

(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2012-503677

(P2012-503677A)

(43) 公表日 平成24年2月9日 (2012. 2. 9)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO 8 L 27/12	(2006. 01)	CO 8 L 27/12	4 J 0 0 2
CO 8 F 259/08	(2006. 01)	CO 8 F 259/08	4 J 0 2 6

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2011-517465 (P2011-517465) (86) (22) 出願日 平成21年6月25日 (2009. 6. 25) (85) 翻訳文提出日 平成23年2月25日 (2011. 2. 25) (86) 国際出願番号 PCT/US2009/048601 (87) 国際公開番号 W02010/005793 (87) 国際公開日 平成22年1月14日 (2010. 1. 14) (31) 優先権主張番号 61/079, 503 (32) 優先日 平成20年7月10日 (2008. 7. 10) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 61/079, 508 (32) 優先日 平成20年7月10日 (2008. 7. 10) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 61/079, 509 (32) 優先日 平成20年7月10日 (2008. 7. 10) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7 (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】 エチレン／テトラフルオロエチレンコポリマーの応用

(57) 【要約】

限界酸素指数によって特徴づけられる改良された不燃性のエチレン／フルオロエチレンコポリマーが、コア／シェルポリマーの形で提供され、そのコアは非熔融流動性ポリテトラフルオロエチレンであり、そのシェルは上記コポリマーであって、ポリテトラフルオロエチレンコアおよびコポリマーシェルの合計質量の少なくとも約72質量%を含む。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) エチレン / - テトラフルオロエチレンコポリマーまたは (b) 溶融成形可能なパーフルオロポリマーのいずれかのマトリックスを含む組成物であって、各マトリックスはマイクロメートル以下の大きさのポリテトラフルオロエチレン粒子の中に含むが、但し、エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーは、また、パーフルオロポリマー (b) に含まれ、コポリマー (a) を含む組成物は、単独での前記コポリマーに比して少なくとも 20 % の屈曲モジュラスの低下を示し、パーフルオロポリマー (b) を含む組成物は、単独での前記パーフルオロポリマーに比して少なくとも 20 % の屈曲モジュラスの上昇を示す、上記組成物。

10

【請求項 2】

コポリマー (a) またはパーフルオロポリマー (b) と、エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーで被覆されたポリテトラフルオロエチレン粒子との溶融混合によって製造される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーで被覆されたポリテトラフルオロエチレン粒子は、コア / シェルポリマー粒子であり、ここでコアは該ポリテトラフルオロエチレンであり、該シェルは、その上に被覆された該エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーである、請求項 2 に記載の組成物。

20

【請求項 4】

エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーで被覆されたポリテトラフルオロエチレン粒子は、ポリテトラフルオロエチレンのマトリックスとしての、該エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマー中の該粒子の分散体であり、それによって、エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーのコーティングをその上に形成する、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

コポリマー (a) を含む組成物において、ポリテトラフルオロエチレンの量が、該ポリテトラフルオロエチレンおよび該コポリマー (a) の合計質量に基づいて 0.5 ~ 10 質量 % である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

パーフルオロポリマー (b) を含む組成物において、エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーおよびポリテトラフルオロエチレン粒子の量が、該パーフルオロポリマー、コポリマーおよびポリテトラフルオロエチレンの合計質量に基づいて、約 10 ~ 30 質量 % である、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 7】

マイクロメートル以下の大きさのポリテトラフルオロエチレン粒子を、エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーにブレンドしてその剛性を低下させるか、またはエチレン / - テトラフルオロエチレンコポリマーと一緒に、溶融成形可能なパーフルオロポリマーにブレンドして、その剛性を増大させることを含む、方法。

【請求項 8】

補剛するためにパーフルオロポリマーにブレンドしたポリテトラフルオロエチレン粒子を、エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマー粒子の中に含ませる、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 9】

ポリテトラフルオロエチレン粒子が、コア / シェルポリマーのコアであり、該コアが該ポリテトラフルオロエチレンを含み、該シェルがエチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

コアがポリテトラフルオロエチレンであり、シェルがコポリマーである、コア / シェルポリマーの形のエチレン / テトラフルオロエチレンコポリマー。

50

【請求項 1 1】

シェルが、ポリテトラフルオロエチレンコアおよびコポリマーシェルの合計質量の少なくとも 72 質量 % を含む、請求項 1 0 に記載のコポリマー。

【請求項 1 2】

ポリマーの平均粒径が 125 nm 以下である、請求項 1 0 に記載のコア / シェルポリマーの水分散液。

【請求項 1 3】

請求項 1 0 に記載のコア / シェルポリマーを含む、熔融混合物。

【請求項 1 4】

コポリマーのマトリックス中の粒子としてコアの分散体を含む、請求項 1 3 に記載の熔融混合物。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン / テトラフルオロエチレンコポリマーの新規応用およびそのポリテトラフルオロエチレンとの新たな関連に関する。

【背景技術】

【0002】

熔融加工可能なパーフルオロポリマーとエチレン / テトラフルオロエチレンコポリマー (E T F E) は異なる性質を有し、その中にはある一定の用途で自身を有用にするものもあれば、不利なものもある。熔融加工可能なパーフルオロポリマー類、特に、一般に F E P と呼ばれる、テトラフルオロエチレン (T F E) とヘキサフルオロプロピレン (H F P) とのコポリマー、または一般に P F A と呼ばれる、テトラフルオロエチレン (T F E) とパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (P A V E) た例えばパーフルオロ (エチルビニルエーテルまたはプロピルビニルエーテル) とのコポリマーは、それぞれ約 260 および 310 で熔融し、また使用温度はそれぞれ 200 および 260 である。これらのコポリマーは、少なくとも 95 という限界酸素指数 (L O I) を有し、これはコポリマーの燃焼を維持するためには、試験燃焼がその中で行われる酸素 / 窒素雰囲気中の酸素含量が少なくとも 95 % であることが必要なため、極めて不燃性であることを意味する。この高い L O I は、これらのコポリマーを、それぞれの高い使用温度で使用できることに役立つ。これらのコポリマーはまた、低屈曲モジュラス、たとえば約 650 ~ 690 M P a (94000 ~ 100,000 p s i) によって特徴づけられる、高い柔軟性も特徴とする。この低屈曲モジュラスの不都合は、パーフルオロポリマーから熔融加工された物品を構造用途のために使用する際に、特別な用心を必要とすることである。たとえば、パーフルオロポリマーから作られたパイプは、その自重でパイプがたわむ傾向を補整するために、近距離で支持されなければならない。パイプ壁を厚くすることによって若干の補剛は得られるが、これには、加工された物品の価格を押し上げるという不都合がある。屈曲モジュラスを高めるために繊維材料を熔融加工可能なパーフルオロポリマー類に混ぜ込むことが知られているが、これらの添加物に伴う問題は、繊維材料がパーフルオロポリマーマトリックスと化学的に異なり、またパーフルオロポリマーマトリックスよりも、パーフルオロポリマー物品と接触するプロセス流体に反応しやすいか、またはパーフルオロポリマー物品の表面から除去されてプロセス流体を汚染する傾向があるかのいずれかまたはその両者であることである。 30 40

【0003】

一般にエチレン含量が 50 モル % である、エチレンとテトラフルオロエチレンとの熔融加工可能なコポリマー類 (E T F E) が開発されており、その熔融温度は約 270 である。この熔融温度は T F E / H F P コポリマーの熔融温度より高いが、E T F E の使用温度ははるかに低い、すなわち、150 である。E T F E は可燃性であるため、すなわち僅か約 30 という L O I を有するため、その使用温度が非常に低い。これは、E T F E 物品が燃焼に付される窒素 / 酸素雰囲気中、僅か 30 % の酸素濃度が、E T F E 物品の燃焼 50

を支持することを意味する。溶融加工可能なパーフルオロポリマーが示す20～30MPaより高い引っ張り強さを必要とする用途では、ETFEが使用されてきた。このコポリマーはまた、少なくとも300%の伸長を示し、これは溶融加工可能なパーフルオロポリマー類の伸長と同様に高い。このETFEはまた、FEPおよびPFAより剛いコポリマーでもあり、1150MPa超の屈曲モジュラスを示す。航空機配線における電気ケーブルの絶縁としての、ETFEの主用途で、ETFEの高い屈曲モジュラスは、航空機内に取り付ける際に、ETFE-絶縁ケーブルの曲げに抵抗して、不都合である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

より柔軟なETFEおよびより剛い溶融加工可能なパーフルオロポリマー、殊にFEPおよびPFAが必要である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明はこれらの要求を満たし、またそうする過程で、新規なETFEを提供する。

【0006】

ETFEおよび溶融加工可能なパーフルオロポリマーに所望の効果を提供することに関して、本発明は、(a)エチレン/テトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE)または(b)溶融加工可能なパーフルオロポリマーのいずれかのマトリックスを含む組成物であり、各マトリックスはマイクロメートル未満の大きさのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子を中に含むが、但しパーフルオロポリマー(b)の中にエチレン/テトラフルオロエチレンコポリマーも含まれる。コポリマー(a)を含む組成物中の添加物の量は、好ましくは、その組成物が、前記コポリマー単独に比して少なくとも20%の屈曲モジュラスの低下を示すのに有効な量である。パーフルオロポリマー(b)を含む組成物中の添加物の量は、好ましくは、その組成物が、前記パーフルオロポリマー単独に比して少なくとも20%の屈曲モジュラスの上昇を示すのに有効な量である。

【0007】

上記ETFEを含む上述の組成物の好ましい調製では、PTFE粒子はETFEが付随し、それによってこの組成物はETFEをさらに含むことになる。一実施態様において、PTFE粒子は付随のETFEで被覆されており、またこのPTFEとETFEとの結合体と、組成物のマトリックスを形成するETFEとの溶融混合により、マトリックスコポリマー由来のETFEおよびマイクロメートル未満のサイズのPTFE粒子が中に分散されているコーティング由来のETFEの両者から、ETFEの組成物が提供される。

【0008】

好ましくは、ETFEで被覆されたPTFE粒子は、コアが前記PTFEであり、シェルが前記ETFEである、コア/シェルポリマー粒子である。シェルは、事実上、PTFE粒子コア上のETFEのコーティングである。あるいは、付随のETFE内に分散されているPTFE粒子で溶融混合を実施し、それによって結果として生じるETFEマトリックスは、PTFE粒子上にコーティングを形成する。この実施態様は、コア/シェルポリマーを溶融混合することによって得ることができ、そこでETFEシェルはその微粒子独自性を喪失し、マトリックス内に分散されたPTFE粒子としての、PTFEコアのマトリックスになる。したがって、この実施態様によれば、PTFE粒子/ETFEマトリックスブレンドの押出ペレット状の微粒子ETFEは、一般に、やはり溶融押出ペレット状のETFEマトリックスコポリマーと溶融混合され、ETFE(a)を含む組成物を形成する。このアプローチを使用して、パーフルオロポリマー(b)を含む組成物を形成することができる。

【0009】

コポリマー(a)を含む組成物では、前記ポリテトラフルオロエチレンは、好ましくは、前記ポリテトラフルオロエチレンおよびコポリマー(a)の合計質量を基準にして0.5～10質量%である。パーフルオロポリマー(b)を含む組成物では、ETFEおよび

10

20

30

40

50

ポリテトラフルオロエチレン粒子の合計量は、好ましくは、前記パーフルオロポリマー、E T F E および P T F E の合計質量を基準にして 1 0 ~ 3 0 質量 % である。

【 0 0 1 0 】

本発明はまた、マイクロメートル未満の大きさのポリテトラフルオロエチレン粒子を、E T F E に混ぜ込んで剛性を低下させるか、または E T F E と一緒に溶融加工可能なパーフルオロポリマーに混ぜ込んで剛性を増加させるかのいずれかを含む、方法でもある。上述の通り、その剛性を低下させるために前記 E T F E に混ぜ込まれるポリテトラフルオロエチレンの粒子は、好ましくは微粒子 E T F E 内に含まれており、それによって P T F E 粒子は E T F E で被覆されている。好ましくは、P T F E 粒子は、コア / シェルポリマーのコアである、すなわち、そのコアは P T F E を含み、またそのシェルは E T F E を含む。こうした選好はまた、パーフルオロポリマーの補剛にも適用される。本発明の組成物態様と同様、E T F E の剛性の低下は、好ましくは少なくとも 2 0 % の屈曲モジュラスの減少を特徴とし、またパーフルオロポリマーの屈曲モジュラスの増加は、上述の通り、少なくとも 2 0 % である。

10

【 0 0 1 1 】

本発明のもう 1 つの実施態様は、コア / シェルポリマーの形のエチレン / テトラフルオロエチレンコポリマー (E T F E) であって、そのコアはポリテトラフルオロエチレンであり、そのシェルは E T F E である。これは、E T F E の新組成物であり、この新組成物は、驚くほど高い L O I を示し、その使用温度上昇させることを可能にする。

20

【 0 0 1 2 】

本コア / シェルポリマーの一形態は、後述する通り、その中で重合によってポリマーが形成される水分散液であり、またそのコア / シェルポリマーの平均粒径は、1 2 5 n m 以下、好ましくは 1 0 0 n m 以下である。本コア / シェルポリマーは、他の形態、たとえば分散コア / シェルポリマー粒子を凝析させることにより形成される凝塊、すなわち、一次粒子の凝塊等を、とることができる。この凝塊を乾燥させて一次粒子の集塊物 (二次粒子) を形成することができ、またこのようにして、一次粒子を、たとえば押出機内等で、溶融混合に付して押出ペレットを形成することができる。これらのコア / シェルおよび溶融混合物形のいずれかを使用して、本組成物を形成することができ、また本発明の方法を実施することができる。結果として生じる溶融混合物は、P T F E コアの分散を、マイクロメートル未満の大きさの粒子として、E T F E のマトリックス中に含む。

30

【 0 0 1 3 】

本発明の全ての実施態様で、マイクロメートル未満の大きさの P T F E 粒子は、コア / シェルポリマーのコアとして存在してもそうでなくても、非溶融流動性である。実施例で調製されるコア / シェルポリマーで、P T F E コアは、非溶融流動性である。

【 0 0 1 4 】

コア / シェルポリマーを構成するフルオロポリマー類は、E T F E が、コア / シェルポリマーのシェルであっても、分散した P T F E 粒子用のマトリックスであっても、溶融加工可能なパーフルオロポリマーと同様の化学的不活性を有し、また、非フルオロポリマー添加物と比較するとき、そのブレンドから溶融加工された物品の表面から除去される傾向が少ない。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

この詳細な説明で、コア / シェルポリマーを最初に説明し、続いて、溶融加工可能なパーフルオロポリマーの補剛および E T F E マトリックスポリマー類の剛性減少について説明する。

【 0 0 1 6 】

本コア / シェルポリマーの P T F E コアは、T F E の従来の水分散重合により生成され、微粉形 P T F E を生じる。本微粉形 P T F E は、たとえば少なくとも 1 , 0 0 0 , 0 0 0 という高分子量を有するため、溶融状態で流動しない。このような P T F E はまた、剪断を受けたとき、微小繊維化可能である。コア / シェルポリマーのコアを形成する分散し

50

た P T F E 粒子の製造後、T F E の重合を停止して、結果として生じる P T F E を分離し、たとえば、オリフィスを通り抜ける溶融ポリマーの圧入 (5 k g 重) を含む A S T M D 1 2 3 8 - 9 4 a の試験手順等によって、流動性を試験する場合、3 8 0 における溶融 P T F E は、オリフィスを通して流動しない。このような P T F E はまた、高い溶融クリープ粘度を有するが、これは、時には比溶融粘度と呼ばれ、米国特許第 3 , 8 1 9 , 5 9 4 号明細書の比溶融粘度測定手順を参照している米国特許第 6 , 8 4 1 , 5 9 4 号明細書にさらに説明かつ定義されているとあり、既知の引張応力を 3 0 分間受けた P T F E の溶融スライバーの伸長率の測定を含む。この試験では、試験手順に従って製造された溶融スライバーに、溶融クリープ粘度の測定開始前に負荷をかけて 3 0 分間維持し、次いで、次の 3 0 分の加重中に、この測定を行う。P T F E は、全て 3 8 0 で、好ましくは少なくとも約 1×10^6 P a · s、より好ましくは少なくとも約 1×10^7 P a · s、最も好ましくは少なくとも約 1×10^8 P a · s の溶融クリープ粘度を有する。この温度は、P T F E の第一溶融温度および第二溶融温度である、それぞれ 3 4 3 および 3 2 7 より、十分高い。

【 0 0 1 7 】

コアがそれから製造される P T F E は、テトラフルオロエチレンのホモポリマーであってもよく、あるいは、たとえばヘキサフルオロプロピレン、またはアルキル基が直鎖であっても分岐していてもよく、また 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、少量のコモノマーとのテトラフルオロエチレンのコポリマーであってもよく、これは T F E の焼結性を改善し、T F E ホモポリマーと比較して、より低い透過性およびより大きい屈曲寿命等の改善を得る。コモノマー改良 P T F E は、時により、ただ単に改良 P T F E と呼ばれることもある。改良 P T F E の例は、米国特許第 3 , 1 4 2 , 6 6 5 号明細書、米国特許第 3 , 8 1 9 , 5 9 4 号明細書、および米国特許第 6 , 8 7 0 , 0 2 0 号明細書に開示されており、またこの改良 P T F E は、本発明のコア / シェルポリマーのコアとして使用することができる。米国特許第 3 , 1 4 2 , 6 6 5 号明細書および米国特許第 3 , 8 1 9 , 5 9 4 号明細書は、0 . 0 5 ~ 0 . 3 質量 % の範囲内という、P T F E 中の非常に少ない改良剤含量を開示し、米国特許第 6 , 8 7 0 , 0 2 0 号明細書は、約 0 . 5 ~ 1 0 質量 % という、より高い改良剤含量を開示している。簡単にするために、また改良 P T F E は、同じ非溶融流れ、P T F E ホモポリマーの高い溶融クリープ粘度を示すため、このタイプの P T F E を、本明細書で使用される用語ポリテトラフルオロエチレンまたは P T F E に包含する。

【 0 0 1 8 】

P T F E コアは、コアの周囲 (上) への共重合によりエチレン / テトラフルオロフルオロエチレンコポリマーで被覆されて、コアの周囲にコポリマーのシェルを形成する。エチレンと T F E とのコポリマー類は一般に、総計 1 0 0 モル % に対して 4 0 ~ 6 0 モル % の各モノマーを含み、また好ましくは追加的共重合モノマー、たとえばパーフルオロアルキルエチレン、好ましくはパーフルオロブチルエチレン等を含む。E T F E は、ポリマー鎖を構成するエチレンおよび T F E 繰り返し単位から主に成るが、コポリマーの特性の改善、たとえば高温脆性の低下のために、少なくとも 1 個の炭素原子、好ましくは少なくとも 2 個の炭素原子を含む、エチレン / フルオロエチレンコポリマーにおける側鎖を提供する、連鎖移動剂的に (t e l o g e n i c a l l y) 不活性な共重合可能なビニルモノマーを用いて共重合が実施されることが好ましい。追加的モノマー類の例としては、パーフルオロアルキルエチレン、たとえばパーフルオロブチルエチレン等、パーフルオロ (エチルビニルエーテルまたはプロピルビニルエーテル)、ヘキサフルオロイソブチレン、および $C H_2 = C F R_f$ (ここで、 R_f は $C_2 \sim C_{10}$ フルオロアルキルである)、たとえば $C H_2 = C F C_5 F_{10} H$ 等、ヘキサフルオロプロピレン、およびフッ化ビニリデンなどがある。一般に、追加的モノマーは、T F E およびエチレンの総モル数を基準にして、0 . 1 ~ 1 0 モル % で存在する。このようなコポリマーは、米国特許第 3 , 6 2 4 , 2 5 0 号明細書、米国特許第 4 , 1 2 3 , 6 0 2 号明細書、米国特許第 4 , 5 1 3 , 1 2 9 号明細書、および米国特許第 4 , 6 7 7 , 1 7 5 号明細書にさらに記述されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

本発明のポリマーのコアおよびシェルを形成するために使用される水分散重合は、フリーラジカル開始剤を使用して重合を起こさせ、またポリマー粒子が水性媒体中で形成されると、界面活性剤がポリマー粒子を分散させる。P T F E コアを形成するために使用される開始剤は、一般に、コポリマーシェルを形成するためにも使用される。両重合で使用される開始剤の例は、たとえば米国特許第 3 , 8 5 9 , 2 6 2 号明細書に記載の、マンガンの酸類および塩類、たとえば、過マンガン酸のアルカリ金属塩類およびアルカリ土類金属塩類等である。このような塩類の例は、過マンガン酸カリウムおよび過マンガン酸ナトリウムである。好ましくは、還元剤、たとえばシュウ酸または亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩が、この開始剤と組み合わせて使用される。水分散重合で使用される分散剤の例としては、パーフルオロオクタン酸アンモニウムおよびパーフルオロアルキルエタンスルホン酸塩類、たとえばアンモニウム塩などがある。水性媒体中の界面活性剤の濃度は一般に、水性媒体の質量基準にして 0 . 4 質量 % 未満である。本方法の共重合ステップは、好ましくは、水性媒体中、連鎖移動剤 (C T A)、たとえばエタン等のアルカンが存在する条件下で実施される。

10

【 0 0 2 0 】

本発明のコア / シェルポリマーを製造するために使用することができる一般的な水分散重合方法は、水性媒体を攪拌オートクレーブに予め装入するステップ、オートクレーブを脱酸素化するステップ、T F E で所定のレベルまで加圧するステップ、必要に応じて改質用モノマーを加えるステップ、攪拌ステップ、システムを所望の温度、たとえば、6 0 ~ 1 0 0 に至らしめるステップ、開始剤を導入するステップ、所望のコア / シェルポリマー中のコア含量によって異なる所定の基準に従ってさらに T F E を添加するステップ、および温度を制御するステップを含む。同一速度または異なる速度での開始剤添加は、バッチを通してでもよく、またはバッチの一部であってもよい。装置により一定ではない製法および操作パラメータは通例、重合を通して温度がほぼ一定に保持されるように選択される。エチレンと T F E モノマーを共重合してコポリマーシェルを製造するためには、重合温度ならびにエチレン、T F E、および追加的ビニルモノマーの添加順序が、ビニルモノマーの独自性に応じて異なるであろうことを除き、この同一基本手順に従う。コアを製造するための重合と、シェルを製造するための共重合との間の移行は、実施例で示される通りであってもよい。移行のタイミングは、コア / シェルポリマーにおける P T F E コアの所望の質量比率を得るために設定される。質量 % コアは、コアの重合で消費された T F E の質量を、シェルの重合で消費された T F E および他のモノマー類の質量と比較することによって、決定することができる。好ましくは、この移行は、P T F E コアを形成する重合段階を停止し、次いでこのコア上にコポリマーシェルを形成するための重合条件を確定することにより実行される。移行は、別の反応器内で実施することができ、P T F E 粒子を取り巻く E T F E シェルの共重合のための種の役割を果たすように、その反応器に P T F E 粒子の水分散液を移す。

20

30

【 0 0 2 1 】

E T F E の熔融流動性を保持するために、P T F E コアの量は限定される。好ましいコア / シェル組成物は、そのシェルが、前記 P T F E コアおよび前記コポリマーシェルの合計質量の少なくとも約 7 2 質量 % を含み、またその P T F E コアは、コアおよびシェルの合計質量を基準にして、少なくとも 1 質量 % のコア / シェルポリマーを含む。シェルポリマーはコアポリマーより低密度であるため、容量 % (V o l %) は質量 % よりも大きく、好ましい 7 2 質量 % のシェル含量は、コア / シェルポリマーの容量の少なくとも約 7 8 % を構成するシェルに相当する。

40

【 0 0 2 2 】

好ましくは、コアの量は、シェルポリマーの量が、コアおよびコポリマーシェルの合計質量の 7 5 ~ 9 8 質量 %、より好ましくは 8 5 ~ 9 8 質量 % を含む量になる。これは、シェルポリマー単独のものによく似た、熔融加工可能なコア / シェルポリマーを提供する。コア / シェルポリマーが、本質的に単独で、たとえば射出成形射出成形または押出等によ

50

って、物品類の溶融加工に使用されるのであれば、このことは重要である。後述する通り、コア/シェルポリマーがE T F Eまたはパーフルオロポリマーマトリックスポリマーにおける添加物として使用されるとき、高いE T F Eシェル含量は、さほど重要ではない。

【0023】

P T F E粒子は、ポリマーシェルの核（共重合部位）であるため、コア上にコポリマーの形成を伴うポリマー粒径の構築は、結果的に、約90nm以下の平均粒径を有する、非常に小さいポリマー粒子を生じる。T F E重合条件は、改良P T F Eコアを形成するための、T F Eと改質用モノマーとの共重合を含め、小さいP T F E粒子を核として生じるために選択される。この重合結果を得るための一方法は、たとえば米国特許第6,395,848号明細書に開示されているフッ素系界面活性剤の組み合わせの使用であり、それは、(a)フルオロアルキル酸（カルボン酸またはスルホン酸）または塩、たとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムおよび(b)パーフルオロポリエーテル酸（カルボン酸またはスルホン酸）または塩、たとえば上記特許の表1(13列)に開示されているP F P E - 1 ~ P F P E - 7等の混合物である。好ましくは、(a)の量は、(a)および(b)の合計質量の5質量%未満である。

10

20

【0024】

水性媒体中に存在する界面活性剤は、重合反応を完了させて、所望の水性媒体中に固形分を得るまで、ポリマー粒子の安定した分散を維持する。好ましくは、そのポリマー粒子は、水性媒体およびコア/シェルポリマー粒子の合計質量の、少なくとも約15質量%、より好ましくは少なくとも約20質量%を構成する。分散コア/シェルポリマー粒子は、重合の間に適用した攪拌よりも増強した攪拌等の従来の方法または電解質の添加によって、意図的に凝析させることができる。あるいは、たとえば米国特許第5,708,131号(Morgan)明細書に開示されている凍結/解凍方法によって、凝析を行うことができる。

【0025】

P T F Eコアの粒径は、一般に60nm以下であり、大抵は50nm以下である。これらは、本発明のコア/シェルポリマーと、上述の組成物(a)および(b)を形成するための溶融混合物とを、溶融混合することによって形成されるコポリマーマトリックス中のコア粒子の粒径となる。

30

【0026】

本発明の方法は、従前のE T F Eと同様に使用することができるE T F Eを提供する。少量のP T F Eコアの存在は、シェルコポリマーと化学的に全く違ってても、E T F E特性を損ねない。コアを形成するための重合と、シェルを形成するための重合との間の移行は、コアおよびシェルを形成する不相溶性のポリマー間に均質性を与える。

【0027】

屈曲モジュラスを高めるために微粒子E T F Eが添加される溶融加工可能なパーフルオロポリマーに関して、パーフルオロポリマーの接頭語「パー」が示す通り、パーフルオロポリマーを構成する炭素原子に結合されている一価原子は、全てフッ素原子である。他の原子が、ポリマー末端基、すなわちポリマー鎖を終結させる基に、存在してもよい。本パーフルオロポリマーは、パーフルオロプラスチックであって、パーフルオロエラストマーではない。

40

【0028】

本発明で使用されるパーフルオロポリマー類のメルトフローレート(MFR)は、所期の用途に応じて、大きく異なってもよい。従って、ASTM D-1238-94aに準拠し、米国特許第4,952,630号明細書に開示されている詳細な条件に従って、樹脂の標準規格である温度で測定するとき、溶融加工可能なパーフルオロポリマーのMFRは、約0.1~500g/10分の範囲であってもよいが、通常は約0.5~100g/10分、より好ましくは0.5~50g/10分が好ましい(たとえば最も一般的な溶融加工可能なフルオロポリマーに適用でき、共に、Plastometer(登録商標)内の樹脂溶融温度として372を特定している、ASTM D 2116-91aおよび

50

A S T M D 3307-93を参照されたい)。測定された時間に P l a s t o m e t e r (登録商標)から押し出されるポリマーの量を、A S T M D 1238-94aの表2に従って、g / 10分という単位で報告する。

【0029】

本発明で使用することができるパーフルオロポリマー類の例としては、テトラフルオロエチレン (T F E) と、1つまたは複数の重合可能な過フッ素化モノマー類、たとえば3~8個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィン、たとえばヘキサフルオロプロピレン (H F P) 等、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) との、コポリマー類がある。好ましい P A V 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) などがある。本コポリマーは、幾つかの P A V E モノマー類、たとえば、製造業者に M F A と呼ばれることもある、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) コポリマー等を使用して製造することができる。好ましいパーフルオロポリマーは、コポリマー総計100質量%に対して、H F P 含量が約5~17質量%である T F E / H F P コポリマーであり、より好ましくは H F P 含量が約5~17質量%であり、P A V E 含量、好ましくは P E V E が、約0.2~4質量%であり、残りは T F E である、T F E / H F P / P A V E と例えば P E V E または P P V E 等である。本 T F E / H F P コポリマー類は、第3のコモノマーが存在しても存在しなくても、一般に F E P として知られる。T F E / P A V E コポリマー類は、一般に P F A として知られ、P A V E が P P V E または P E V E である時も含め、少なくとも約2質量%の P A V E を有し、また一般に約2~15質量%の P A V E を含む。P A V E が P M V E を含むとき、その組成は、約0.5~13質量%のパーフルオロ (メチルビニルエーテル) および約0.5~3質量%の P P V E であり、総計100質量%の残りは T F E であって、上述の通り、M F A と呼ばれることもある。

【0030】

一般に、本溶融加工可能なパーフルオロポリマーは、水分散重合によって生成され、そのパーフルオロポリマーは、マイクロメートル未満の大きさのポリマー粒子として水分散液中に存在する。上述のコア/シェルポリマーの場合と同様に、パーフルオロポリマーの水分散液は、凝析して二次粒子を形成することができ、次には溶融を受けてペレットにすることができる。

【0031】

マイクロメートル未満の大きさの P T F E 粒子を含む微粒子 E T F E と、溶融加工可能なパーフルオロポリマーとをブレンドする方法は、こうしたポリマー類の形状によって異なる。たとえば、コア/シェルポリマー粒子の水分散液および溶融加工可能なパーフルオロポリマーのマイクロメートル未満の大きさの粒子は、凝析を引き起こさずに一緒に混合することができ、その後共凝析が続いて起こり、結果として生じる二次粒子は、両ポリマーの一次粒子を含む。こうした粒子の融合産物は、マイクロメートル未満の大きさの P T F E 粒子および E T F E の両者が中に分散されている、溶融加工可能なパーフルオロポリマーコポリマーのマトリックスを含む。この融合産物は、溶融加工可能なパーフルオロポリマーの融点より高い温度での圧縮成形によって得られる。あるいは、押出および射出成形等の溶融加工方法で起こるように、二次粒子を溶融ブレンドさせることができる。溶融ブレンドの場合、押出機が混合に好適であり、二軸スクリュウ押出機がこの目的に特に適する。

【0032】

パーフルオロポリマーへのコア/シェルポリマー添加物は、E T F E の一微粒子形である。別の微粒子形は、重合媒体中に分散されたコア/シェル粒子の凝塊である。凝集すると、こうしたコア/シェルポリマー粒子は塊になり、またこの集塊物の乾燥によって二次粒子、すなわち、コア/シェルポリマー粒子 (一次粒子) の集塊物を生じ、この集塊物は

概して約10～400 μm の平均粒径を有する。こうした集塊物の溶融混合、続くペレット化の結果として、各々、E T F Eマトリックスおよびその中のマイクロメートル未満の大きさのP T F E粒子の分散から成るペレットが得られる。一般に、このようなペレットは、直径が少なくとも約3000 μm 、長さが少なくとも1000 μm になる。

【0033】

パーフルオロポリマーは、コア/シェルポリマーと同じ形状を有することができる。本組成物は、コア/シェルポリマーの水分散液とパーフルオロポリマーとを一緒に混合すること（湿式混合）によって、または各ポリマーの二次粒子を一緒に混合することによって、または各ポリマーのペレットを一緒に混合すること（乾燥混合）によって、形成することができる。結果として生じる混合物は、射出成形および押出等の溶融加工方法で生じるように、圧縮成形されても、溶融混合されても、結果として生じる溶融混合物は、マイクロメートル未満の大きさのP T F E粒子と、パーフルオロポリマーのマトリックス中のコア/シェルポリマーのシェル由来のE T F Eの分散である。好ましくは、本組成物は、E T F E、P T F E、および溶融加工可能なパーフルオロポリマーの総質量を基準にして、約10～30質量%、好ましくは15～30質量%のE T F EおよびP T F Eを含む。

10

【0034】

本コア/シェルポリマー中のP T F Eコアの質量%は、主としてP T F Eから主としてE T F Eまで、必要に応じて様々であってもよく、たとえば全100質量%のコア/シェルポリマーに対して、1～99質量%、好ましくは約5～95質量%の各ポリマーであってもよい。本発明の一実施態様によれば、コア/シェルポリマーのE T F E含量は、コア/シェルポリマーの総質量を基準にして、少なくとも約50質量%、好ましくは少なくとも約60質量%であり、いずれの場合にも、最小E T F E含量は少なくとも約5質量%である。E T F Eシェル質量%が大きければ大きいほど、屈曲モジュラス上昇のために溶融加工可能なパーフルオロポリマーに添加されるコア/シェルポリマーの量は少なくなる。

20

【0035】

P T F Eの屈曲モジュラスは、溶融加工可能なパーフルオロポリマーのそれとほぼ同じであり、E T F Eの屈曲モジュラスは、パーフルオロポリマーのその約2倍である。ブレンドの屈曲モジュラスが、存在する全てのポリマー類の屈曲モジュラスを反映すると仮定すれば、全組成物の剛性の改善は、溶融加工可能なパーフルオロポリマーに混ぜ込まれたE T F EおよびP T F Eの屈曲モジュラスの加重平均から予測されるであろうものよりはるかに大きいであろう。

30

【0036】

E T F Eがマトリックスポリマーであり、またマイクロメートル未満の大きさのP T F E粒子が中に分散することによって低下した剛性を有するようにE T F Eが製造される、本発明の実施態様に関して、このE T F Eは、上述したコア/シェルポリマーのE T F Eシェルに関して上述したE T F Eのいずれであってもよい。このようなE T F Eは、シェルのE T F Eと完全に一致する必要はないが、一緒に溶融混合するとき、2つのE T F Eが区別できないように、シェルE T F Eと相溶性であることが好ましい。コア/シェルポリマーを、E T F Eマトリックスポリマーと溶融混合するとき、E T F Eシェルは、E T F Eマトリックス内でその独自性を失い、結果として生じる組成物は、実質的に、分散されたマイクロメートル未満の大きさのP T F E粒子ならびにマトリックスポリマーおよびE T F Eシェルに由来するE T F Eマトリックスである。組成物(a)を形成するために一緒に混合されるコア/シェルポリマーおよびE T F Eマトリックスポリマーの形状は、溶融加工可能なパーフルオロポリマーの剛性に関して上述したものと同じであってもよい（組成物(b)）。

40

【0037】

出発点として、剛性を低下させるためのE T F Eへの添加物がコア/シェルポリマーである代わりに、コア/シェルポリマーのP T F EおよびE T F E成分を別々に重合化し、続いて、結果として生じる水分散液と一緒に混合し、その後共凝析が続いてもよく、それによって結果として生じる乾燥した二次粒子（平均粒径10～400 μm ）は、各々、

50

両ポリマーの一次粒子から構成される。これらの二次粒子と一緒に溶融混合することにより、コア/シェルポリマーの溶融混合物に似た添加物形、すなわち、マイクロメートル未満の大きさのPTFE粒子が中に分散されたETFEのマトリックスを提供する。ETFEマトリックスへのETFE/PTFE添加物の1つの溶融混合形は、ETFEおよびPTFEのブレンドの溶融押出によって得られるペレットなどの微粒子形であろう。本PTFEの平均粒径は、コア/シェルポリマーのPTFEコアに関して上述したものと同じである。

【0038】

ETFEマトリックスポリマーおよびETFE/PTFE添加物の組成物の形成は、ETFE/PTFE/パーフルオロポリマー組成物に関して上述したものと同一方法であってもよい。このように、本ETFEマトリックスポリマーは、ETFEおよびPTFEと、コア/シェルポリマーまたは混合分散のいずれかとして、全て混合分散として、ブレンドすることができ、その後、共凝析および乾燥が続く。コア/シェルポリマーまたはETFEとPTFE一次粒子の混合物のいずれかの両一次粒子、およびETFEマトリックスの一次粒子を含有する二次粒子を生じるか、または混合二次粒子として生じ、コア/シェルポリマーのいずれかの一次粒子のみ、または、PTFEおよびETFEの別々の一次粒子を含むものもあり、ETFEマトリックスポリマーの一次粒子のみを含むものもある。これらの混合物は、上述と同様に、融合物品に加工処理することができる。あるいは、コア/シェルポリマーまたはETFEおよびPTFE二次粒子のブレンドを先ずペレット化し、次いでペレット化したETFEと溶融ブレンドしてもよい。ペレットの効率よいブレンドには、良好な混合用に調整された二軸押出機が好ましい。

10

20

【0039】

PTFE/ETFE添加物が形成されても、低剛性ETFE組成物は、これら2つのポリマーを合計した質量を基準にして一般に約0.5~10質量%のPTFE粒子および99.5~90質量%のETFEを含む。

【0040】

コア/シェルポリマー中のPTFEコアの質量%は、主としてPTFEから主としてETFEまで、必要に応じて、様々であってもよく、全100質量%のコア/シェルポリマーに対して、1~99質量%、好ましくは約5~95質量%の各ポリマーであってもよい。PTFEコア質量%が大きいほど、屈曲モジュラス低下のためにETFEに添加されるコア/シェルポリマーの量は少なくなり、ETFEマトリックス中に分散されるPTFE粒子は、PTFEおよびETFEマトリックスを合計した質量、すなわち、コア/シェルポリマーのシェル由来のETFEに、そのコア/シェルポリマーが添加されるETFEを加えた質量を基準にして、約0.5~10質量%という結果になる。好ましくは、コア/シェルポリマーのシェルのETFE含量は、このETFEが、ETFEマトリックスの25質量%以下を成す量である。このような組成態様はまた、マトリックスETFEへの添加物のための出発点としての、ETFEおよびPTFEの別々の水分散液にも適用される。

30

【0041】

本ETFEマトリックスポリマー（シェルポリマー）は、溶融加工可能なパーフルオロポリマーより大きい引っ張り強さを有する強靱なコポリマーであり、たとえば少なくとも30MPa、好ましくは少なくとも35MPaの引っ張り強さ、および少なくとも約280%の伸長を有する。本コポリマーはまた、少なくとも約1150MPa、時には1300MPaより大きい、高屈曲モジュラスを有する。本発明の実行は、この屈曲モジュラスをかなり低下させ、伸長を犠牲にせずに、少なくとも20%の屈曲モジュラス低下をもたらす。ETFEは、PTFE融点より高温で互いに接触して加熱し、次いで冷却するとき、PTFEに付着せず、これらのポリマーが不相溶性であることが分かる。このように、本PTFE粒子を本ETFEマトリックスに組み入れることにより、ETFEの屈曲モジュラスを低下させ、より柔軟にすることは驚きである。

40

【実施例】

50

【 0 0 4 2 】

試験ポリマーから成形された、5 インチ × 1 / 4 インチ × 1 / 8 インチのブランクを、試験直前に 2 3 、および相対湿度 5 5 % で 8 8 時間、状態調整し、A S T M D 2 8 6 3 - 0 6 a、手順 A / 試験方法 A の手順に従って L O I を測定する。P T F E 単独で作られた試験ポリマーは、9 5 という L O I を示す。エチレン / フルオロエチレンポリマー単独の試験ポリマーは、3 0 ~ 3 1 という L O I を示す。混合の法則を適用することによって、コア / シェルポリマーの L O I 計算値が得られる。計算例（実施例 1 について）：9 5 の L O I を有するコア 1 2 . 6 質量 % + 3 1 の L O I を有するシェル 8 7 . 4 質量 % = 3 9 の L O I

【 0 0 4 3 】

平均粒径（直径）は、本明細書で言及されるとき、A S T M D 4 4 6 4 のレーザー光散乱法で測定される R D P S（原分散粒径）である。

【 0 0 4 4 】

屈曲モジュラスは、以下の手順で形成される圧縮成形ブランクについて、A S T M D - 7 9 0 に従って 2 3 で測定する：マトリックスポリマー粉末とコア / シェルポリマー粉末のブレンドを、温度 3 5 0 で 2 0 , 0 0 0 ポンド（9 0 7 0 k g）の力で圧縮して、6 × 6 インチ（1 5 . 2 × 1 5 . 2 c m）の圧縮成形物を作る。より詳細には、厚さ 6 0 ミルのブランクを作るために、粉末ブレンドを厚さ 5 5 ミル（1 . 4 m m）のチェースに溢れる量で加える。このチェースは、6 × 6 インチの試料サイズを画定する。圧縮成形機のプレートにくっつくのを避けるために、チェースおよび粉末充填物を 2 枚のアルミニウムホイルシートの間に挟む。定盤を 3 5 0 に加熱する。このサンドイッチを先ず約 2 0 0 ポンド（9 1 k g）で 5 分間プレスし、粉末ブレンドのポリマーを溶融して融合させ、続いて 1 0 , 0 0 0 ポンド（4 5 3 5 k g）で 2 分間、続いて 2 0 0 0 0 ポンド（9 0 7 0 k g）で 2 分間プレスし、その後押圧を解除し、チェースおよびアルミニウムホイルのシートから圧縮成形物を外し、ブランクのそりを防止するために重しをして、空気中で冷却する。

【 0 0 4 5 】

伸長（破壊時）は、厚さ 6 0 ミル（1 . 5 m m）の圧縮成形ブランクから打ち抜かれた幅 1 5 m m × 長さ 3 8 m m、ウェブ厚さ 5 m m の、ダンベル形試験標本で、A S T M D 6 3 8 - 0 3 の手順によって測定する。

【 0 0 4 6 】

実施例 1

重合は、容量 1 0 ガロン（4 0 リットル）の攪拌圧力容器で実施する。使用前に、この容器に脱塩水 4 4 ポンド（2 0 k g）、過硫酸アンモニウム 5 g、および 2 0 質量 % のペルフルオロオクタン酸アンモニウム水溶液 8 0 m l を装入する。この容器を 3 0 分間沸騰（1 0 0 ° C）させる。内容物を排出する。

【 0 0 4 7 】

重合のプリチャージは以下の通りである：

脱塩水、4 0 ポンド（1 8 k g）；

K r y t o x（登録商標）1 5 7 F S L パーフルオロポリエーテル酸、2 g；

シュウ酸、1 . 0 g；

ピロ亜硫酸カリウム、0 . 2 g；

コハク酸、1 . 0 g；

ペルフルオロオクタン酸アンモニウム、2 0 質量 % 水溶液 3 0 0 m l。

【 0 0 4 8 】

重合開始剤は、脱塩水 1 リットル当たり、過マンガン酸カリウム 7 . 2 g とリン酸アンモニウム 1 g である。

【 0 0 4 9 】

5 0 、1 0 ~ 1 5 p s i g（1 7 2 ~ 2 0 7 k P a）で、容器に、T F E を装入し、排気する。酸素を排除するために、これを 2 回繰り返す。プリチャージを加え、次いで T

10

20

30

40

50

TFEを加えて、圧を225psig(1.65MPa)とする。攪拌(44rpm)を開始する。開始剤溶液50mlを50ml/分に加え、次いで開始剤溶液を1ml/分に加え始める。容器圧が10psi(70kPa)低下したとき、重合が開始すると考えられ、その時点で圧を225psig(1.65MPa)に戻す。容器内容の温度を50に調整し、TFE給送を0.06ポンド/分(27g/分)に設定する。必要に応じて容器をガス抜きし、圧を225psig(1.65MPa)以下に維持する。15分後(コアタイム)、圧は150psig(1.14MPa)であり、攪拌を止め、TFEおよび開始剤溶液給送を停止する。容器をガス抜きして排気し、25に冷却する。これで、PTFEコアの形成が完了する。

【0050】

次いで、容器に、8インチHg(27kPa)までエタンを装入する。容器を50に加熱し、エチレンを装入して圧を25psi(170kPa)上昇させ、次いでTFEを加えて圧を225psig(1.65MPa)に上昇させる。攪拌(44rpm)を開始する。容器へのエチレンの流れを0.017ポンド/分(7.7g/分)に、またTFEの流れを0.06ポンド/分(27g/分)に定め、必要に応じてガス抜きして圧を225psig(1.65MPa)に維持する。エチレンおよびTFEのこうした給送は、エチレンおよびTFE含量が各々約50モル%であるETFEコポリマーを提供する。パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)20mlを注入する。開始剤溶液100mlを50ml/分に加え、次いで開始剤溶液を2ml/分で給送する。容器圧が10psi(70kPa)低下したとき、重合が開始すると考えられ、その時点で、TFEで圧を225psig(1.65MPa)に戻す。温度を50に維持し、0.9ml/分でPEVE給送を開始する。重合を220分間(シェルタイム)続け、次いで攪拌を止め、容器をガス抜きし、内容を排出する。結果として生じる分散の質量は、53.4ポンド(24kg)であり、固体は22.3%である。モノマー消費から、コアはコア/シェルポリマーの12.6質量%であり、シェルは87.4質量%であることが分かる。PTFEコアのRDP Sは38nmであり、コア/シェルポリマーのRDP Sは76nmである。コア/シェルポリマーのLOI測定値が44であるのに対してLOIの計算値は39である。

【0051】

実施例 2

実施例2は、コアタイムが5分であり、またシェルタイムが170分であること以外は、実施例1の手順に従う。結果として生じる分散は、固体17%であって、コアはコア/シェルポリマーの5.9質量%であり、シェルは94.1質量%である。コアのRDP Sは26nmであり、コア/シェルポリマーのRDP Sは68nmである。コア/シェルポリマーのLOI測定値は37.4であるのに対して、計算値は34.7である。

【0052】

実施例 3

重合は、容量10ガロン(40リットル)の攪拌圧力容器で実施する。使用前に、容器に脱塩水44ポンド(20kg)、過硫酸アンモニウム5g、およびペルフルオロオクタン酸アンモニウムの20質量%水溶液80mlを装入する。この容器を30分間沸騰(100°C)させる。内容物を排出する。

【0053】

重合のプリチャージは下記の通りである：

脱塩水、40ポンド(18kg)；

Krytox(登録商標) 157 FSLパーフルオロポリエーテル酸、2g；

シュウ酸、1.0g；

ピロ亜硫酸カリウム、0.2g；

コハク酸、1.0g；

ペルフルオロオクタン酸アンモニウム、20質量%水溶液300ml。

【0054】

10

20

30

40

50

重合開始剤は、脱塩水 1 リットル当たり、過マンガン酸カリウム 7.2 g とリン酸アンモニウム 1 g である。

【0055】

50、10~15 psig (172~207 kPa) で、容器に、TFE を装入し、排気する。酸素を排除するために、これを 2 回繰り返す。プリチャージを加え、次いで TFE を加えて、圧を 225 psig (1.65 MPa) とする。攪拌 (44 rpm) を開始する。開始剤溶液 50 ml を 50 ml / 分で加え、次いで開始剤溶液を 1 ml / 分で加え始める。容器圧が 10 psi (70 kPa) 低下したとき、重合が開始すると考えられ、その時点で圧を 225 psig (1.65 MPa) に戻す。容器内容の温度を 50 に調整し、TFE 給送を 0.06 ポンド / 分 (27 g / 分) に設定する。必要に応じて容器をガス抜きし、圧を 225 psig (1.65 MPa) 以下に維持する。30 分 (コアタイム) 後、圧は 109 psig (0.85 MPa) であり、攪拌を止め、TFE および開始剤溶液給送を停止する。容器をガス抜きして排気し、25 に冷却する。これで、PTFE コアの形成が完了する。

10

【0056】

容器を 50 に加熱し、エチレンを装入して圧を 25 psi (170 kPa) だけ上昇させ、次いで TFE を加えて圧を 225 psig (1.65 MPa) に上昇させる。攪拌 (44 rpm) を開始する。容器へのエチレンの流れを 0.017 ポンド / 分 (7.7 g / 分) に、また TFE の流れを 0.06 ポンド / 分 (27 g / 分) に定め、必要に応じてガス抜きして圧を 225 psig (1.65 MPa) に維持する。パーフルオロ (エチルビニルエーテル) (PEVE) 20 ml を注入する。開始剤溶液 100 ml を 50 ml / 分で加え、次いで開始剤溶液を 2 ml / 分で給送する。容器圧が 10 psi (70 kPa) 低下したとき、重合が開始すると考えられ、その時点で、TFE で圧を 225 psig (1.65 MPa) に戻す。温度を 50 に維持し、0.9 ml / 分で PEVE 給送を開始する。重合を 90 分間 (シェルタイム) 続け、次いで攪拌を止め、容器をガス抜きし、内容を排出する。結果として生じる分散は、固体 18.66 % である。モノマー消費から、コアはコア / シェルポリマーの 27.3 質量 % であり、シェルは 72.7 質量 % であることが分かる。コアの RDP S は 50 nm 未満であり、コア / シェルポリマーの RDP S は 83 nm である。コア / シェルポリマーの LOI 測定値は 62 であるのに対して、計算値は 49 である。

20

30

【0057】

実施例 4

以下の変更を加えて、実施例 3 の手順を繰り返す：PTFE コアの形成において (ステップ (a))、攪拌ならびにモノマーおよび開始剤の給送を停止するとき、圧は 104 psig (0.82 MPa) である。コポリマーシェルの形成において、PEVE の代わりに使用される修飾モノマーは、パーフルオロブチルエチレン (PFBE) であり、次いで重合容器に 16 インチ Hg (54 kPa) までエタンを装入する。結果として生じる分散は、ポリマー固体 15.12 質量 % であって、そのコア含量は形成されたコア / シェルポリマーの 35.2 質量 % であり、シェルは 64.8 質量 % である。コポリマーシェルの PFBE 含量は、約 4 質量 % である。

40

【0058】

時間の節約のため、各実施例で、重合を中止した。得られた水分散液は、凝塊がなかった。

【0059】

実施例 5 - E T F E の屈曲モジュラスを低下させる

この実施例で使用する E T F E は、等モル量のエチレンと T F E のコポリマーであって、そのコポリマーは約 4 質量 % の共重合 P F B E も含有する。この E T F E は、二次粒子の形 (粉末) である。この E T F E は単独で、屈曲モジュラス 1320 MPa および伸長 317 % を示す。

【0060】

50

前段落の E T F E (マトリックスポリマー) を、実施例 1 のコア / シェルポリマーと、下記の比率で乾燥混合する : コア / シェルポリマー 10 質量 % およびマトリックスポリマー 90 質量 %。この乾燥ブレンド中の P T F E 量は、約 3 質量 % である。このブレンドの屈曲モジュラスは 8 5 5 M P a であり、その伸長は 4 5 4 % である。

【 0 0 6 1 】

別の実験で、マトリックスポリマーを、下記の比率で、実施例 1 のコア / シェルポリマーと共に乾燥混合する : コア / シェルポリマー 2 5 質量 % およびマトリックスポリマー 7 5 質量 %。このブレンド中の P T F E 量は、約 8 質量 % である。このブレンドの屈曲モジュラスは 8 8 5 M P a であり、その伸長は 4 4 5 % である。

【 0 0 6 2 】

実施例 6 - パーフフルオロポリマーの屈曲モジュラスを上昇させる

この実施例で使用するパーフルオロポリマーは、T F E と、約 1 4 g / 10 分の M F R を有する P P V E 3 . 8 質量 % とのコポリマーであり、約 1 5 μ m の平均粒径を有する二次粒子の形 (粉末) である。単独で、このポリマーは、6 5 5 M P a の屈曲モジュラスを示す。

【 0 0 6 3 】

このパーフルオロポリマー (マトリックスポリマー) 粉末を、この実施例のコア / シェルポリマーと、下記の比率で乾燥混合する : コア / シェルポリマー 2 5 質量 % およびパーフルオロポリマー 7 5 質量 %。この乾燥ブレンド中の P T F E および E T F E の量は、それぞれ 6 . 8 質量 % および 1 8 . 2 質量 % であり、総計 100 質量 % までのブレンドの残りはパーフルオロポリマーである。

【 0 0 6 4 】

このブレンドの屈曲モジュラスは 9 8 6 M P a である。これは、パーフルオロポリマー単独に比して、屈曲モジュラスの 50 % 上昇である (計算 : $[(986 - 655) \div 655] \times 100$)。この屈曲モジュラスの上昇は、P T F E の屈曲モジュラスおよびパーフルオロポリマーと混合された E T F E の屈曲モジュラスから予測され得るものよりはるかに多い。たとえば P T F E がパーフルオロポリマーと同じ屈曲モジュラスを有すると考えるのであれば、その時は、E T F E 1 8 . 2 質量 % が、ブレンドの屈曲モジュラスに果たすと予測される寄与は、下記の通りに見積もられる : ブレンドに関して、 $(18.2\% \times 1320) + (81.8\% \times 655) = 776$ M P a、これは屈曲モジュラスの 1 8 . 5 % 上昇である。このブレンドは、予測される屈曲モジュラスを 2 . 7 (50 % / 1 8 . 5 %) 倍上回る。

【 0 0 6 5 】

マトリックスポリマーとして、F E P を T F E / P P V E コポリマーの代わりにするとき、類似した予想外の改善が得られる。

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2009/048601
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F259/08 C08L51/00 C08L27/00 C08F285/00		
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) C08F C08L C09D C09J		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 469 846 A (KHAN ET AL) 4 September 1984 (1984-09-04) column 2, lines 19-36 column 3, lines 5,6 column 3, line 29 - "ethylene with TFE" column 3, line 29 column 4, lines 26-42 column 5, lines 18-20 abstract; claims 10,18 examples	1-14
X	EP 1 262 518 A2 (AUSIMONT S.P.A.) 4 December 2002 (2002-12-04) page 2, lines 36-48; claims 1,3 page 3, line 41 - "ethylene" page 3, line 41	1,10,12
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 August 2009		Date of mailing of the International search report 25/08/2009
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 Hammond, Andrew

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2009/048601

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 750 295 B2 (ALBANO ET AL) 15 June 2004 (2004-06-15) claims 1,2 column 4, line 10 - "ethylene" column 4, line 10 column 2, lines 31-49 column 2, lines 10-15	1,6-8
X	US 6 822 050 B2 (ALBANO ET AL) 23 November 2004 (2004-11-23) claims 1,3 column 4, line 20 column 2, lines 37-59 column 2, lines 17-21	1,6-8
A	WO 2007/061914 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 31 May 2007 (2007-05-31) abstract; claims 1-19	1-14
A	EP 0 829 494 A2 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 18 March 1998 (1998-03-18) abstract; claims 1-11	1-14
A	US 2007/117935 A1 (ATEN ET AL) 24 May 2007 (2007-05-24) abstract claims 1-29	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2009/048601

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4469846	A	04-09-1984	BR 8402359 A CA 1210179 A1 DE 3480793 D1 EP 0127407 A2 JP 59232109 A	26-12-1984 19-08-1986 25-01-1990 05-12-1984 26-12-1984
EP 1262518	A2	04-12-2002	DE 60202320 D1 DE 60202320 T2 IT MI20011061 A1 JP 4102104 B2 JP 2002356597 A US 2002193525 A1	27-01-2005 08-12-2005 22-11-2002 18-06-2008 13-12-2002 19-12-2002
US 6750295	B2	15-06-2004	DE 60201627 D1 DE 60201627 T2 EP 1262497 A2 IT MI20011060 A1 JP 4226270 B2 JP 2003012883 A US 2003060568 A1	25-11-2004 16-02-2006 04-12-2002 22-11-2002 18-02-2009 15-01-2003 27-03-2003
US 6822050	B2	23-11-2004	EP 1262517 A1 IT MI20011059 A1 JP 4226271 B2 JP 2003012884 A US 2003040581 A1	04-12-2002 22-11-2002 18-02-2009 15-01-2003 27-02-2003
WO 2007061914	A	31-05-2007	CN 101309942 A EP 1948706 A1 JP 2009516067 T	19-11-2008 30-07-2008 16-04-2009
EP 0829494	A2	18-03-1998	DE 69723379 D1 DE 69723379 T2 JP 2882579 B2 JP 10130395 A US 5780552 A	14-08-2003 27-05-2004 12-04-1999 19-05-1998 14-07-1998
US 2007117935	A1	24-05-2007	NONE	

フロントページの続き

(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, MK, 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, CL, 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, PE, 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 ラルフ・マンソン・アテン

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バージニア州 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・リベール

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 0 7 . ホッケシン . オリオールプレイス 6 0 5

F ターム(参考) 4J002 BD151 BD152 GQ01

4J026 AA26 BA02 BA11 BA15 BB04 DA04 DA07 DA14 DB04 DB08

DB14 DB24 FA04 FA07 GA09