

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4458658号
(P4458658)

(45) 発行日 平成22年4月28日(2010.4.28)

(24) 登録日 平成22年2月19日(2010.2.19)

(51) Int.Cl.

C08L 27/18 (2006.01)

F 1

C08L 27/18

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-371307 (P2000-371307)
 (22) 出願日 平成12年12月6日 (2000.12.6)
 (65) 公開番号 特開2002-173570 (P2002-173570A)
 (43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)
 審査請求日 平成19年9月25日 (2007.9.25)

(73) 特許権者 000174851
 三井・デュポンフロロケミカル株式会社
 東京都千代田区猿楽町1丁目5番18号
 (74) 代理人 100070493
 弁理士 山口 和
 (74) 代理人 100075524
 弁理士 中嶋 重光
 (72) 発明者 季 庭昌
 静岡県清水市向田町5-34
 (72) 発明者 近藤 彰作
 静岡県清水市幸町11-43
 (72) 発明者 佐藤 元
 静岡県清水市南町5-33

審査官 車谷 治樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱溶融性フッ素樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヘキサフルオロプロピレン含量が3~9重量%、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)含量が0~4重量%(但し、ヘキサフルオロプロピレン含量とパーフルオロ(エチルビニルエーテル)含量との合計は11重量%以下である)、テトラフルオロエチレン含量が8.9~9.7重量%のテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(A)3~9.7重量部及びパーフルオロ(エチルビニルエーテル)含量が1~2.0重量%、テトラフルオロエチレン含量が8.0~9.9重量%のテトラフルオロエチレン・パーフルオロ(エチルビニルエーテル)共重合体(B)9.7~3重量部とからなり、示差走査型熱量計に基づく結晶化温度及び融点が一つのみで示される熱溶融性フッ素樹脂組成物。

10

【請求項 2】

共重合体(A)のテトラフルオロエチレン含量と共重合体(B)のテトラフルオロエチレン含量との差が0~6重量%の範囲であって、共重合体(A)の配合割合が共重合体(B)の等重量以上である請求項1記載の熱溶融性フッ素樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱溶融性フッ素樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、少なくとも2種類の熱溶融性テトラフルオロエチレン共重合体を混合することによって互いに相溶しており、機械的物性の向上や電線押出などの溶融成形性の改善が期待される熱溶融性フッ素樹脂組成

20

物に関する。

【0002】

【従来の技術】

テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下、FEPという）やテトラフルオロエチレン・パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、PFAという）の融点や溶融粘度は、コモノマーであるヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPという）量やパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（以下、PAVEという）量によって大きく影響され、共重合体内でこれらの含量が増えると融点や結晶化温度などが低くなる性質を持っている。したがって共重合体の機械特性や成形性を決定する大きなファクターとなる。

10

【0003】

例えばFEPは、フッ素樹脂特有の物理的、化学的、機械的、熱的、電気的性質を有し、かつPFAよりも安価でしかも溶融温度が低く、押出成形や射出成形による加工が容易であることから、とくにプレナムケーブルのような電線被覆用途でその需要が伸びている。しかしながらこの種用途においては、より生産性を上げるために薄肉でかつ高速電線被覆が可能な成形性が要求されており、現行のFEPでは充分対応することができない。このためFEPの分子量を小さくすることによって熱流動特性を高めることは可能であるが、成形品の機械的強度が低下したり、加工時に樹脂溶融体が伸ばされながら金属導体に被覆される過程で破れるなどの問題が頻繁に生じるようになるので、根本的な対応策にはならない。

20

【0004】

熱溶融性フッ素樹脂の物性改善のために他のフッ素樹脂を混合した例はいくつか知られており、中でもFEPとPFAの混合物が、特開平2-102247号公報、特開平2-102248号公報、Journal of Polymer Science: Polymer Physics 1999 (vol 37) p679

などに開示されている。上記2件の公開特許においては、具体例としてFEPとPAVEがパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（以下、PPVEという）であるPFAの混合物が開示されており、この両者が共晶を作らないことが記載されている。また上記刊行物の論文においては、FEPとPAVEがパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（以下、PMVEという）である相溶性混合物が開示されているが、FEPはコモノマー含量が少ないポリテトラフルオロエチレン（PTFE）に近い樹脂組成物であり、溶融成形材料としては魅力に乏しいものである。

30

【0005】

ところでPFAの中でも、コモノマーとしてPMVEやパーフルオロ（エチルビニルエーテル）（以下、PEVEという）を用いた場合、PPVEに比べてコモノマーがより均一に分子鎖中に入り、またテトラフルオロエチレンとの反応速度が大きく、重合反応を制御し易い等の利点があることが知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明者等は、FEPにおける上記改善の要請に対し、PEVEをベースとするPFAの配合によって目的を果たすべく検討を行った。その結果、特定組成のFEP又はこれに少量のPEVEを共重合させた特定組成の3元共重合体を使用することにより、相溶性の組成物が得られ、かかる組成物がFEPに比較してフレックスライフやメルトテンションが著しく改善されており、電線被覆における高速成形性改良銘柄として使用できることを見出すに至った。

40

【0007】

したがって本発明の目的は、少なくとも2種の熱溶融性フッ素樹脂からなる相溶性組成物であって、それぞれの原料が有する優れた特性を有すると共に、高速電線成形性やフレックスライフが改善された熱溶融性フッ素樹脂組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

50

すなわち本発明によれば、ヘキサフルオロプロピレン含量が3～9重量%、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)含量が0～4重量%(但し、ヘキサフルオロプロピレン含量とパーフルオロ(エチルビニルエーテル)含量との合計は11重量%以下である)、テトラフルオロエチレン含量が89～97重量%のテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(A)3～97重量部及びパーフルオロ(エチルビニルエーテル)含量が1～20重量%、テトラフルオロエチレン含量が80～99重量%のテトラフルオロエチレン・パーフルオロ(エチルビニルエーテル)共重合体(B)97～3重量部とからなり、示差走査型熱量計に基づく結晶化温度及び融点が一つのみで示される熱溶融性フッ素樹脂組成物)に関する。

【0009】

10

【発明の実施の形態】

本発明において使用されるテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)(A)は、任意にPEVEが共重合されてもよく、その重合割合は、HFP含量が3～9重量%、好ましくは3～8重量%、PEVE含量が0～4重量%、好ましくは0.1～3重量%(但し、ヘキサフルオロプロピレン含量とパーフルオロ(エチルビニルエーテル)含量との合計は11重量%以下である)、TFE含量が89～97重量%、好ましくは90～96重量%の範囲のものである。HFP含量が上記範囲より多く、またTFE含量が上記範囲より少なくなると、共重合体(A)の結晶化度あるいは結晶化温度が低くなり、共重合体(B)との結晶化温度の差が大きくなるため、結晶化過程で結晶化温度が高い成分が先に結晶化し、相分離を起こしやすくなる。またPEVEを含有する場合には、その含量は共重合体(B)のPEVE含量より少ない範囲とするのが望ましい。

20

【0010】

例えば後記実施例及び比較例において示すように、共重合体(A)としてHFP含量が6.5重量%、PEVE含量が1.8重量%、TFE含量が91.7重量%の共重合体を、共重合体(B)としてPEVE7.1重量%の共重合体と混合して得られた組成物では、結晶化温度及び融点が一つのみ現れ、相溶系を形成する。しかし共重合体(A)としてHFP含量が11.5重量%、PEVE含量が1.2重量%、TFE含量が87.3重量%の共重合体を、PEVE7.1重量%の共重合体(B)と混合して得られた組成物では、各ブレンド成分に対応する二つの結晶化温度あるいは融点が現れ、非相溶系になる。

30

【0011】

共重合体(A)におけるPAVEとしては、PFAとの相溶性の点からアルキル基が炭素数2のもの、すなわちPEVEが用いられる。

【0012】

本発明の組成物の他の混合成分として使用されるテトラフルオロエチレン・パーフルオロ(エチルビニルエーテル)共重合体(PFA)(B)としては、PEVE含量が1～20重量%、好ましくは2～15重量%、それに対応してTFE含量が80～99重量%、好ましくは85～98重量%のものが使用される。PEVE自体高価なものであるので、共重合体(B)よりTFE含量が高い共重合体(A)を用いるのが好ましく、また両者のTFE含量差があまり大きくなりすぎると共晶を作らなくなるので、その含量差を6重量%以下、とくに1～5重量%の範囲とするのが好ましい。

40

【0013】

共重合体(A)と共に重合体(B)の混合割合は、使用目的によっても異なるが、重量比で3/97～97/3、好ましくは10/90～90/10の範囲である。とくに共重合体(A)50～97重量部、好ましくは55～90重量部に対し、共重合体(B)50～3重量部、好ましくは45～10重量部を配合した組成物は、共重合体(A)の特性を損なうことなくフレックスライフやメルトテンションを著しく改善されたものとして有用である。

【0014】

本発明の組成物にはまた、本発明の目的を損なわない範囲において、任意の添加剤、例え

50

ば紫外線吸収剤、帯電防止剤、含量、無機充填剤などを混合することができる。

【0015】

共重合体(A)及び共重合体(B)を混合するには、常法によって行うことができる。例えば、水性ディスパージョンでの混合、有機溶剤分散体での混合あるいは溶融混合などの方法を採用することができるが、分子レベルでの均一な混合のためには、水性ディスパージョンでの一次粒子同士の混合法が好ましい。

【0016】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。尚、実施例及び比較例で用いた樹脂原料及び得られた組成物の物性評価方法は以下の通りである。

10

(1) 樹脂原料

実施例及び比較例で用いた熱溶融性フッ素樹脂の種類及びそのコモノマー組成と物性を表1に示す。表中、FEP-2は、TFEとHFPの2元共重合体、FEP-3は、TFE、HFP及びPEVEの3元共重合体、PFA-C2は、TFEとPEVEのフルオロアルキル基の炭素数が2の共重合体をそれぞれ意味するものである。

【0017】

【表1】

| フッ素樹脂 | コモノマー組成(重量%) | MFR(g/10分) |
|-----------|----------------------|------------|
| FEP-2(A) | HFP:12% | 24 |
| FEP-3(B) | HFP:11.5%, PEVE:1.2% | 22 |
| FEP-3(C) | HFP:6.5%, PEVE:1.8% | 23 |
| PFA-C2(D) | PEVE:13.3% | 10 |
| PFA-C2(E) | PEVE:7.1% | 19 |
| PFA-C2(F) | PEVE:5.7% | 23 |

20

30

MFR:372、5000g荷重

【0018】

(2) 物性評価方法

(a) 相溶性評価

熱溶融性フッ素樹脂組成物が共晶を形成し、結晶領域で相溶であるか否かを判断する方法として、示差走査型熱量計(DSC)を用いた。すなわち東洋精機製作所製R-60密閉式溶融混練機を用いて、所定の混合比でFEP-2又はFEP-3とPFA-C2の溶融混合物試料を作成した。この試料を高融点成分の融点より約50高い温度で加熱(360で5分)して完全に結晶を融解させた後、一定の速度(70/分)で冷却させながら結晶化温度を測定した。また再度結晶化後に昇温(10/分)し、その過程で融点を測定した。結晶化過程で一つの結晶化ピークが現れると、かつ結晶化させた混合物の昇温過程でも両成分の融点の間に一つの融解ピークが現れると、混合物は相溶であり共晶を形成したと判断した。尚、PFAを一度融解させた後再結晶化させた試料では二つの融解ピークが現れる場合があるが、310以上の高温側の小さいピークはPTFEに近い分子鎖によるものであるため、低温側の大きなピークをPFAの融点にした。

40

【0019】

(b) フレックスライフ

熱溶融性フッ素樹脂組成物から圧縮成形により試料(厚さ0.2mm、幅15mm)を作成し、MIT法(荷重1kg)で測定した。

50

【0020】

(c) メルトテンション

熱溶融性フッ素樹脂組成物を、高速引き取り装置が付いている東洋精機製作所製キャビログラフ1B（ダイ径1mm、ダイL/D=20）を用いて樹脂温度370で溶融紡糸し、糸が切れるときの溶融樹脂の張力をロードセルでg単位で測定した。なお測定は、10分間に10m/分の引き取り速度から出発して最大速度（200m/分）になるように一定の速度で引き取り速度を上げながら行った。

【0021】

[実施例1～3、比較例1～6]

FEP-2又はFEP-3とPFAの60/40（重量比）の溶融混合物を用い、コモノマー組成の違いによる相溶性の相違を調べた結果を表2に示す。この溶融混合物が、結晶化過程で一つの結晶化ピークが現れ、かつ結晶化させた混合物の昇温過程でも両成分の融点の間で一つの融解ピークが現れると、その混合物は相溶であり、共晶を形成したと判断した。

【0022】

【表2】

| | 比較例 | | | | | | 実施例 | | |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 |
| FEP-2(A) | 60 | 60 | 60 | | | | | | |
| FEP-3(B) | | | | 60 | 60 | 60 | | | |
| FEP-3(C) | | | | | | | 60 | 60 | 60 |
| PFA-C2(D) | 40 | | | 40 | | | 40 | | |
| PFA-C2(E) | | 40 | | | 40 | | | 40 | |
| PFA-C2(F) | | | 40 | | | 40 | | | 40 |
| 結晶化温度 | × | × | × | × | × | × | ○ | ○ | ○ |
| 融点 | × | × | × | × | × | × | ○ | ○ | ○ |
| 相溶性 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 非相溶 | 相溶 | 相溶 | 相溶 |

×：二つの結晶化温度あるいは融点

○：一つの結晶化温度及び融点

【0023】

表2から明らかなように、HFP含量が6.5重量%、PEVE含量が1.8重量%のFEP-3(C)は、全てのPFA-C2と相溶系を形成した。しかしFEP-3(C)よりコモノマー量が多いFEP-2(A)及びFEP-3(B)は全てのPFA-C2とのブレンドで二つの融点及び結晶化温度が現れ、非相溶系になった。

【0024】

[実施例4～7、比較例7～8]

相溶性を示すFEP-3(C)/PFA-C2(E)混合物の混合比依存性を調べるため、実施例2と同じ方法で、混合比を変えて溶融混合した。得られた組成物から圧縮成形して得た試料を用いてフレックスライフを測定した。その結果を表3に示す。PFA-C2(E)をFEP-3(C)に混合することにより、フレックスライフが著しく改善されて

10

20

30

40

50

いる。

【0025】

さらに上記各試料を樹脂温度370で溶融紡糸したときのメルトテンション値をキャビログラフで測定し、表3に併記した。メルトテンション測定もFEPの高速押出特性の改善が目的であったため、FEP60%以上の混合物のみに測定した。PFA-C2(E)をFEP-3(C)に混合することにより、メルトテンションも高くなつた。

【0026】

得られた組成物のDSC測定結果及びDSCチャートを表3及び図1(a)、(b)に示す。図1から明らかなように、FEP-3(C)/PFA-C2(E)混合物は全ての混合比で一つの結晶化温度及び融解ピークが現れ、全混合比で相溶であることが分かる。とくに組成に比例した一つの融点が現れることから、相溶でありながら共晶を形成していると判断される。

【0027】

【表3】

| | 比較例 7 | 実施例 | | | | 比較例 8 |
|----------------|----------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| FEP-3(C) | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| PFA-C2(E) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 結晶化温度 (°C) | 253.5 | 254.7 | 261.6 | 261.6 | 264 | 262.8 |
| 融点 (°C) | 278.9 | 281.2 | 284.8 | 288.3 | 289.7 | 294.7 |
| フレックスライフ(サイクル) | 6100 | 14000 | 22000 | - | - | - |
| メルトテンション (g) | 0.56 | 0.59 | 0.61 | - | - | - |

10

20

30

【0028】

[実施例8～11、比較例7, 9]

実施例3と同様にして、FEP-3(C)/PFA-C2(F)の混合比を変えて溶融混合し、得られた組成物のフレックスライフとメルトテンションを同様にして測定した。結果を表4に示す。また得られた組成物のDSC測定結果及びDSCチャートを、表4及び図2(a)、(b)に示す。

【0029】

PFA-C2(F)をFEP-3(C)に混合することにより、フレックスライフ及び樹脂温度370で測定したメルトテンションが高くなっている。

【0030】

また図2から明らかなように、FEP-3(C)/PFA-C2(F)混合物も全ての混合比で一つの結晶化及び融解のピークが現れ、全混合比で相溶であることが分かる。とくに組成に比例した一つの融点が現れることから、相溶でありながら共晶を形成しているものと判断される。しかし結晶化温度では一つの結晶化温度が現れたが、混合物の結晶化温度が両ブレンド成分の結晶化温度より高くなっていた。これは恐らく両ブレンド成分が結晶化の際、お互いに核剤として働くためと考えられる。このような例は、共晶を形成するポリエチレン同士の混合物でも報告されている(Journal of Applied Polymer Science 1992 (vol. 44) p719)。

40

【0031】

【表4】

50

| | 比較例 7 | 実施例 | | | | 比較例 9 |
|----------------|----------|-------|-------|-------|-------|----------|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | |
| FEP-3(C) | 100 | 80 | 60 | 40 | 20 | 0 |
| PFA-C2(F) | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 結晶化温度 (°C) | 253.5 | 257 | 259.3 | 259.3 | 261.6 | 258.1 |
| 融点 (°C) | 278.5 | 278.9 | 279.5 | 282.1 | 287.2 | 288.9 |
| フレックスライフ(サイクル) | 6100 | 35000 | 45000 | - | - | - |
| メルテンション (g) | 0.56 | 0.66 | 0.71 | - | - | - |

【0032】

【発明の効果】

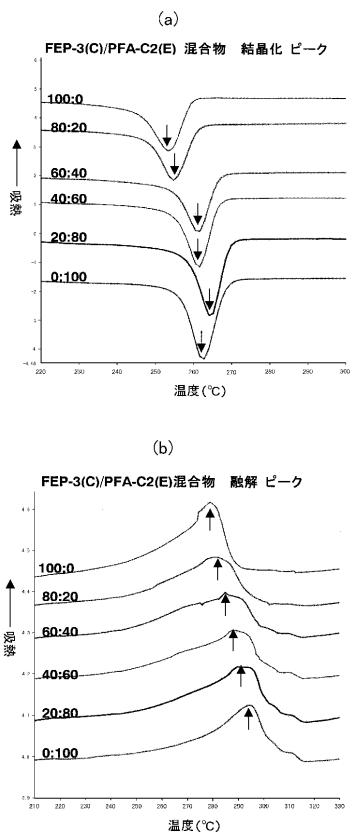
本発明の熱溶融性フッ素樹脂組成物は、従来のFEPに比してフレックスライフで表される機械的強度の向上が達成できる。さらにメルテンションが向上した組成物が得られるため、高速の電線押出成形が可能となる。また結晶化過程で共結晶化する組成物を得ることができるので、得られる共晶組成物は、低融点成分である共重合体(A)の融点と高融点成分であるPFAの融点の間に融点を持ち、FEPの熱変形温度改善にも有効な手段である。

【図面の簡単な説明】

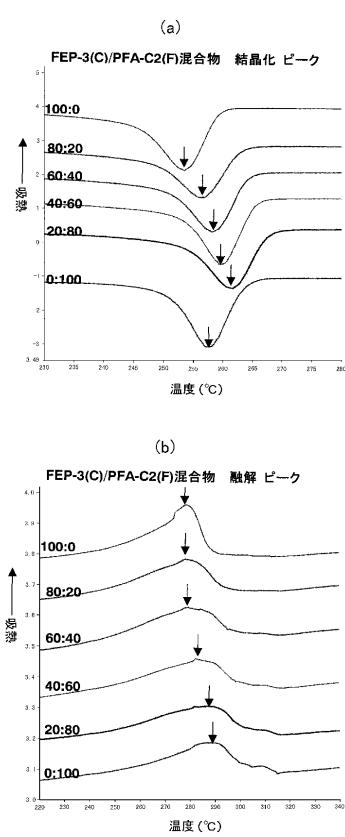
【図1】 FEP-3(C)/PFA-C2(E)混合物において、(a)は結晶化ピークを示すDSCチャートであり、(b)は融解ピークを示すDSCチャートである。

【図2】 FEP-3(C)/PFA-C2(F)混合物において、(a)は結晶化ピークを示すDSCチャートであり、(b)は融解ピークを示すDSCチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第99/062999(WO,A1)

特開2001-151971(JP,A)

特開平06-283831(JP,A)

特開2001-214019(JP,A)

特開平02-102247(JP,A)

特開平02-102248(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14

DB CAplus(STN)

REGISTRY(STN)