

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4252210号
(P4252210)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日(2009.1.30)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L 27/12 (2006.01)

CO8F 214/26 (2006.01)

CO8J 5/00 (2006.01)

CO8L 27/12

CO8F 214/26

CO8J 5/00 CEW

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-531502 (P2000-531502)	(73) 特許権者	596183538
(86) (22) 出願日	平成11年2月6日 (1999.2.6)		ダイネオン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ
(65) 公表番号	特表2002-503744 (P2002-503744A)		ユレンクテル・ハフツング
(43) 公表日	平成14年2月5日 (2002.2.5)		ドイツ連邦共和国、84504 ブルクキ
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/000795		ルヒエン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W01999/041313	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開日	平成11年8月19日 (1999.8.19)		弁理士 江崎 光史
審査請求日	平成18年1月30日 (2006.1.30)	(74) 代理人	100092244
(31) 優先権主張番号	198 05 832.2		弁理士 三原 恒男
(32) 優先日	平成10年2月13日 (1998.2.13)	(74) 代理人	100093919
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實

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混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テトラフルオロエチレンの単位、及びパーフルオロアルキル基中に 1 ～ 4 個の炭素原子を有する一種またはそれ以上のパーフルオロアルキルビニルエーテルの単位 0.5 ～ 10 モル %、並びに 5 モル % までの割合の、水素を含まない他のフルオロモノマーを、本質的に含む熱可塑性 P F A フルオロポリマーの混合物において、この混合物は、

・少なくとも 30g/10 分のメルトフローインデックス (MFI_A) を有する少なくとも一種の成分 A) を、上記混合物の少なくとも 10 重量 % であるが、ただし 90 重量 % 以下の割合で、及び

・ 15g/10 分までのメルトフローインデックス (MFI_B) を有する少なくとも一種の成分 B) を、上記混合物の 90 重量 % 以下であるが、ただし少なくとも 10 重量 % の割合で、

含み、この際、上記各成分は、MFI_B に対する MFI_A の比率が 80 ～ 2500 の範囲であるように選択される、

上記混合物。

【請求項 2】

・テトラフルオロエチレンの単位、及びパーフルオロアルキル基中に 1 ～ 4 個の炭素原子を有する一種またはそれ以上のパーフルオロ (アルキルビニル) エーテルの単位 0.5 ～ 10 モル %、並びに場合によっては、5 モル % までの割合の、水素を含まない第三のモノマーを本質的に含む、少なくとも 30g/10 分のメルトフローインデックスを有する低分子量フルオロポリマー、及び

・テトラフルオロエチレンの単位、及びパーフルオロアルキル基中に 1 ～ 4 個の炭素原子

を有する一種またはそれ以上のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）0.5～10モル％、並びに場合によっては、5モル％までの割合の、水素を含まない第三のモノマーを本質的に含む、15g/10分までのメルトフローインデックスを有する高分子量フルオロポリマー、

を含む耐熱性を有する熱可塑性PFAフルオロポリマーの混合物において、上記高分子量フルオロポリマーのメルトフローインデックスに対する上記低分子量フルオロポリマーのメルトフローインデックスの比率が80～2500の範囲であり、そして上記低分子量フルオロポリマーが、上記混合物の少なくとも10重量％であるが、ただし90重量％以下を占める、上記混合物。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、テトラフルオロエチレン単位及びパーフルオロアルキルビニルエーテル単位を有する熱可塑性ポリマー、低分子量成分及び高分子量成分を含むこのようなポリマーの混合物、及びこのようなポリマーを利用した方法及び物品に関する。

【0002】

【背景】

テトラフルオロエチレン（以下TFE）とアルキル部分に1～4個の炭素原子を有するパーフルオロアルキルビニルエーテル（以下PAVE）、特にパーフルオロn-プロピルビニルエーテル（以下PPVE）とを含むコポリマーはかなり前から公知となっている。このようなコポリマーは、“PFA”の名称で商業的に入手することができる。コポリマー中のPAVE含有率が約2重量％以上であると、これらの部分的に結晶性のコポリマーは優れた技術的性能、例えば格別な化学安定性と高い使用温度とを兼ね備える。これらは熱可塑性プラスチックとして溶融物から、例えば圧縮成形、押出成形または射出成形によって加工することができる。好ましい使用分野は、とりわけ、押出成形したパイプ、管及びケーブル外装である。溶融物からの加工は350～450の温度で行われる。これらの条件では、熱崩壊(degradation)及び機械的崩壊が双方とも生ずる。

20

【0003】

熱崩壊は、重合中に形成される熱的に不安定な末端基を起因として、すなわち鎖の末端から主に起こる。この崩壊のメカニズムは、“Modern Fluoropolymers”, John Wiley & Sons, 1997, K.Hintzer and G.Loehr, Melt Processable Tetrafluoroethylene-Perfluoropropylvinyl Ether Copolymers (PFA), 第223頁により詳しく記載されている。この崩壊は、例えば米国特許第4743658号及びドイツ特許(DE-C)第1901872号に記載されているように、後フッ素化処理によって、熱的に不安定な末端基を安定なCF₃末端基に転化することによって実質的に抑制することができる。

30

【0004】

熱崩壊中に腐食性のガスが生じ、このガスが、金属による汚染または気泡の形成によって最終製品の品質を著しく害し、更には工作機械または加工機を腐食する恐れもある。当然ながら、これらの影響は分子量の低下（より低くなる溶融粘度）と共に増大する。

【0005】

40

加工中の機械的崩壊は鎖の解裂によって起こり、これはメルトフローインデックス(MFI)の上昇から確認することができる。これは、押出速度（剪断速度）の上昇と共に増大する。これによって生ずる分子量の低下は、機械的特性、特に曲げ疲れ強さ及び他の長期特性、例えば長期破損性（耐応力亀裂性）を著しく悪化させる。機械的崩壊を許容できる範囲に維持することは、相応して加工条件に制限を与える。このことは、特に、パイプ、管及びケーブル外装の押出速度に当てはまる。押出速度が早いと、全ての熱可塑性プラスチックを同じように溶融破壊（鮫肌）も起こる。分子量を小さくすることによって（より高いMFI値）、溶融破壊を起こすことなくより高速な押出速度を実現することもできるが、このような材料は十分な機械的特性を持たない。この理由から、15を超えるMFI値を有するPFA材料は現在市場にはない。

50

【0006】

TFE と少なくとも 3 重量 % の割合のパーフルオロエチルビニルエーテルから本質的になりかつ 372 において $25 \times 10^3 \text{Pas}$ 以下の熔融粘度を有する（但し、上記のエーテルの含有率が 10 重量 % を超える場合は、熔融粘度は前記の値を超えてもよい）部分的に結晶性のコポリマーを用いると、熔融破壊を避けかつ機械的特性を保持しながらも押出速度を著しく上げ得ることが国際特許出願公開第 97/07147 号から公知である。

【0007】

【本発明の開示】

良好な溶融物加工性を持ち、そして 15 以下、好ましくは 0.01 ~ 15 の MFI を有する少なくとも 1 種の高分子量 PFA と 30 以上の MFI を有する少なくとも一種の低分子量 PFA とを含む PFA がこの度見いだされた。本発明によるこの混合物は、耐薬品性及び耐熱性が重要な用途に特に有用である。

10

【0008】

それゆえ本発明は、TFE の単位とアルキル部分に 1 ~ 4 個の炭素原子を有する一種またはそれ以上の PAVE の単位の副次的な量（合計で 0.5 ~ 10 mol % の割合）とを本質的に含む熱可塑性フルオロポリマーの混合物であって、A) 30 以上の MFI_A を有する少なくとも一種の低分子量成分と B) 15 以下の MFI_B を有する少なくとも一種の高分子量成分とを含む上記混合物に関する。これらの成分は、成分 B) の MFI_B に対する成分 A) の MFI_A の比率が、80 ~ 2500、好ましくは 240 ~ 750 の範囲となるように選択される。

20

【0009】

“TFE の単位と PAVE の単位とを本質的に含む” という記載は、水素を含まない他のフルオロモノマー、例えばヘキサフルオロプロペンまたはクロロトリフルオロエチレンが少量、すなわち約 5 mol % までの割合で含まれることは排除されないことを意味する。上記の二つの成分のコポリマーの組成は、上述した範囲内で異なることができる。

【0010】

高分子量成分と低分子量成分との混合比は広い範囲内で変動し得、簡単な予備実験によって望まれる用途に合わせて決めることができる。この比は一般的には 10:90 ~ 90:10 重量部、好ましくは 25:75 ~ 75:25 重量部、特に 60:40 ~ 40:60 重量部の範囲である。

【0011】

本発明は、30 以上、好ましくは 120 以上、中でも 120 ~ 1000、特に 120 ~ 700、とりわけ 200 ~ 600 の MFI を有する新規低分子量 PFA にも関する。

30

【0012】

他の視点から見れば本発明は、上記の新規低分子量 PFA と上記の高分子量 PFA を含み、そして上述した MFI 比が、低分子量成分に対する高分子量成分の分子量比で 3.5 以上、好ましくは 3.5 ~ 10、特に 3.5 ~ 7 にほぼ相当するものである混合物に関する。

【0013】

MFI とは、荷重したピストンの作用により収容シリンダーからダイを通して押し出される 10 分間当たりのグラム単位で表した溶融物の量である。ダイの寸法、ピストン、収容シリンダー及び荷重量は規格化されている（DIN 53735、ASTM D-1238）。本書に記載の MFI 値の全ては、直径 2.1 mm 及び長さ 8 mm のダイを用いて、5 kg の荷重及び 372 の温度で測定された値である。0.01 及び 1000 の値は、この測定方法の実際上の限界値である。

40

【0014】

それゆえ、MFI 値が非常に高い場合は、荷重を 0.5 kg までのより小さい値まで軽くしたほうが都合がよく、また MFI 値が非常に小さい場合は、荷重を 20 kg までのより大きい値まで重くした方が都合がよい。こうして測定された MFI 値は、5 kg の荷重を基準に再計算する。

【0015】

更に本発明は、本発明の混合物から成形品を製造する方法をも提供する。この方法は、本発明の混合物を用意し、この混合物を押出し、圧縮成形または射出成形し、及び好ましくはこの混合物を冷却して自立 (self-supporting) の成形品を得ることを包含する。

50

【 0 0 1 6 】

なお更に、本発明は、本発明の混合物を含んでなる成形品を提供する。このような物品の例には、型成形品(molded goods)または押出品、例えばフィルム、ペレット、またはワイヤー及びケーブルの絶縁体、並びに管及びパイプ、入れ物(container)、容器の内張フィルム(vessel liners) 及びこれらの類似品が包含される。

【 0 0 1 7 】

【 詳細な説明 】

該新規混合物は慣用の方法、例えば粉末状の材料を混合するか、各成分の分散物を混合するか、または開始剤及び連鎖移動剤、例えば短鎖アルカン類及びハロアルカン類並びに水素を制御下に使用して適当な方法で重合(“段階重合”)することによって製造することができる。ここで有利な方法は以下の通りである。重合の開始時に、所望とする低いMFIを有する成分を得るために、比較的少量の開始剤及び比較的少量の連鎖移動剤を計量添加する。これらの重合条件を、重合の継続下に製造されるポリマーが所望の高いMFIを有するように更に開始剤及び連鎖移動剤を添加することによって、達成しようとする重量組成比に依存して重合中の望ましい時点で(例えば50%のTFEを添加した後で)変化させる。この所望とする高いMFIは、重合中の温度を高めることによって得ることができる。この製造方法の利点は、二つの成分の“完璧な(perfect)”混合物がその場で生成することである。

10

【 0 0 1 8 】

好ましくは、各成分の分散物を混合し、この混合物をそれ自体公知の方法(米国特許第4262 101号)で仕上げ処理するかまたは有利にはホモジナイザーを用いて機械的に析出させ、次いで石油留分を用いて集塊させることによって仕上げ処理する。次いで乾燥した後、得られた材料を溶融造粒加工に付す。

20

【 0 0 1 9 】

上記の二つの成分が非常に異なるMFI値を有するため、粉末または溶融粒状物(melt granule)の微小範囲までの均一な混合物は、比較的非常に精巧な装置を用いてしか製造できない。しかし、均一な混合物は優れた性能を達成するためには必須である。

【 0 0 2 0 】

匹敵するMFI値を有するPFAと比較して、該新規混合物は、溶融破壊を起こすことなく、かなり高められた押出速度を用いることができるという点で優れている。しかし、加工前と加工後のMFI測定値から示されるように、これは、著しく増大した崩壊の下に成り立つものではない。

30

【 0 0 2 1 】

該新規混合物は、同じMFI値を有する商業的に入手できるポリマー成分と比較して、著しく高まったゼロシア粘度及びより早い剪断速度におけるより低い複素粘度を有する。

【 0 0 2 2 】

30以上のMFI値を有する上記PFAは、従来慣用の等級のPFAとはそれが低分子量であるという点で異なる。それゆえ、このポリマーは比較的多数の不安定な末端基を有し、これがこの材料の熱安定性を制限する。それゆえ、比較的厳しい要求を満たすためには、この不安定な末端基を、元素状フッ素との反応によってそれ自体公知の方法で安定した末端基に変えることが適当である(イギリス特許出願公開第1 210 794号、ヨーロッパ特許出願公開第0 150 953号及び米国特許第4 743 658号)。またこの際、フッ素を不活性ガスで希釈し、そしてこの混合物を乾燥したポリマーまたはポリマー混合物の処理に使用した方が都合がよい。有毒のフッ素は、次いで不活性ガスでフラッシングすることによって除去される。本発明の混合物を後でフッ素化するためにもこれと同じ方法を使用し得る。

40

【 0 0 2 3 】

この後フッ素化の首尾は、米国特許第4 743 658号に記載のように残留カルボキシル及び/またはフッ化カルボニル末端基をIR-分光測定することによって調べられる。しかし、これらの末端基を完全にフッ素化する必要はない。所望とする特性向上を達成するためには、熱的に不安定な末端基(COOH + COF)を 10^6 個の炭素原子当たり10~15個まで減らせば

50

十分である。これは反応時間を有意に短縮し、そのためこの後フッ素化処理の費用効果性をより高くする。

【0024】

このように後フッ素化された該新規PFA 混合物は450 においても変色を起こさない。それゆえ、より高い加工温度が可能になり、そのため管の押出成形、ワイヤー及びケーブルの外装の押出成形並びに射出成形における処理量を高めることができる。この高められた耐熱性の更に別の利点は、生産に障害が起きた際、該新規PFA 混合物は、高温でより長い滞留時間崩壊することなく同じ状態に留まり、それゆえ、高められた温度下でも変色もしないし気泡も発生せず、また該ポリマー混合物と接触する加工機械または基体の腐食も起こらないということである。

10

【0025】

該新規混合物を製造するための好ましい方法は、上記の二つの成分を分散液としてブレンドし、これらを集塊させ、乾燥しそして溶融造粒加工し、それに次いで溶融物から得られた粒状物を水処理し（ドイツ特許出願公開第195 47 909号）、そして必要に応じてこれを後フッ素化することを含む。

【0026】

該新規混合物は、押出成形または押出吹込成形及び射出成形によって薄肉の物品を製造するのに有利に適している。本発明で可能なより早い加工速度は、諸特性の犠牲の下に達成する必要はなく、それどころか、得られる生成物は、驚くべきことに、高まった剛性（高まった弾性率）及び降伏応力を有する。すなわち、該新規混合物は、特定の用途におけるより高い機械的応力に耐えることができる。なぜならば、高まった降伏応力とは、これらの材料の弾性域の拡張を意味するからである。これは、より長い使用寿命を持った成形品を作製することを可能にし、またその結果、壁がより薄い管を使用することを可能にする。

20

【0027】

重合は、水性相中での遊離基乳化重合（米国特許第3 635 926 号、米国特許第4 262 101 号）または非水性相中で（米国特許第3 642 742 号）、公知の方法により行うことができる。

【0028】

パーフルオロプロピルビニルエーテル含有率は、IR分光分析によって測定される（米国特許第4 029 868 号）。

30

【0029】

ヨーロッパ特許第362 868 号は、既に、高分子量及び低分子量のPFA 等級品の検討を含む、フルオロポリマーの混合物を開示している。ここでの低分子量成分は、380 での5000 ~ 280,000 ポイズの溶融粘度（372 での80 ~ 1.6 のMFI に相当する）によって定義されている。また、5000ポイズ未満(MFI>80)の溶融粘度は、混合物の貧弱な機械的特性を導くと明記されている。ヨーロッパ特許第362 868 号の第4 欄に例として記載されている混合物では、上記の使用された各PFA 等級品の平均分子量は僅かにしか相違せず、具体的には、それぞれ 8.1×10^4 ポイズ及び 1.9×10^4 ポイズの溶融粘度に相応しておおよそ1.5 倍しか異ならない。このような材料は、パイプ等の厚肉の押出成形品に特に適している。

40

【0030】

本発明を以下の実施例においてより詳細に説明する。百分率及び比率に関わるデータは、特に断りがない限り重量に基づくものである。崩壊挙動は、加工の後と前のMFI の比を用いて評価される。

【0031】

【実施例】

例 1

脱イオン水25L 及び30%濃度溶液の形のパーフルオロオクタン酸アンモニウム122 gを、羽根車型攪拌機を備えた全容積40L の重合反応器中に入れる。この反応をシーリングした後、排気と窒素のフラッシングを交互に行うことによって大気酸素を除去し、そしてこの

50

容器を60℃に加熱する。塩化メチレン46 g 及びPPVE 0.180kgをポンプ送入する。攪拌機を240rpmに設定する。次いで、全圧が13.0 barになるまでTFE を導入する。脱イオン水100ml中に溶解した過硫酸アンモニウム(以下、APS)6.6 gをポンプ送入することによって重合を開始する。圧力が低下し始めたら直ぐに、13.0bar の全圧が維持されるように、目的の0.042 のPPVE(kg)/TFE(kg)の比率に応じてTFE 及びPPVEを気相を介して更に補充する。放出される熱は、この容器の壁を冷却することによって除去し、このようにして60℃の温度を一定に維持する。全部で7.2kg のTFE を反応器に供給した後、モノマーの供給を中断し、反応器中の圧力を解放しそしてこの反応器をN₂で数回フラッシングする。

【0032】

22.8%の固形物含有率を有するポリマー分散液の生成量31.5kgを反応器の底部から排出する。この分散液を180Lの攪拌容器中に移した後、その体積を脱イオン水で100Lまで増し、そしてこれを濃塩酸200mlと混合しそして固形物が水性相から分離されるまで攪拌した。攪拌後に析出した集塊となった粉末を、石油留分6.9Lを用いて造粒し、この石油留分を水蒸気を用いて追い出し、そして得られた粒状物を、激しく徹底的に攪拌しながらそれぞれ脱イオン水100L用いて6回洗浄する。この含湿粉末を窒素雰囲気下の乾燥室中で260℃で12時間乾燥する。これにより、3.9 %のPPVE含有率及び40のMFI を有する、本発明の低分子量二元重合体が7.1kg 得られる。

例 2

2.3 のMFI を有する本発明のPFA 混合物を、例 1 の材料の分散液及び0.5 のMFI を有するPFA の分散液からなる50/50 混合物から調合する。MFI_B に対するMFI_A の比率は80である。

【0033】

0.5 のMFI を有する上記PFA の製造は、その手順は例 1 と同様であるが、但し塩化メチレン6.7 g 及びAPS 1.8 gをポンプ送入して行い、3.9 %のPPVE及び0.5 のMFI を有する二元重合体を得る。

【0034】

この分散液混合物を例 1 に記載のように仕上げする。これにより、3.9 %のPPVE含有率及び2.3 のMFI を有する二元重合体得られる。溶融造粒加工の後、MFI は2.4 まで上昇する。

例 3

28.3mmの外径及び27.7mmの内径を有する管の押出成形に関して、例 2 のPFA 混合物と、商業的に入手できる 2 のMFI を有するPFA とを比較する。

押出機データ：

- 直径	50mm
- 長さ	1200mm (長さ：直径比 = 24)
- 圧縮比	2.5 : 1
- ダイ	
外環直径	60mm
内環直径	55mm
平行部	25mm
- キャリブレーション	
直径	28.4mm
- 押出速度	
標準設定	22rpm で2.3m/min
処理量	8 kg/h
- 管の重さ	60 g / m
- 温度制御	
バレル 1 (供給部)	340
バレル 2	355
バレル 3	370

10

20

30

40

50

バレル 4	375
フランジ	310
ヘッド	376
ダイ	388

結果を以下の表に示す。各略語の意味は以下の通りである。

PFA2： 2 の MFI を有する商業的に入手できる材料

TS： 極限引張り強さ N/mm^2

EB： 破断点伸び %

Y： 降伏応力 N/mm^2

(各々、DIN 53455/ASTM D 1708 に従い、管から打ち抜いた試験片の縦方向及び横方向に
対し測定した)

【 0 0 3 5 】

【表 1】

材料	処理量 (kg/h)	MFI		MFI の増 加	機械的特性					
		前	後		縦方向			横方向		
					TS	EB	Y	TS	EB	Y
PFA 2	8	2	2. 7	1. 35	26	300	12	32	350	12
PFA 2	13. 5 ^{*)}	2	2. 7	1. 45	28	320	12	30	340	12
例 2	8	2. 4	2. 8	1. 17	28	340	13	29	360	13
例 2	20 ^{*)}	2. 4	3. 3	1. 38	27	320	13	30	390	13

^{*)} 溶融破壊なしに可能な最大処理量

【 0 0 3 6 】

それゆえ、商業的に入手可能な材料 PFA2 では、最大でも 13.5kg/h の処理量しか可能でないのに対し、例 2 の混合物では管の品質に悪影響を及ぼすことなく 20kg/h の処理量が可能である。MFI の変化は、商業的に入手できる材料は、8kg/h の低い処理量においてでさえ、20kg/h の処理量における例 2 の該新規材料とほぼ同程度まで崩壊されたことを示している。

【 0 0 3 7 】

該新規材料の降伏応力はより高い。これは、最終の物品がより高い寸法安定性及び / または剛性を有することを意味する。

【 0 0 3 8 】

本発明に従い製造された例 2 の混合物を用いて押出された管は、商業的に入手できる PFA2 材料と比較して、より高い低温破裂強さをも示す。

【 0 0 3 9 】

本発明に従い製造された例 2 の混合物及び商業的に入手可能な PFA2 材料を用い及び同一の条件下で、1mm の肉厚及び 10mm の直径のパイプを押出しそしてそれらの低温破裂強さを測定した。

【 0 0 4 0 】

この試験は、破裂強さ試験装置（自社構造物）を用いて行い、しっかりと固定したプラスチックパイプに水を充填しそして空気ポンプを用いて加圧下に置いた。この圧力試験は、パイプの寸法に依存する試験圧力下に 6 分間その圧力を維持した後、損傷なくそのパイプが残存した場合に合格したと見なされる。この試験を行った後、残留破裂強さを測定するため、パイプが破裂するまで試験圧力を 2 bar/min の率で高める。

【 0 0 4 1 】

このサイズのパイプの規定試験圧力は 22bar である。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

10

20

30

40

材料	圧力試験	残留破裂強さ[bar]
例 2	合格	27
PFA 2	一部合格 一部座屈(buckling)	24

【 0 0 4 3 】

例 4

例 2 の PFA 混合物を加工してプレスドシートを作製し、そしてこのプレスドシートの試験片の長期破損性を測定する。例 3 で定義した PFA2 は比較として用いた。破損までの時間の平均値は PFA2 では 194 時間であるのに対し、例 2 の混合物は、793 時間後でも 3 つの試験片のうち二つしか破損しなかった。

10

【 0 0 4 4 】

この試験は、ノッチ付き試験片に対する Deutscher Verband fuer Schweisstechnik (ドイツ溶接技術協会)、DVS 2203, パート 4 の規格に基づく長期引張クリープ試験であった。これらの試験片は、5 mm の厚さを有する圧縮成形した板であった。適用した力は 4N/mm^2 であった。使用した媒体は、非イオン性界面活性剤 (ARKOPAL^(R) N 100) を 2 % 含む脱イオン水である。試験は、80 の温度で行う。各々の場合において、測定は 3 つの同じ試験片に対して行う。この試験方法及びそれ故その結果は、パイプに対する長期内部静水圧の影響についての DIN 8075 測定との相関が可能である。

20

【 0 0 4 5 】

【表 3】

材料	破壊するまでの時間 (3 つの値からの平均値)
PFA2	194 h
例 2	> 793 h

【 0 0 4 6 】

例 5

例 1 の手順を繰り返すが、但し塩化メチレン 200 g 及び APS 20 g をポンプ送入し、4 % の PPVE 含有率及び 500 の MFI を有する本発明による低分子量二元重合体を得る。

例 6

例 5 の材料の分散液及び 1.6 の MFI を有する PFA の分散液からなる 50/50 混合物から、9.8 の MFI を有する本発明の PFA 混合物を集塊物として製造する。MFI_B に対する MFI_A の比率は 312.5 である。

30

【 0 0 4 7 】

1.6 の MFI を有する PFA の製造は、その手順は例 1 と同様であるが、但し塩化メチレン 19 g 及び APS 2 g をポンプ送入し、4.2 % の PPVE 及び 1.6 の MFI を有する二元重合体を得る。

【 0 0 4 8 】

この分散液混合物を例 1 の通りに仕上げる。これにより、4.1 モル % の PPVE 含有率及び 9.8 の MFI を有する二元重合体を得られる。

40

例 7

例 6 の PFA 混合物 (MFI 9.8) を、試験片の射出成形に関連して、10 の MFI を有するペレット形態の市場で入手できる材料 (例えば PFA 10) と比較する。このためには、先ず材料をメルトペレット (melt pellets) に変える。この際の MFI の変化は以下の表に示す通りである。

ダンベル型試験片：

加熱

領域 1 での温度	390
領域 2 での温度	390
領域 3 での温度	420

50

領域 4 での温度 350
 射出圧 600 bar (6 ~ 10⁷Pa)
 射出速度 4 mm/s
 型温度 210

【 0 0 4 9 】

【表 4】

結果：

材料	MFI ペレット	MFI 試験片	弾性率 [N/mm ²]	降伏応力 [N/mm ²]	EB [%]	TS [N/mm ²]	崩壊度
例 6	11.5	13.2	642	15.5	468	23.5	1.15
PFA10	10	11.7	593	14.8	450	27.0	1.2

10

【 0 0 5 0 】

弾性率及び降伏応力を、DIN 53457 測定方法によってダンベル型試験片(DIN 53455, 試験片No. 3) に対して測定する。該新規材料は、より低い崩壊、より高い弾性率及びより高い降伏応力を、TS及びEBなどの機械的特性を変化することなく示す。

【 0 0 5 1 】

該新規混合物の向上した流動性も、螺旋構造物の射出成形から明からである。射出成形された螺旋構造物の長さが長くなればなるほど、流動性はより良好である。この手順で生ずる崩壊は、MFI 比から評価できる。

20

【 0 0 5 2 】

【表 5】

射出条件は以下の通りである：

－加熱	プログラム 1	プログラム 2
領域 1 での温度	435℃	(390℃)
領域 2 での温度	435℃	(390℃)
領域 3 での温度	420℃	(380℃)
領域 4 での温度	350℃	(350℃)
－射出圧	600 bar	700 bar

30

【 0 0 5 3 】

【表 6】

結果：

材料	加熱プログラム	長さ	崩壊度 MFI _{螺旋構造物} /MFI _{出発材料}
例 6	1	26.1	2.5
PFA10	1	22.9	2.45
例 6	2	23.1	2.2
PFA10	2	ひどい表層剥離	

40

【 0 0 5 4 】

標準材料と比較して、例 6 の PFA 混合物は、同じ崩壊の程度で著しくより良好な流動性を示し、またより低い温度及びより早い射出速度を使用した場合に表層剥離する傾向がより低い。

例 8

例 6 の PFA 混合物を、11 の MFI を示すメルトペレットに変える。この混合物 1.5kg を、対流加熱室中の熔融物容器中で 370 で 5 時間溶融し、そして射出成形加工において、同様に 370 に加熱されかつ複雑な射出幾何形状を有する型中に 4 分間内で導入する。封入される形状は、磁気カップリングのそれである。水で 30 分間冷却した後、成形された試験片は欠陥を持たず、特にガスを含まず及び変色もない。この成型品の MFI は 11.3 である。こ

50

れに対して、10または15のMFI を有する標準のPFA は成形品に表層剥離が生じ、使い物にならない部品を与える。

例 9

例 6 のPFA 混合物 125kgを300L容積のタンブラー乾燥機中に入れる。220℃まで加熱する間、排気と窒素によるフラッシングを繰り返すことによって、大気酸素及び湿気を除去する。次いでこの反応器を、10%のF₂を含むF₂/N₂ 混合物で満たす。この反応は5時間続け、そして1時間毎にF₂/N₂ 混合物を入れ替える。220℃から室温まで冷却する間、排気と窒素によるフラッシングを繰り返すことによって未反応のフッ素を除去する。生ずる生成物は、残留COOH末端基を約15個しか含まず、これは最初に存在した熱的に不安定な末端基の約10%に相当する。

10

【 0 0 5 5 】

得られた生成物を、基本的に例 7 に記載のように射出成形した。この作業の間から、例 9 のこの後フッ素化されたPFA 混合物は、より高い熱的応力に耐え得ることが明らかである。

ダンベル試験片： DIN 53455, 試験片No.3

加熱：

領域 1 での温度： x₁

領域 2 での温度： x₂

領域 3 での温度： 420

領域 4 での温度： 350

20

【 0 0 5 6 】

【表 7】

温度[℃]		材料	
領域 x1	領域 x2	例 6	例 9
390	390	無色	無色
400	400	無色	無色
410	410	黄色帯	無色
420	420	褐色帯	無色
430	430	褐色	無色
440	440	褐色	無色
450	450	濃い褐色	無色

30

【 0 0 5 7 】

例 1 0

例 1 の手順（すなわち、重合反応器の準備、重合条件及び仕上げ処理）を繰り返す。但し、段階重合により該新規混合物を製造するために、重合の開始時に塩化メチレン 7 g 及び APS 2 g を加える。導入すべき TFE の量のうち50%を入れた後、塩化メチレン35 g 及び APS 10 g を計量添加する。これにより、3.9 %のPPVE含有率及び2.1 のMFI を有する二元重合体が得られる。

【 0 0 5 8 】

40

この重合の最初の部分は、0.3 のMFI を有するPFA を与える。第二段階で発生するMFI は、以下の等式により最終生成物の2.1 のMFI から計算される。

【 0 0 5 9 】

【数 1】

$$MFI_A = \left(\frac{MFI_{End}^{-0.294} - x \cdot MFI_B^{-0.294}}{x} \right) \times \text{重量割合}$$

【 0 0 6 0 】

それゆえそのMFI は75である。MFI_B に対するMFI_A の比率は250 である。

【 0 0 6 1 】

50

この段階重合で得られる本発明のPFA混合物を、熔融破壊が起こる剪断速度に関して高压細管レオメータで標準の材料PFA2と比較した。

【0062】

この商業的に入手できる材料PFA2と比較して、熔融破壊が丁度目視できるようになる剪断速度は、例10の材料において2倍高くなる。

【0063】

【表8】

	熔融破壊の始まる剪断速度 (s^{-1})
PFA2	15
例10	30

10

【0064】

例11

例1の手順（重合反応器の準備、重合条件及び仕上げ処理）を繰り返す。但し、段階重合により該新規混合物を製造するために、重合の開始時において塩化メチレン3g及びAPS2gを加える。導入するべきTFEの量のうちの30%を入れた後、塩化メチレン100g及びAPS10gを計量添加する。これにより、3.9%のPPVE含有率、2.6のMFI及び1.54の膨張指数(swell index)を有する二元重合体を得られる。膨張指数は次の式、すなわち $[DE/DD - 1]100$ によって定義され、ここでDEは押出物の直径であり、DDはダイの直径である。

20

【0065】

この重合の最初の部分は、0.1のMFIを有するPFAを与える。第二段階で発生する130のMFIは、例10に記載の等式を用いて、最終生成物の2.6のMFIから計算される。MFI_Bに対するMFI_Aの比率は1300である。

【0066】

この材料を連続押出吹込成形プラントで加工して1L容積のメスフラスコを作製し、そして2のMFI及び1.1の膨張指数を有する商業的に入手できる材料と比較した。高い膨張指数は、この加工技術にとって特に有利である。

加工条件は以下の通りである：

- 熔融温度： 370
- 押出速度： 100mm/min
- 管直径： 60mm
- 最大ブロー比： 2.5:1

30

該新規材料を用いると、上記商業的に入手可能な材料とは対照的に、均一な肉厚及び肉厚分布を有する1Lメスフラスコを屑の発生なしに連続的に製造することができた。商業的に入手可能な材料を用いた場合は、これは100mlまでの容積のメスフラスコでしか成功しない。

フロントページの続き

- (72)発明者 カウルバッハ・ラルフ
ドイツ連邦共和国、D - 8 4 5 4 7 エンマーティング、ファーディンガーストラーセ、2 1
- (72)発明者 クローズ・フリードリヒ
ドイツ連邦共和国、D - 8 4 5 5 6 カストル、ビルケンストラーセ、1 5
- (72)発明者 レーア・ゲルノート
ドイツ連邦共和国、D - 8 4 5 0 8 ブルクキルヒェン、シュナイプシュタインストラーセ、6
- (72)発明者 シュタンプレヒ・ペーター
オーストリア国、A - 5 0 8 1 アニフ、ノイ - アニフ、1 2 4

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 0 7 3 6 8 9 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 0 2 2 4 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 8 6 2 0 5 (J P , A)
特開昭 5 3 - 0 2 9 3 8 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 1 7 6 2 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
IPC C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14