100			OD	ID	
			500A	300A	
"	+	0.25% (2,500ppm) BN (SHP325) + 110 ppm CTB	>5500A	>5500A	10
"	+	0.125% (1200ppm) BN (SHP325) + 55 ppm CTB	>5500A	>5500A	
"	+	0.06% (600ppm) BN (SHP325) + 27 ppm CTB	>5500A	>5500A	
"	+	0.025% (250ppm) BN (SHP325) + 11ppm CTB	>5500A	>5500A	
	+	0.0125% (125ppm) BN (SHP325) + 5 ppm CTB	0 to 3500A 4000 to 5500A*	0 to 3500A 4000 to 5500A	20
	+	0.0083% (83 ppm) BN (SHP325) + 3 ppm CTB	0 to 2500A 2800 to > 5500A	0 to 2500A 2800 to > 5500A	
	+	0.0050% (50ppm) BN (SHP325) + 2 ppm CTB	0 to 1200A 1600 > 5500A	0 to 1200A 1600 > 5500A	

\*表面に滑らかさが生じる剪断速度間のギャップは、表面粗さによって特徴付けられた。例えば、0.0125重量% BN および 5 ppm CTB を含有する組成物に対し、剪断速度範囲は 3 5 0 0 ~ 4 0 0 0  $\text{sec}^{-1}$  であった。

実施例 4 :

T E 3 1 0 0 および T E 4 1 0 0 よりも高い溶融粘度の樹脂である Teflon (登録商標) F E P フルオロポリマーのグレード 1 0 0 について、Nokia-Maillefer 4 / 6 クロスヘッドおよび B & H 7 5 クロスヘッドを使用する Entwistle 押出し機を用いた場合のレオロジー特性をチェックした。得られた樹脂を比較すると、Maillefer ヘッドでの溶融圧力または剪断応力は、約 3 5 % 少なかった。

前述の実施例で述べられている樹脂に対してより高い分子量の F E P 1 0 0 を使用すると、滑らかな表面の非発泡性チューピングに対する最大剪断速度限界が極めて低い値で発生する。押出物の表面の滑らかさは、より高い剪断速度で溶融温度を 3 8 3 より高くすることにより得られた。

試験を進めて十分に樹脂をレットダウンさせ、メルトフラクチャーがさらにより高い剪断速度、即ち最終的なレベルが 2 9 0 0 逆数秒に達するほどの速度で存在する点で、C T B を添加した。これは、樹脂中の添加剤をさらに良く混合することによってほぼ発生する。これらのデータを表 V I I I に示す。



## 表 V I I I

Teflon (登録商標) 100 FEP フルオロポリマー樹脂

滑らかな表面のチューブ押出しに対する最大剪断速度 (逆数秒)

熔融押出し温度 383℃

		核の O D	核の I D	
バージン FEP100		200A*	150A*	10
FEP100+	0.5% BN (SHP325)	1500A	1500A	
FEP100+	0.55% BN (SHP325)**	1600A	1600A	
FEP100+	0.25% BN (SHP325) + 110ppm CTB***	2400A	2900A	
FEP100+	800 ppm BaS-10*	2000B	2000B	

\*バージン T-100 樹脂の  $6000 \text{ sec}^{-1}$  での試験では、超剪断領域がない。

\*\*5%濃度 BN からの 9/1 での押出し試験によるレット・ダウン、例えば押出しが発生すると、濃縮物を Entwistle 押出し機内で熔融混合した。

\*\*\*先の押出しでの十分なレット・ダウン、すなわち、組成物を二軸スクリーユ押出し機内でブレンドして組成物からなる押出しキューブを形成し、この組成物を Entwistle 押出し機に供給した。

比較実施例 3:

Teflon (登録商標) TE3100 および TE4100 樹脂に関する Entwistle 押出し試験によれば、Nokia-Maillefer クロスヘッドを使用して示される剪断速度でのグロスマルトフラクチャー点が生じることになる。滑らかな表面となった熔融コーンの ID および OD を有する、厚さ 0.007 インチ (0.1777 mm) の最終的な FEP 壁をワイヤ・コーティングする最大ワイヤ・コーティング速度は、下記の表の最大剪断速度から計算される。

樹脂および MFR (メルトフロー 速度)	内径 Maillefer クロス ヘッド での臨界セ ン断速度 ダイ=0.118 インチ (30mm) チップ=0.60 インチ (1.5mm) 371℃ 華氏 700 度 (逆数秒)	クロスヘッド、セット #1 AWG24 固体ワイヤ (0.0201 インチ、 0.51mm) 表面の 7 ミル (0.177mm) 壁に対する 最大押出速度 ダイ=0.238 インチ (6.0mm) チップ=0.135 インチ (3.4mm)		クロスヘッド、セット #2 AWG24 固 体ワイヤ (0.0201 インチ、0.51 mm) 表面の 7 ミル (0.177 mm) 壁用の試験押出の 設定 0.145 インチ (3.7mm) 0.078 インチ (2.0mm)	
		引落とし比 51/1		引落とし比 20/1	
		引落としバランス=1.04		引落としバランス=1.10	
TE3100 18 MFR		3437 フィート/分 (104m/分)		877 フィート/分 (27m/分)	
TE4100 22 MFR		6107 フィート/分 (186m/分)		1547 フィート/分 (47m/分)	

## 実施例 5

TE3100 を二軸スクリーユ押出し機内で形成された濃縮物と熔融混合した以外は、比較実施例 3 を繰り返した。濃縮物は、0.25% の SHP325 型窒化ホウ素と 110 ppm の CTB を含有した。これを、Entwistle 押出し機内でさらに添加される TE3100 と共にレット・ダウンし、0.06% BN および 27 ppm CTB の最終ローディングと、熔融流速 18 とを有するキューブとした。

4 5 mmのNokia Maillefer押出し機のNokia Mailleferクロスヘッドを用い、0 . 1 4 5 インチ ( 3 . 6 8 mm ) ダイと0 . 0 7 8 インチ ( 1 . 9 8 mm ) チップを使用して、この樹脂をワイヤ表面の非発泡性絶縁材として押出した。押出しスクリューは規格設計のものである。4 5 mm線の押出し条件は以下のである。

中央		中央					
後部	後部	中央	前部	前部	クランプ	アダプタ	クロスヘッド
華氏	華氏	華氏	華氏	華氏	華氏	華氏	華氏
602 度	700 度	700 度	700 度	700 度	685 度	684 度	755 度
(316°C)	(371°C)	(371°C)	(371°C)	(371°C)	(363°C)	(362°C)	(401°C)

スクリュー速度は2 0 r p mであり、熔融温度は華氏7 0 8 度 ( 3 7 6 )、そして熔融圧力は9 . 4 M P aであった。

10

押出しは首尾よく行われ、8 5 1 フィート / 分 ( 1 分間あたり2 5 8 メートル ) で滑らかな内部絶縁面および外部絶縁面が得られた。これは剪断速度2 2 0 0 逆数秒に対応する。この剪断速度とワイヤ速度は、バージンT E 3 1 0 0 F E P樹脂と滑らかな表面のワイヤ絶縁材を使用してこれと同じダイ / チップ設定で達成された速度よりも、約1 0 倍大きかった。コーティングされたワイヤについて、きずの電氣的な計数値は、3 0 0 0 フィート ( 9 0 9 メートル ) あたりわずか1 箇所であった。

#### 実施例 6

T E 4 1 0 0 を、二軸スクリュー押出し機で形成された濃縮物から熔融混合させた以外は、比較実施例 3 を繰り返した。濃縮物は、H C V 型0 . 2 5 % B Nを含有した。これを、Entwistle押出し機内でさらに添加されるT E 4 1 0 0 と共にレット・ダウンし、0 . 0 5 % B Nを含有するペレット状の最終組成物を得、その熔融流速は2 3 であった。

20

この場合、B Nで変性したT E 4 1 0 0 樹脂は、5 0 0 0 逆数秒および2 0 0 0 フィート / 分 ( 6 0 9 メートル / 分 ) で押出しされる。

2 0 0 0 フィート / 分 ( 6 0 9 m / 分 ) 押出し速度は、表の # 2 の装置でバージンT E 4 1 0 0 から形成された、滑らかな表面 ( I DおよびO D ) のワイヤ絶縁材についての速度1 5 4 フィート / 分 ( 4 7 m / 分 ) の約1 3 倍であった。窒化ホウ素材によって、比較実施例 3 の低い引落し ( 2 4 / 1 ) での高速押出しと、高剪断速度 ( 4 3 0 0 s e c <sup>-1</sup> ) とが可能になった。

4 5 mm Nokia-Maillefer押出しラインに関する押出し条件は次のとおりであった。

30

中央		中央					
後部	後部	中央	前部	前部	クランプ	アダプタ	クロスヘッド
華氏	華氏	華氏	華氏	華氏	華氏	華氏	華氏
690 度	700 度	700 度	700 度	700 度	730 度	730 度	750 度
(366°C)	(371°C)	(371°C)	(371°C)	(371°C)	(388°C)	(388°C)	(399°C)

スクリューR p mは4 2であり、0 . 1 4 5 インチ ( 3 . 7 mm ) のダイと、0 . 0 7 5 インチ ( 1 . 9 mm ) のチップを通過する際、熔融圧力5 . 5 M P aで熔融華氏7 5 7 度 ( 4 0 2 ) であった。

比較実施例 3 と実施例 5 および 6 のワイヤ絶縁材は非発泡性であった。

#### 比較実施例 4

40

レオロジー調査では標準的なL L D P Eポリエチレン樹脂D F D A 7 0 4 7 を、メタロセン触媒の作用が与えられExact ( 登録商標 ) というコードが付けられたグレードのポリエチレンと共に、Entwistle押出し機での基材バージン樹脂の検討のため使用した。押出しの調査に使用されるNokia-Mailleferクロスヘッドは、ダイ開口が3 . 1 0 mmに拡大され、1 . 9 2 mmチップは、非発泡性管状押出物を形成するのといまだ同じ大きさであった。

実験室用レオメータの調査では、これらの樹脂のそれぞれは1 0 0 逆数秒未満の臨界剪断速度を有している。Entwistle押出し機を使用し、以下の結果が得られた。

せん断速度  
(逆数秒)

	DFDA7047	Exact (登録商標) 3028
滑らかな管状押し物	70	44
シャークスキン・メルトフラクチャー の区間	114 ～ 930	90 ～ 144
グロスメルトフラクチャー2400の区間:	1812 ～ 3450	280 ～

10

実施例 6 および 7

1 0 0 0 p p m C T B の高濃度窒化ホウ素組成物と S H P 3 2 5 型 2、5、および 1 0 % 窒化ホウ素は全て、D F D A 7 0 4 7 ポリエチレンの非発泡性チュービングを、上述の樹脂の  $114 \text{ sec}^{-1}$  よりも大きい約 1 0 0 0 逆数秒にまで滑らかにすることができた。これらの組成物を、ポリオレフィン樹脂用の表 1 の条件下で処理した。

以下の Exact (登録商標) 3 0 2 8 樹脂の組成物も、1 0 0 0 逆数秒で滑らかな表面の非発泡性チュービングを形成することが見いだされた。

- ・ 1 % 窒化ホウ素、S H P 3 2 5 型、および 5 0 0 p p m C T B
- ・ 0 . 5 % 窒化ホウ素、S H P 3 2 5 型、および 2 5 0 p p m C T B

この押しに從えば、0 . 0 5 % 窒化ホウ素、S H P 3 2 5 型および 1 0 p p m C T B を含む Exact (登録商標) 樹脂を含有する組成物は、非発泡性チュービングとして 2 時間の間 6 2 7 逆数秒で首尾よく処理され、また、この樹脂が核形成剤を含有しない場合のわず

20

か  $90 \text{ sec}^{-1}$  と比較しても、どのようなメルトフラクチャーの影響も全く受けなかった。  
これに從えば、バージン Exact (登録商標) 樹脂 3 0 2 8 を非発泡性チュービングとして、メルトフラクチャーの影響を全く受けずにさらに 2 時間の間、同じ剪断速度で処理した。押し機の残留液は、約 2 0 0 グラムのポリエチレンであった。この剪断速度では、1 分当たりの出力グラム数は 1 分当たり 2 1 グラム、または 2 時間で 2 5 2 0 グラムであった。押し機内に残留する樹脂は、2 時間の間で約 1 2 回切り替わった。バージン 3 0 2 8 樹脂でのこの処理の間、前の処理から押し機内に存在する B N および C T B の量は連

30

実施例 8

L L D P E ポリエチレン G R S N 7 0 4 7 樹脂粉末に窒化ホウ素添加剤が存在する場合と存在しない場合について、表 I に示すフィルム押し機内で評価した。1 2 4 0 逆数秒でバージン・ポリエチレン樹脂に発生するグロスメルトフラクチャーは、0 . 2 % ( 2 0 0 0 p p m ) 窒化ホウ素、S H P 3 2 5 型および 1 0 0 p p m C T B と共に消失した。シャークスキン・メルトフラクチャーは、試験限界、即ち核形成剤を含有するポリエチレン樹脂の場合は 2 8 0 0 逆数秒で発生し、グロスメルトフラクチャーは決して発生しなかった。データを表 I X に示す。

40

表 I X

窒化ホウ素添加剤を含む場合および含まない場合の

GRSN7074型ポリエチレンフィルム押出し

レオメータ せん断速度 逆数秒	バージョン GRSN7047	GRSN7047 0.2% BN SHP325 型 100 ppm CTB
200	滑らか	処理操作なし
440	シャークスキン	シャークスキン
1040	シャークスキン	シャークスキン
1380	スリップ・スティック	シャークスキン
1600	グロスマルトフラクチャー	シャークスキン
2200	グロスマルトフラクチャー	シャークスキン
2600	グロスマルトフラクチャー	シャークスキン

10

製造の多くの場合、シャークスキン状の表面はその紙やすりのようなきめを許容でき、ごくまれな場合、好まれる。一方、グロスマルトフラクチャーは、表面が容認できない表面平滑度を有しているため許容することはできない。グロスマルトフラクチャーによって、フィルム生成物には容認することのできない溶融樹脂のサージングができ、その結果、非常に望ましくない厚さの変動につながる。これらの観察結果は、全ての熱可塑性ポリマーにあてはまる。

20

## 実施例 9

本実施例では、非発泡性押出物はビーディング（固体押出物）の形をとり、押出し装置はダイ入口角90度およびダイオリフィスの直径0.762mmであり、ダイ・ランドの長さとその直径の比が40:1のレオメータであった。一実験では、使用するポリマーがTE4100フルオロポリマーであり、ビーディング表面がシャークスキンの外観を示す前に剪断速度55sec<sup>-1</sup>以内で押し出される。押出し溶融温度は325であった。TE4100を、フォームセル核形成剤（0.25重量%BN、0.011重量%CTB、および0.008重量%BaS-10）と一緒に予備溶融ブレンドする以外は、この実験を繰り返した。表面粗さは、剪断速度が70sec<sup>-1</sup>に達するまで生じなかった。剪断速度が約70sec<sup>-1</sup>増加すると、その表面粗さ（スティック・スリップ）は、フルオロポリマーがフォームセル核形成剤を含有しない場合に剪断速度が70sec<sup>-1</sup>を超えて増加したときに見せる表面粗さよりも、非常に低い段階にあった。フォームセル核形成剤を含まない樹脂の場合、グロスマルトフラクチャーは1350sec<sup>-1</sup>で発生し、またフォームセル核形成剤を含む樹脂を使用する場合、グロスマルトフラクチャーは1500sec<sup>-1</sup>まで遅くなった。

30

フォームセル核形成剤が存在する場合、先のレオメータ押出しは改善されなかったのに対し、この一連の実験で得られた改良では、装置が普通なら乱流のみを生成するであろうところに層流を生成する特定の薬剤の有効性が示されている。

40



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 8 L 23/06

C 0 8 L 27:18

(72)発明者 バックマスター, マーリン, ドゥワイト.

アメリカ合衆国 2 6 1 0 5 ウェスト ヴァージニア州 ヴィエンナ ヴァリー ビュー ドラ  
イブ 3 2

(72)発明者 ヘンリー, ドナルド, レオニダス.

アメリカ合衆国 2 1 9 2 1 メリーランド州 エルクトン キャッスル ストーン ドライブ  
1 1 6

(72)発明者 ランダ, スチュアート, カール.

アメリカ合衆国 1 9 8 0 3 デラウェア州 ウイルミントン ウェスト ペムプリー ドライブ  
2 1 3

審査官 保倉 行雄

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 0 3 2 5 8 ( J P , A )

特開平 0 1 - 1 7 2 4 3 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

B29C 47/00 ~ 47/96

C08J 9/00 ~ 9/42

C08L 23/00 ~ 23/36

C08L 27/00 ~ 27/24