

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-47765

(P2010-47765A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 27/12 (2006.01)		C 0 8 L 27/12	4 F 2 0 7
B 2 9 C 47/00 (2006.01)		B 2 9 C 47/00	4 J 0 0 2
B 2 9 K 27/12 (2006.01)		B 2 9 K 27:12	

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-237645 (P2009-237645)	(71) 出願人	505005049
(22) 出願日	平成21年10月14日 (2009.10.14)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(62) 分割の表示	特願2003-551205 (P2003-551205)		ズ カンパニー
	の分割		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
原出願日	平成14年10月8日 (2002.10.8)		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(31) 優先権主張番号	10/015, 154		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(32) 優先日	平成13年12月11日 (2001.12.11)		ム センター
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092783
			弁理士 小林 浩
		(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100093676
			弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100114409
			弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出可能なフルオロポリマーブレンド

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】機械的性質を損なわずに製品の高品質を維持したまま、より高い生産速度でフルオロポリマー材料を加工できる組成物の提供。

【解決手段】多量の第1の半結晶質フッ素化コポリマーと、組成物中の溶融欠陥を低減させるために有効な少量の第2のフルオロポリマーとを含む組成物であって、各フルオロポリマーが、(a)半結晶質過フッ素化コポリマー、(b)少なくとも1つの本質的に過フッ素化されたモノマーと少なくとも1つの非フッ素化水素含有モノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、(c)少なくとも1つの部分的にフッ素化されたモノマー、及び任意に少なくとも1つの本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、及び(d)テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの非晶質コポリマーから選択される溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多量の第 1 の半結晶質フッ素化コポリマーと、組成物中の溶融欠陥を低減させるために有効な少量の第 2 のフルオロポリマーとを含む、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物であって、各フルオロポリマーが、

(a) 半結晶質過フッ素化コポリマー、

(b) 少なくとも 1 つの本質的に過フッ素化されたモノマーと少なくとも 1 つの非フッ素化水素含有モノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、

(c) 少なくとも 1 つの部分的にフッ素化されたモノマー、及び任意に少なくとも 1 つの本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、及び

(d) テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの非晶質コポリマーから選択され、

前記第 1 のフルオロポリマーが (a) から選択されるとき、前記第 2 のフルオロポリマーが (b) 及び / または (c) から選択された半結晶質フルオロポリマーであり、

前記第 1 のフルオロポリマーが (b) から選択されるとき、前記第 2 のフルオロポリマーが (a)、(c)、及び / または (d) から選択され、

前記第 1 のフルオロポリマーが (c) から選択されたコポリマーであるとき、前記第 2 のフルオロポリマーが (a)、(b)、及び / または (d) から選択される、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物。

【請求項 2】

前記第 1 のフッ素化コポリマーが、TFE と HFP 及び / または PAVE とのコポリマーを含み、任意に、前記 HFP のレベルが約 10 ~ 約 20 重量%であり、任意に、前記 PAVE のレベルが約 2 ~ 約 10 重量%である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記第 2 のフルオロポリマーが、少なくとも 1 つの本質的に過フッ素化されたモノマーと少なくとも 1 つの非フッ素化水素含有モノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、及び / または少なくとも 1 つの部分的にフッ素化されたモノマー、及び任意に少なくとも 1 つの本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、を含む、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記過フッ素化モノマーが TFE 及び / または HFP を含み、前記非フッ素化水素含有モノマーがエチレン及び / またはプロピレンを含む、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記第 2 のフルオロポリマーが、TFE とプロピレン、または TFE とエチレン、及び任意に HFP、PAVE、及び / または PFBE との共重合単位から誘導される、請求項 1、2、または 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記第 1 のフッ素化コポリマーが、少なくとも 1 つの本質的に過フッ素化されたモノマーと少なくとも 1 つの非フッ素化水素含有モノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記第 1 のフルオロポリマーが、TFE とエチレン、及び任意に HFP、PPVE-1、及び / または PFBE との共重合単位から誘導され、および任意に、前記第 2 のフルオロポリマーが、

半結晶質過フッ素化コポリマー、及び / または、

少なくとも 1 つの部分的にフッ素化されたモノマー、及び任意に少なくとも 1 つの本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーを含む、請求項 1 または 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記第 2 のフッ素化コポリマーが、TFE と HFP 及び / または PAVE とのコポリマーを含む、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記第 1 のフッ素化コポリマーが、少なくとも 1 つの部分的にフッ素化されたモノマーと少なくとも 1 つの本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記第 1 のフッ素化コポリマーが、VF₂ と、TFE、HFP、及び PAVE の 1 つ以上との共重合単位を含み、任意に、前記第 2 のフルオロポリマーが、

半結晶質過フッ素化コポリマーと、

少なくとも 1 つの本質的に過フッ素化されたモノマーと少なくとも 1 つの非フッ素化水素含有モノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーと、

及び / または

テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの非晶質コポリマーと、を含む、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記第 1 のフルオロポリマーが、TFE と、HFP と、VF₂ 約 5 ~ 約 20 重量 % との共重合単位を含み、前記第 2 のコポリマーが、エチレン及び / またはプロピレンと TFE 及び / または HFP との共重合単位を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記少量のフルオロポリマーが、ペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテルと部分的または完全にフッ素化されていてもよいコモノマーとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマー、及び / または水素含有コモノマー少なくとも 3 モルパーセント(mol%)とペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテル及び / またはペルフルオロ(アルキルビニル)エーテルとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

多量の半結晶質フッ素化コポリマーと、組成物中の溶融欠陥を低減させるために有効な少量のフルオロポリマーとを含む溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物であって、前記第 2 のフルオロポリマーが、

(a) ペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテルと部分的にまたは完全にフッ素化されていてもよいコモノマーとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマー、及び / または

(b) 水素含有コモノマー少なくとも 3 モルパーセント(mol%)とペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテル及び / またはペルフルオロ(アルキルビニル)エーテルとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマーから選択される、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物。

【請求項 14】

前記少量のフルオロポリマーが、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、及びそれらの組合せから選択された水素含有コモノマーを含む、請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

任意に、容器、フィルム、ホース、管材料、またはワイヤーコーティングの形状の、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の組成物を含む物品。

【請求項 16】

(a) 前記請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の多量の第 1 の半結晶質フルオロポリマーと、組成物の押出性質を改良するのに有効な量の前記請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の少量の第 2 のフルオロポリマーと、をブレンドする工程と、

(b) 前記ブレンドを溶融加工して押出物を形成する工程と、を含む、押出物の押出性質の改良方法。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

改良された押出性質が、低減された溶融欠陥、低減された押出機トルク、低減された押出圧力、改良された表面の性質、及びそれらの組合せから選択される、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記少量の第 2 のフルオロポリマーが、前記ブレンドの約 1 重量部未満を占める、請求項 16 または 17 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、異なったフルオロポリマーのブレンドを含む溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物、並びに押出されたフルオロ熱可塑性樹脂の押出性質の改良方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマーは、非常に多数の適用にわたって広範囲に有用である。しかしながら、それらはしばしば、加工の難しさを伴う。具体的な困難には、溶融破壊などの表面粗さ及びダイ垂れ落ちなどの他の問題がある。

【0003】

20

加工温度が高くなると、これらの問題のいくつかを減らすことができるが、他の問題を伴う場合がある。かかる 1 つの問題は、フルオロポリマーの分子量の低下である。これは、物理的性質の低下をもたらすことがあり、ダイ垂れ落ちの一因になることがあり、腐蝕性副生成物が、加工装置の早期の傷みにつながる場合がある。

【0004】

押出物の表面粗さを低減させるための別の代替例は、加工速度を低減させることである。これは、押出機中のフルオロポリマーの滞留時間を増大させ、それがまた、分解の一因になる。又、製造速度を低減させることは、経済的に望ましくない。

【0005】

30

投入フルオロポリマーの分子量の減少は、生産量の一応の改善を可能にすることがあるが、これはまた、ポリマーの機械的性質を低下させる。そこで、高価なモノマーを添加することによってかかる機械的性質の低下を部分的に補ってもよいが、この改良は製造上の問題をもたらす、他の物理的性質を損なうことがある。

【0006】

フルオロポリマーの表面欠陥を低減させる別の方法は、ポリマーの性質を加工パラメータによってバランスを保つために有意に異なった分子量を有するが似た組成を有するいろいろなフルオロポリマーの混合物を作製することであった。理論上、比較的低分子量の部分がブレンドの生産速度を高めることを可能にするが、他方、比較的高分子量の部分がブレンドの機械的性質を改良する。この妥協条件は一応の成果を挙げるが、かかる材料を製造するのに必要とされる複雑さを増大させる。

【0007】

40

更に別の方法は、ポリオレフィンを特定のフルオロポリマーに加えることを必要とした。しかしながら、フルオロポリマーを加工するために必要な温度は通常、この方法には高すぎる。更に、かかる材料は、色、透過率 (permeation rate)、及び耐薬品性など、フルオロポリマーの性質に悪影響を及ぼすことがある。

【0008】

(特許文献 1) には、熱応力 - 亀裂耐性を達成するために、フッ素化エラストマーと、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロペン (FEP) のコポリマーとのブレンドが記載されている。(特許文献 2) には、本質的に、フルオロポリマーとエラストマーテトラフルオロエチレン - ペルフルオロ (アルキルビニル) エーテルコポリマーとのブレンドからなる溶融加工性熱可塑性樹脂が記載されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開昭60-23701号公報

【特許文献2】米国特許第5,051,479号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

これらの試みにもかかわらず、機械的性質を損なわずに製品の高品質を維持したまま、より高い生産速度でフルオロポリマー材料を加工できることが、依然として必要とされている。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

したがって、本発明は、多量の第1の半結晶質フッ素化コポリマーと、組成物中の溶融欠陥を低減させるために有効な少量の第2のフルオロポリマーとを含む、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物を提供する。各フルオロポリマーが、4つのクラスから選択される。第1のクラス(a)には、半結晶質過フッ素化コポリマーが含まれる。第2クラス(b)には、少なくとも1つの本質的に過フッ素化されたモノマーと少なくとも1つの非フッ素化水素含有モノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーが含まれる。第3のクラス(c)には、少なくとも1つの部分的にフッ素化されたモノマー、及び任意に少なくとも1つの本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーが含まれる。第4のクラス(d)には、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの非晶質コポリマーが含まれる。第1のフルオロポリマーが(a)から選択されるとき、第2のフルオロポリマーが(b)及び/または(c)から選択された半結晶質フルオロポリマーである。第1のフルオロポリマーが(b)から選択されるとき、第2のフルオロポリマーが(a)、(c)、及び/または(d)から選択される。第1のフルオロポリマーが(c)から選択されたコポリマーであるとき、第2のフルオロポリマーが(a)、(b)、及び/または(d)から選択される。

20

【0012】

別の態様において、本発明は、多量の半結晶質フッ素化コポリマーと、組成物中の溶融欠陥(溶融破壊または表面粗さなど)を低減させるために有効な少量のフルオロポリマーとを含む、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物を提供する。第2のフルオロポリマー(少量)が、ペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテルと部分的または完全にフッ素化されていてもよいコモノマーとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマー、及び/または水素含有コモノマー少なくとも3モルパーセント(mol%)とペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテル及び/またはペルフルオロ(アルキルビニル)エーテルとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマーから選択される。又、材料のこの群は、本明細書中で定義した他の微量成分フルオロポリマーと共に用いられてもよい。

30

【0013】

別の態様において、本発明は、押出物の押出性質の改良方法を提供する。この方法は、多量の第1の半結晶質フッ素化コポリマーと、組成物の押出性質を改良するのに有効な少量の第2のフルオロポリマーとをブレンドする工程と、ブレンドを溶融加工して押出物を形成する工程と、を含む。この方法において、各フルオロポリマーが、4つのクラスのうちの1つから選択される。すなわち、(i)半結晶質過フッ素化コポリマー、(ii)少なくとも1つの本質的に過フッ素化されたモノマーと少なくとも1つの非フッ素化水素含有モノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、(iii)少なくとも1つの部分的にフッ素化されたモノマー、及び任意に少なくとも1つの本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、及び/または(iv)ペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテルと部分的または完全にフッ素化されていてもよいコモノマーとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマー、及び/または水素含有コモノマー少なくとも3モルパーセント(mol%)とペルフルオロ(アルコキシ

40

50

ビニル) エーテル及び/またはペルフルオロ(アルキルビニル) エーテルとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマー。この方法においても、第1のフルオロポリマーが(i)から選択されるとき、第2のフルオロポリマーが、クラス(ii)の少なくとも1つの材料、クラス(iii)の半結晶質材料、及び/またはクラス(iv)の材料から選択されたフルオロポリマーであり、第1のフルオロポリマーが(ii)から選択されるとき、第2のフルオロポリマーが、(i)、(iii)、及び/または(iv)から選択され、第1のフルオロポリマーが(iii)から選択されたコポリマーであるとき、第2のフルオロポリマーが(i)、(ii)、及び/または(iv)から選択される。

【0014】

フルオロポリマーが溶融加工されるとき、表面欠陥、生産速度、及び機械的性質の問題が扱われなくてはならない。驚くべきことに、これらの同じフルオロポリマーが本発明のブレンド中で用いられるとき、非常に改良された加工融通度が得られる。本発明の押出可能な組成物は、周知のブレンドの熱的不安定の問題にそれほど陥りやしくない。更に、透過、抽出、及び耐薬品性など、主成分のフルオロポリマーから製造された物品の最終目的の性質を、本発明のフルオロポリマーブレンドにおいて維持することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の1つの態様において、フルオロポリマーブレンドが、4つの異なったクラスから選択されたフルオロポリマーの組合せからなる。材料は、本発明のフルオロポリマーブレンドを形成するために少なくとも2つの異なったクラスから選択される。

【0016】

本発明のフルオロポリマー及びフルオロポリマーブレンドは、溶融加工性である。本明細書中で使用した用語「溶融加工性(melt processable)」は、材料を熱の補助によって繰り返して加工できることを意味する。すなわち、フルオロポリマー及びフルオロポリマーブレンドを、熱硬化または架橋せずに押し出すことができる。

【0017】

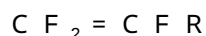
本発明のフルオロポリマーは好ましくは、それらが加工される温度において5kgの負荷下、10分あたり約1g以上のメルトフローインデックス(MFI)を有する。一般に、前記フルオロポリマーは、所望の加工温度において約 10^6 ポアズより小さい溶融粘度を有する。更に、前記フルオロポリマーの分子量は、オリゴマーと考えられないほど非常に大きく、すなわち、約10,000g/molより大きい数平均分子量である。

【0018】

本発明のブレンド中のフルオロポリマーは4つのクラスから選択される。第1のクラスは、本質的に過フッ素化されているモノマーを含む。本明細書中で使用した用語「本質的に過フッ素化された(essentially perfluorinated)」は、モノマーの約5重量パーセント(wt%)未満、より好ましくは約1wt%未満または更に0wt%が水素置換基を有することを意味する。本発明のブレンド中のフルオロポリマーの他の2つのクラスは、部分的にフッ素化されている。これらのフルオロポリマーは、水素含有モノマーの共重合単位を含有する。成分のフルオロポリマーについて、以下、より詳しく記載する。

【0019】

フルオロポリマーの第1のクラスは、テトラフルオロエチレン(TFE)と一般式(I)：



の少なくとも1つの他の本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位を含有し、式中、Rが R_f 、 $R_f X$ 、 $R_f' X$ またはClであり、XがF、Cl、Br、またはHであり、 R_f が過フッ素化アルカンであり、 R_f' が $O(R_f^2 O)_a (R_f^3 O)_b R_f^4$ であり、式中、 R_f^2 及び R_f^3 が同一または異なった線状または枝分かれ $C_1 - C_6$ ペルフルオロアルキレン基であり、a及びbが独立に、0または1~10の整数であり、 R_f^4 が $C_1 - C_6$ ペルフルオロアルキル基である。この式のモノマーの例には、ヘキサフルオロプロピレン(HF

10

20

30

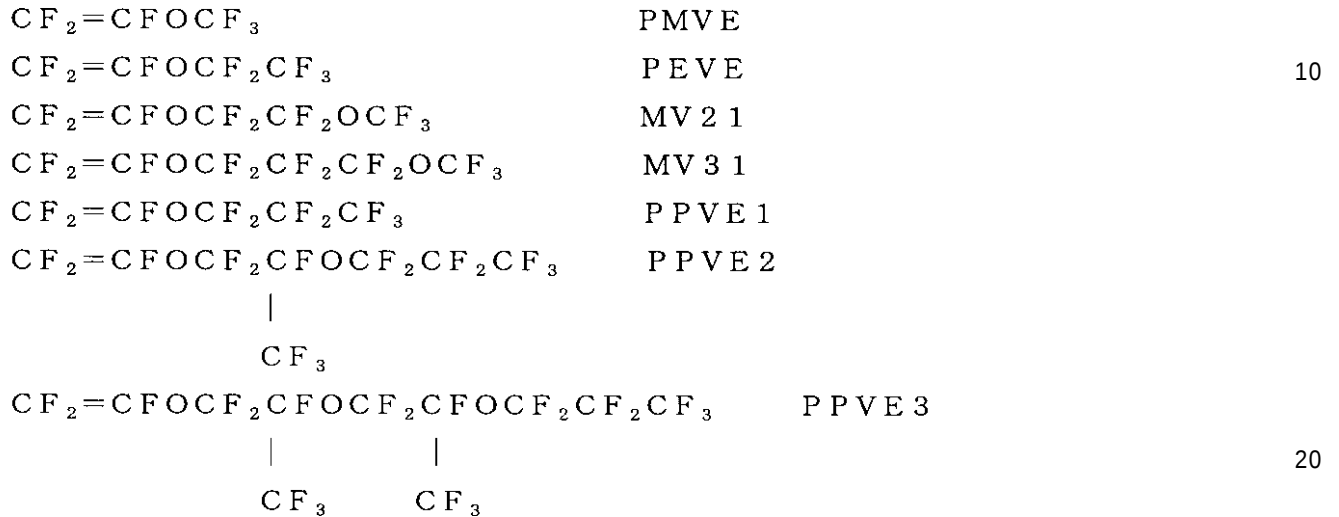
40

50

P)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ペルフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)、及びペルフルオロアルコキシビニルエーテル(PAOVE)などがある。ペルフルオロアルキルビニルエーテルの実施例がペルフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、ペルフルオロエチルビニルエーテル(PEVE)、ペルフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)などがあり、そのいくつかを以下に示す。

【0020】

【化1】



ペルフルオロアルキルビニルエーテルとペルフルオロアルコキシビニルエーテルとの組合せもまた、用いてもよい。

【0021】

完全にフッ素化されたポリマー中にTFEと共に存在している本質的に過フッ素化されたコモノマーの量は、それが溶融加工性であって、半結晶質材料のままであることを可能にする量に制限される。典型的にはこれは、選択されたコモノマーとフルオロポリマーの所望の性質に依存して約2重量%～30重量%の範囲である。更に、これらの材料は、周知の方法によってそれらの熱安定性を更に改良するためにフッ素で処理されてもよい。

30

【0022】

本発明の調製において有用なフルオロポリマーの第2及び第3のクラスは、若干の成分水素原子を含有するので、部分的にフッ素化されたフルオロポリマーと称される。具体的には、これらのフルオロポリマーは、水素を含有する少なくとも1つのモノマーから誘導された共重合単位を含有する。部分的にフッ素化されたフルオロポリマーのこれらの2つのクラスは、成分水素を含有する共重合単位のタイプによって互いに区別される。これらのクラスの第1のクラスのフルオロポリマーを製造するために用いたモノマーは、非フッ素化水素含有モノマー及び本質的に過フッ素化されたモノマーの両方を含有する。これらのクラスの第2のクラスのフルオロポリマーを製造するために用いたモノマーは、水素及びフッ素の両方を含有する。

40

【0023】

本発明のブレンドを形成するのに有用なフルオロポリマーの第2のクラスは、非フッ素含有モノマーの共重合単位を含む。フッ素含有モノマーと共重合するのに有用なかかる非フッ素含有モノマーには、エチレン、プロピレン、及び高級アルケン及びジエンなどがある。これらの非フッ素含有モノマーは典型的には少なくとも5%のレベルで存在し、TFE、HFP、及び/または式Iの他のモノマーの組合せと共重合される。これらの材料は、半結晶質、または非晶質のどちらであってもよい。更に、それらはまた、フッ化ビニリデン(VF2)など、部分的にフッ素化されたモノマーを少量、含有してもよい。典型的にはかかるモノマーは、約15重量%未満、好ましくは約10%未満、または更に約5%のレベルで存在している。多くの場合、これらのポリマーは、部分的にフッ素化された水

50

素含有モノマーを本質的に含まず、これらのモノマーを1wt%未満または0wt%含有する。特にこれらのモノマーは、ポリマーの耐塩基性(bas e r e s i s t a n c e)を損なうことがあるそれらの部分的にフッ素化された水素含有モノマーを含まなくてもよい。他の場合、フルオロポリマーの耐薬品性を著しく損なわない、ペルフルオロブチル-エチレン(P F B E)など、ある特定の部分的にフッ素化されたモノマーを用いてもよい。

【0024】

本発明のブレンドを形成するのに有用なフルオロポリマーの第3のクラスもまた、部分的にフッ素化されており、水素含有フルオロポリマーである。これらのフルオロポリマーは、水素及びフッ素原子の両方を含有する少なくとも1つの部分的にフッ素化されたモノマーを少なくとも5重量%含有する。適したモノマーには第一にフッ化ビニリデンがあるが、又、ビニルフルオリド、及び/またはトリフルオロエチレンなども挙げられる。コポリマーのこの第3のクラスは、これらの部分的にフッ素化されたモノマーのホモポリマーまたはこれらのモノマーとT F E、H F P、及び/または式Iのモノマーとのコポリマーのどちらかからなる。又、それらは、他の非フッ素化モノマーを約5wt%未満、含有してもよい。フルオロポリマーのこの第3のクラスは時々、本技術分野において、他の記載された群と比較して塩基に対する耐薬品性を減少させたと述べられており、炭化水素溶剤によって溶解または膨潤する傾向が更に大きい場合がある。

10

【0025】

本発明のブレンドを形成するのに有用なフルオロポリマーの第4のクラスは、T F E 及びH F Pの非晶質コポリマーを含む。

20

【0026】

本発明の熔融加工性フルオロポリマーブレンドは、上に記載したフルオロポリマーの4つの群の少なくとも2つから選択された2つ以上のフルオロポリマーをブレンドすることによって形成される。第1のブレンド成分は、多量に、すなわち、全ブレンドに対して、少なくとも約90重量パーセント(wt%)、より好ましくは少なくとも約95wt%、しばしば98wt%以上で存在している。この第1のブレンド成分は、所望の適用のためにその固有の機械的または物理的な性質に対して選択され、それは、押出物にこれらの性質を付与する。この第1のブレンド成分は半結晶質であり、すなわち、それは識別できる融解ピークを有する。主成分はしばしば、1つだけのポリマーからなるが、それはまた、フルオロポリマーの同じ群から好ましくは選択される2つ以上のフルオロポリマー材料を含んでもよい。2つ以上のフルオロポリマーが主成分を構成する場合、それらは、押出の間に有意に相分離しないように十分な相溶性を有するのがよい。

30

【0027】

主成分を最低90%、80%、または50%と、差分を埋め合わせるための微量成分とを含有する中間ブレンドを製造してもよい。又、これらのブレンドは、本発明の方法において有用である場合がある。

【0028】

フルオロポリマーブレンドの微量部分を構成する第2のブレンド成分は、第1のブレンド成分として選択されなかったフルオロポリマーの残りのクラスの一つまたは両方から選択される。この微量のブレンド成分はまた、残りのクラスの一つまたは両方から選択された2つ以上のフルオロポリマーを含む。第2のブレンド成分は通常、所期の適用の押出物または完成物品の機械的性質に及ぼす影響が最小であるか、または明らかな影響がない。それは、押出性質を助け、押出物の最終表面特性を改良する。この第2のブレンド成分は好ましくは、第1のブレンド成分の所望の加工条件において熔融加工性である。

40

【0029】

典型的には、微量成分は、フルオロポリマーブレンド5重量%未満、好ましくは2%未満のレベルで存在している。多くの場合、この第2の成分のレベルは、1%以下など、5%よりはるかに少なくともよく、本発明の著しい利点を更に提供することができる。いくつかの態様において、0.5%または0.05%のレベルでも、ブレンドの主成分だけよ

50

りも利点を提供することができる。

【0030】

微量成分の選択のための1つの有用な基準は一般に、それが第1の成分と非混和性であるのがよいということである。主成分のために選択されたフルオロポリマー以外のフルオロポリマーの残りの群の1つから微量成分を選択することによって、この非混和性を達成してもよい。非混和性を確認する簡易試験は、2つの材料のブレンドをどちらかの材料の融点より高い温度において、または溶融加工温度より高い温度で調製することを必要とする。微量成分の十分に大きなレベルにおいて、ブレンド成分は目視的に、単一成分のどちらと比較しても、より不透明、乳状、または曇っているように見える。この効果を達成するために必要な微量成分の量は典型的には、主成分及び微量成分の全重量に対して約1%未満から約5重量%まで変化する。微量成分のレベルが低くなると、またはブレンドの2つの異なったフルオロポリマーが似た屈折率を有する場合、この効果は気付かれない場合がある。しかしながら、微量成分は非混和性のままであり、周知の光学顕微鏡検査方法によって検出される場合がある。

10

【0031】

ブレンドの主成分及び微量成分の間の非混和性の原因は、ポリマーブレンドの個々のポリマー成分の共重合単位の相違にある。例えば、1つの成分が、他の成分中に感知できる程度に存在している特定のモノマーを含まない場合がある。これらの違いを示すモノマーは、成分ポリマーの全体にわたって不規則に分散されるか、または代わりにそれらは、ブロックポリマーまたはコアシェルタイプポリマーにおけるようなポリマーの特定の部分に、より集中される場合がある。典型的にはこのモノマーの相違は、水素含有モノマーの2つのタイプのうちの1つが存在すること、または存在しないことにある。

20

【0032】

更に、どちらかの成分に利用されるフルオロポリマーは、2つの成分の間の非混和性を増加させる他のモノマーを含有してもよい。この例には、重合した時に側鎖を付与する、より長い鎖のモノマー、または化学官能価を与えるか、またはポリマー鎖をより極性にするのに役立つ場合があるモノマーなどがある。例には、式Iのモノマーが挙げられ、式中、 R_f が、少なくとも1個の炭素原子及び好ましくは少なくとも1個の酸素原子を含有する。他の可能性としては、環状または芳香族構造を含有するフッ素化及び/または水素化モノマー、他のヘテロ原子で置換されたモノマー、及び化学官能基で置換されたモノマーの両方がある。フルオロポリマーブレンドの両方の成分が、2つのポリマーを相溶性または混和性にする悪影響を持たない限り、同じタイプのモノマーのいくつかを含有することが可能である。より高度に改良される材料は典型的には、ブレンドの微量成分であるのがよい。

30

【0033】

その非混和性に加えて、微量成分は典型的には、ブレンドの所期の加工条件において主成分の粘度に似た粘度を有する。微量成分は、有意に異なった分子量及び/または組成の2つ以上のフルオロポリマーからなってもよく、互いに混和性であってもなくてもよい。微量成分の配合物は、ブレンドの主成分と非混和性のままである。更に、微量成分は、相当程度の大きさの分子量であり、ブレンドの完成物品から容易に移行したり、または容易に抽出されない。半結晶質であるかまたは一般的な炭化水素溶剤に不溶解性である微量成分もまた、抽出性を最小にするのに役立つことがある。

40

【0034】

又、主成分の物理的性質に対するその影響を最小にするように微量成分のモノマー組成物を選択することができる。例えばフルオロポリマーブレンドを電気絶縁のために用いる場合、誘電率または誘電正接を増大させるモノマーの使用は最小に抑えるのがよい。

【0035】

ブレンドの形成に用いたフルオロポリマーは、少なくとも30%のフッ素、好ましくは40%以上を含有する。又、フッ素のパーセントは、特定のフルオロポリマーが主成分として用いられるかまたは微量成分として用いられるか、ブレンドの所期の最終目的の適用

50

に依存する。すなわち、多くの主成分のフルオロポリマーは、少なくとも約 60 % のフッ素を含有するのがよく、70 % 以上、含有するものもある。フルオロポリマーの最終目的の適用が高速のデータ転送用のワイヤーコーティングである態様の 1 つにおいて、主成分は、76 重量 % までのフッ素を含有することができる、FEP などの本質的に過フッ素化された材料であってもよい。主成分の別の例は、可撓性の燃料ホースバリアとして使用するための、約 70 % 以上のフッ素を含有する、TFE、VF₂ 及び HFP のコポリマーである。いずれの場合において、ブレンドを形成するために用いた微量成分は、例えば、フッ素を約 65 % ~ 60 %、またはそれ以下含有するエチレンまたはプロピレンの共重合単位を含む水素含有フルオロポリマーであってもよく、あるいは代わりに、微量相が、TFE および MV-31 との本質的に過フッ素化された非晶質コポリマーであってもよい。

10

【0036】

ブレンドの主成分及び微量成分をいずれかの周知の手段によって配合することができる。微量成分をフルオロポリマーブレンドの主成分中に十分に分散するのが好ましい。微量成分の選択のための前述の基準は、ブレンドを調製するために選ばれた混入及び混合技術と同様、この分散を助ける。ブレンド中の望ましい分散を達成するために、2 つの成分をペレット、粉末、フレーク、または液体分散系などの形で適したブレンディングまたは予備ブレンディング装置に供給してもよい。溶融状態で材料をブレンドする代表的な装置には、一軸及び二軸スクリュウ押出機及びバッチミキサーがある。更に、これらの混合技術の 2 つ以上を用いて、微量成分が均一に分散される、及び不規則に分布されるブレンドを形成することができる。例えば、約 20 % までのレベルの、比較的多い量の微量成分を最初に、二軸スクリュウ押出機を用いて主成分中にブレンドしてもよい。次に、このブレンドを、別の混合技術を用いて主成分の更に多い量で希釈し、フルオロポリマーの所望の最終組成物を形成してもよい。又、この最終ブレンド工程は、完成押出物品を形成するために使用される工程と同じであってもよい。微量成分が十分に分散されるとき、フルオロポリマーブレンドは、本発明の性能の利点を強化する。又、適切な分散は、微量成分の使用レベルを減らすことを可能にする。

20

【0037】

ブレンドの主成分が過フッ素化ポリマーからなるとき、選択されたフルオロポリマーは、TFE と式 I の 1 つ以上のモノマー少なくとも 2 wt % とのコポリマーである。好ましいモノマーには、約 20 wt % までのレベルの HFP 及び / または約 10 wt % までのレベルの PAVE (ペルフルオロアルキルビニルエーテル) などがある。TFE と HFP とのコポリマーは一般に、FEP と称される。TFE と、PPVE-1 など、PAVE とのコポリマーは PFA と称される。本発明の態様において有用な市販のポリマーには、ダイネオン LLC (Dyneon LLC) (ミネソタ州、オークデール (Oakdale, MN)) 製の FEP 6322、PFA 6502N、PFA FLEX X 6515 UHP、デュポン (デラウェア州、ウィルミントン) 製の FEP 5100、PFA 950 HP 及び FEP CJ95、ダイキン (Daikin) (日本) 製の FEP NP101 及び PFA 238SH、オーシumont (Ausimont) (イタリア) 製の MFA 620 などがある。

30

【0038】

主成分の過フッ素化ポリマーとブレンドされる微量成分もまた、半結晶質である。それは、部分的にフッ素化されたフルオロポリマーのいずれかの群から選択される。あるいは、それは、他のフッ素化ポリマーと水素含有モノマーの 2 つの異なったタイプとのいずれかの組合せを含むポリマーであってもよい。例には、エチレン-テトラフルオロエチレン (ETFE)、ヘキサフルオロプロピレン-エチレン-テトラフルオロエチレン (HTE)、テトラフルオロエチレン-プロピレン (TFEP)、ポリ(フッ化ビニリデン) (PVdF) とテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン (THV) などがある。

40

【0039】

主成分が、フッ素化モノマーとともにフッ素を含まない共重合単位を含有するフルオロ

50

ポリマーの群から選択されるとき、好ましい材料は、エチレンとTFEとの両方を含有するコポリマーである。好ましくはエチレン含有量は、少なくとも約10wt%である。更に、これらのポリマーは、HFP、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、及びPFBEなどの他の長鎖モノマーを含有してもよい。これらの好ましいポリマーの市販の材料には、ダイネオン製のETFE 6235、ETFE 6235J、HTE X 1510及びHTE X 1705、及びダイキン製のEFEPなどがある。

【0040】

このブレンドの微量成分を、完全にフッ素化されたコポリマーの群、またはフッ素及び水素の両方を含有するモノマーからなる部分的にフッ素化されたポリマーの群から選択することができる。この後者の群の例には、VF2のホモポリマー及び式Iのモノマーとのコポリマーなどがある。微量成分の好ましい材料の群は、ブレンドの主成分よりも本質的により低レベルの水素含有モノマーを含有する材料である。この群の例には、TFEとHFP及び/またはPPVEとのコポリマーがある。

10

【0041】

ブレンドの主成分が水素及びフッ素の両方を含有するモノマーからなる群から選択されるとき、フルオロポリマーは、VF2と少なくとも1つの他の共重合性コモノマーとのコポリマーである。好ましい材料は、本質的に過フッ素化されたモノマーを少なくとも5wt%、好ましくは10wt%以上、含有する。好ましいモノマーには、TFE及びHFPなどがあるが、又、PPVEなど、式Iのモノマーの比較的少量を含有してもよい。多くの場合、主成分中のVF2のレベルは15wt%または10wt%程度であってもよく、いくつかの態様において、5wt%程度であってもよい。本発明のこの態様に有用な市販のポリマーには、ダイネオン製のTHV200、THV500、及びTHV815などがある。

20

【0042】

このブレンドの微量成分は、過フッ素化フルオロポリマーの群または、フッ素を含有しないモノマーとフッ素含有モノマーとのコポリマーから形成されたフルオロポリマーの群のどちらかから選択される。このブレンド中の微量成分の材料の好ましい群は、主成分とは実質的に異なったレベルの水素含有モノマーを含有する材料である。この群の例には、TFEとHFP及び/または、PPVEなどのPAVEとのコポリマーなどがある。

30

【0043】

本発明のブレンドの形成時に（いずれかの主成分と共に）微量成分として使用するのに特に適している、フルオロポリマーの好ましい群は、高レベルのペルフルオロアルキルビニルエーテルまたはペルフルオロアルコキシビニルエーテルモノマー及び少なくとも1つの共重合性コモノマーを含有するコポリマーである。この群は、フルオロポリマーの前述のクラスのどれかのサブセットとして考えられてもよいが、それは、半結晶質であることに制限されない。典型的にはこれらの特定のモノマーのレベルは、フルオロポリマーがほとんど、または完全に非晶質であり、DSC（示差走査熱量測定）によって確認した時に識別できるかまたは測定可能な融点がないようなレベルである。微量成分のフルオロポリマー中のこれらのモノマーの相対的に多い量は、ブレンドに必要とされた非混和性に寄与する。

40

【0044】

PAVE及び/またはPAOVEリッチの微量成分のこのクラスを形成するための好ましいコモノマーには、第一に、TFE及びVF2などがある。好ましくは、フルオロポリマーが、VF2または他の水素含有モノマーを少なくとも3モルパーセント（モル%）、より好ましくは少なくとも約5モル%、含有する。VF2が3モル%より少ないとき、フルオロポリマーは、ペルフルオロアルコキシビニルエーテルモノマーを含有する。

【0045】

フルオロポリマーのこの群の独自性は、それらを微量成分として使用して、2つの成分が非混和性のままである限り、前述の半結晶質、溶融加工性フルオロポリマーのいずれかとフルオロポリマーブレンドを形成することができる。具体例には、主成分としてのFE

50

P 及び微量成分としての T F E と M V - 3 1 とのコポリマー、及び主成分としての T H V 及び微量成分としての V F 2 と P M V E とのコポリマーなどがある。更に、本明細書中に定義した他の微量成分のフルオロポリマーを、これらの P A V E / P A O V E 材料と共に用いてもよい。

【 0 0 4 6 】

しばしば、顔料、充填剤、導電剤 (c o n d u c t i v e a g e n t s) 及び無機材料などの添加剤を添加して、フルオロポリマーの性質を改良する。これらの材料を混入でき、フルオロポリマー母材の全体にわたってそれらの十分な分散及び分布を達成することが、難しいことがある。フルオロポリマーと添加剤との間の相互作用は、どちらかの成分を分解することがある反応につながる。又、これらの相互作用は、得られた化合物の (溶融粘度を増大させる) M F I の相当な減少を起こすことがあり、更に、それはその加工性を損なう。更に、粘度のこの増加は、フルオロポリマーを更に分解することにつながる場合がある加工中の化合物の過熱をもたらすことがある。

10

【 0 0 4 7 】

ブレンドの微量成分を添加剤と共にブレンドの主成分に添加することは、添加剤とブレンドの主成分との間の相互作用を実質的に緩和することが見出された。又、本発明のフルオロポリマーブレンドは、ブレンドの主成分に混入するのが他の場合なら難しい、添加剤の分散を改良するのに役立つ場合がある。一般に、添加剤の分散を改良するためにブレンドの微量成分として選択されるフルオロポリマーは、フルオロポリマーの前述の同じクラスから得られ、主成分及び微量成分の選択の同じ教示が適用される。

20

【 0 0 4 8 】

1 つ以上の添加剤をいずれの周知の手段によってフルオロポリマーブレンドに混入してもよい。例えば、添加剤を微量成分中に予備ブレンドしてもよく、次に、この混合物を主成分に添加することができる。または、1 つのブレンド方法を用いて、添加剤と微量成分とを一緒に主成分に添加することができる。添加剤を微量成分中に予備ブレンドするとき、最終フルオロポリマーブレンド中の微量成分の量は、20 重量 % 以上程度にまでなってもよい。

【 0 0 4 9 】

1 つの実施態様において、微量成分の粘度は、添加剤の混入を助けるために主成分の粘度より著しく低くてもよい。2 つのフルオロポリマーの間の粘度のこの差は、一桁以上、または二桁以上であってもよい。

30

【 0 0 5 0 】

別の実施態様において、微量成分は、主成分ほど添加剤との相互作用または干渉を有しないように選択される。本発明のこの実施態様は、ブレンドの主成分中に添加剤を混入するのを助ける。或るフルオロポリマーが別のフルオロポリマーほど干渉しないかどうかを確認する簡単な試験は、添加剤とフルオロポリマーとの単純な溶融化合物を調製し、それを別のフルオロポリマーと添加剤との化合物と比較することである。起こる可能性がある相互作用には、変色、オフガス、及び粘度の変化などがある。反応性フルオロポリマーの例は、部分的にフッ素化されたモノマーを含むフルオロポリマーである。

40

【 0 0 5 1 】

微量成分が添加剤を分散させるプロセスを促進する場合があるが、それがフルオロポリマーブレンドに提供される他の利点が、若干の実施態様において添加剤の存在によって減少させられる場合がある。この効果を最小にするかまたは更に克服する手段は、ブレンド中の微量成分のフルオロポリマーの量を増大させるだけでもよい。別の代替例は、ブレンドに付加的な微量成分を提供することである。この実施態様において、微量成分のフルオロポリマーの 1 つが、第一に添加剤の分散を改善するのに役立つ場合があり、他のフルオロポリマーが主成分の処理を助ける。全ブレンドの処理を改良することを意図する微量成分が、他の成分を予備ブレンドした後に最終成分として加えられ、混合物の残余との好ましくないいずれの相互作用をも最小にすることができる。

50

【 0 0 5 2 】

本発明のブレンドは、押出プロセスへのいろいろな改良を提供することができる。主成分だけの押出と比較して、本発明のフルオロポリマーブレンドは押出プロセスにおいてトルク、及び/または圧力を低減させることができる。又、それは溶融破壊などの表面欠陥を低減させ、押出物品の表面仕上げを改良することができる。更に、非常に低レベルにおいても、微量成分を添加することにより、そうしなければ主成分から生じることがあるダイ垂れ落ちの形成を最小にすることができる。又、本発明のフルオロポリマーブレンドは、より低い温度において、及び/またはより高い剪断速度においてなど、ほかの場合なら主成分に可能でない条件において主成分を加工することを可能にする場合があり、より高分子量の主成分の経済的な加工を可能にし、それらの利点を得ることができる。又、本発明は、ワイヤーコーティングのキャリバなど、押出物の寸法の制御を改良する。これらの記載された利点のいずれも、単独に、または他の利点と共に存在することができる。

10

【0053】

フルオロポリマーブレンドを形成するために用いた材料の選択及び使用レベルに依存して、上に記載した利点は、ほとんど直ちに、または一定期間にわたってもっとゆっくりと生じる場合がある。必要ならば、押出プロセスの最初に微量成分の比較的高濃度を用いることによって、これらの利点が存在している時間を減少させてもよい。次に、この最初の手順の後に、F Pブレンドの所期の濃度を達成し、最終目的の物品を形成してもよい。あるいは、微量成分の効果が押出装置内にまだ残っている間に、フルオロポリマーブレンドの利点のある時間、主成分を単独で押出してもよい。

20

【0054】

本発明のフルオロポリマーブレンドは、周知の押出方法に利点を提供する。一般に、一軸スクリュウ押出機または他の装置を使用して、ダイまたは用具を通してブレンドを送り、フィルム、シート、ロッド、管、ホース、ワイヤーコーティング、積層体、容器など、所望の形に押出物を造形する。押出方法により製造された最終目的の物品には、例えば、化学物質バリア、液輸送、通信ケーブル及び化学物質容器などの適用のための、例えば、フィルム、箔、ホース、ワイヤー、ケーブル、コーティング、積層体、ビン、及びドラムなどがある。

【実施例】

【0055】

材料

30

すべてのモノマーを、重量パーセント単位で公称値として記載する。すべてのポリマーが市販されており、水性乳化重合の周知の方法によって製造される。

【0056】

【表 1】

FP(フルオロポリマー) 説明

A	ダイネオン (Dyneon) HTE X 1705、12%のエチレン、61%の TFE、27%の HFP の半結晶質コポリマー	
B	ダイネオン FEP 6322、86%の TFE、14%の HFP の半結晶質コポリマー	
C	ダイネオン PFA 6613N、96%の TFE、4%の PPVE-1 の半結晶質コポリマー	
D	ダイネオン THV 220G、40%の TFE、40%の VF2 及び 20%の HFP の半結晶質コポリマー	10
E	76%の TFE、13%の VF2 及び 11%の HFP の半結晶質コポリマー	
F	30%の VF2、14%の TFE、56%の MV-31 及び 1%より少ない BTFE (プロモトリフルオロエチレン) の非晶質コポリマー	
G	78%の TFE、21%のプロピレン、1%より少ない BTFE の非晶質コポリマー	
H	Dynamar FX-9613、60%の VF2 及び 40%の HFP の非晶質コポリマー	
I	88%の TFE、12%のプロピレンの半結晶質コポリマー	
J	ダイネオン ET 6235、エチレン、TFE 及び PPVE-1 の半結晶質コポリマー	20
K	ダイナマー (Dynamar) PPA-2231、60%の VF2 及び 40%の HFP の非晶質コポリマー	
L	51%の TFE、48%の MV-31、1%より少ない BTFE の非晶質コポリマー	
M	ダイネオン HTE X 1500、12%のエチレン、61%の TFE、27%の HFP の半結晶質コポリマー	
N	38%の TFE、40%の VF2、18%の HFP 及び 4%の PPVE-1 の半結晶質コポリマー	

【0057】

実施例 1

フルオロポリマーブレンドを調製するために、FP-Aを2ポンド(908g)とFP-Bを18ポンド(8.18キログラム)とのペレット混合物を混転した。次に、このブレンドを、ゲンカ(GenCa)510クロスヘッドを備えた混合スクリューを有する2インチ(5.08cm)のデビス標準ワイヤーコーティング押出機に供給した。クロスヘッド中で用いたダイ及びピンセットは、それぞれ0.380及び0.220インチ(9.65mm及び5.59mm)であった。押出機の温度を、700°F(371°C)の溶融温度を有するように設定し、スクリューのrpmを、1500rpm(457mpm)において20ミル(508µm)の銅ワイヤー上に絶縁材7ミル(178µm)をコートする押出し量を提供するように設定した。ブレンドを添加した後、数分内、チューブ状押出物が不透明且つ平滑であり、押出機内の圧力が約35%減少していた。更に、ブレンドからのダイ垂れ落ちまたは相分離の目にみえる徴候はなかった。このブレンドの後に直ちに、高純度のFP-Bの押出しを実施した。押出物が透明に戻り、ブレンドが大部分ダイを出たことを示したとき、それは、約10分間、溶融破壊のないままであった。溶融破壊が、約5分以上にわたって徐々に再び生じ、圧力が最終的に前の開始値に戻った。

【0058】

比較例 1 (CE-1)

実施例 1 で用いた押出機を、無被覆金属にまで清浄にし、高純度のFP-Bの試料を、同じ押出条件において供給した。押出物はひどい溶融破壊を示した。これらの条件において、公称20ミル(508µm)銅ワイヤーを、34ミル(864µm)の平均直径にコートした。得られたワイヤーは粗い仕上りを有し、引き続いて行った分析は、ワイヤーの

長さ6フィート(1.83m)に沿って直径が約+/-4ミル(+/-102μm)変化することを示した。コートされた銅ワイヤーはそれだけで、+/-0.1ミル(+/-2.5μm)より小さい偏差を有し、コートされたワイヤー試料の偏差の大部分がフルオロポリマーコーティング内で起こっていることを示した。

【0059】

実施例2

実施例1の手順に従って、5%のFP-A及び95%のFP-Bを含有する別のブレンドを調製した。2つの樹脂を押出機に供給し、実施例1の場合と似た効果が観察された。ブレンドがダイを出た後、押出機にFP-Bだけを供給し、銅をダイに通し、ワイヤーコーティングプロセスを開始した。押出物の内面及び外面の両方が、明らかに溶融破壊がな

10

【0060】

比較例2(CE-2)

ワイヤーをCE-1に従って作製したが、押出機を、760°F(404℃)の溶融温度を有するように調節した。押出物の外側は平滑であり、内側は中位の溶融破壊を示すわずかに艶消しの外観を有した。得られたワイヤーは約+/-1.5ミル(38μm)の直径偏差を有した。

【0061】

実施例3

5%のFP-A及び95%のFP-BのFPブレンドをバーストーフ(Berstorf)二軸スクリュウ押出機で溶融配合し、ペレットに押出した。ペレットは、白い、不透明な外観を有し、光学顕微鏡検査により、微量成分が主成分のフルオロポリマー中に十分に分散及び分布されていることが示された。このブレンドの一部を、実施例1で用いたワイヤーコーティング押出機に、ブレンド1重量部とFP-B、4重量部の比で供給した。押出機を実施例1の条件と同様な条件下で操作し、微量成分FP-Aを1%含有するFP-Bの押出物は、30分の内に明らかに溶融破壊がなかった。比較例2と対照的に、この実験で得られたワイヤーは、より平滑な仕上りを有し、より少ない直径偏差を有した。ワイヤーの引張及び伸びの性質を、UL試験方法444に従って確認した。試料を、熱老化(7日@232℃)の前と後の両方に試験し、比較例2で製造された試料からいずれの有意の偏差も示さなかった。これは、微量成分の存在が、ワイヤーをコートするために用いた主成分FPの機械的性質に悪影響を与えなかったことを示す。

20

30

【0062】

実施例4~11及び比較例3~6

実験の以下のセットを実施し、様々なフルオロポリマーブレンドの押出性能の変化及び/または表面外観の変化を示す。利用された個々のフルオロポリマーは、ペレットまたは粉末の形状または大体ペレットの寸法の小さいキューブの形状であった。フルオロポリマーブレンドを製造するために、微量成分5wt%を主成分95wt%とともに混転し、ロッドダイを備えたブラベンダー二軸スクリュウ押出機に混合物を供給した。ダイは、直径0.1125インチ(2.9mm)のオリフィスを有し、ダイ先端ヒータを備えた。ブレンドを少しでも押し出す前に、先ず、所与のブレンドの主成分を単独で押し出した。主成分がひどいシャークスキンのタイプの溶融破壊を示すまで、押出機及びダイの押出速度及び温度設定を調節した。次に、FPブレンドを同じ条件下で押出して、主成分と比較した、押出圧力及びトルクの変化について、または押出物の外観の変化について観察した。各々の実験の間に、主成分を単独で押し出し、開始条件を再形成した。いくつかの場合には、押出機を分解し、清浄にした。

40

【0063】

実施例4~6、表1の結果を参照のこと

【表 2】

表 1

実験	主成分	微量成分	溶融温度	圧力の低下の%	外観
実施例 4	FP-B	FP-A	371	65	平滑、乳状
実施例 5	FP-B	FP-E	371	8	平滑、透明
実施例 6	FP-B	FP-F	371	25	透明、平滑

10

【0064】

実施例 7

5%のFP-G及び95%のFP-Bのブレンドを実施例4と同じ条件下で押出し、本発明の方法のクレームを実証した。ブレンドは、FP-Bと比較して押出圧力が15%低下した。押出物は溶融破壊がないように見えたが、フルオロポリマーブレンド中の質の不十分な分散によって起こされていると考えられる粗面を有した。

【0065】

比較例 3 (CE-3)

VF2及びHFP (FP-H) の非晶質コポリマー5%と95%のFP-Bとのブレンドを、実施例4と同じ条件下で押し出した。押出物は褐色であり、多くの気泡があった。

20

【0066】

実施例 8

FP-Jを5%とFP-Cを95%とのフルオロポリマーブレンドを実施例4と同じ条件下で押出したが、ただし、360 の押出温度を使用した。押出物は平滑な表面を有し、FP-Cほど半透明ではなかった。

【0067】

実施例 9

実施例8の手順を繰り返したが、ただし、FP-Jを微量成分に用いた。押出圧力の約20%の減少があり、押出物は平滑及び不透明であった。

【0068】

比較例 4

実施例8の手順を繰り返したが、ただし、FP-Kを微量成分に用いた。押出物は黄褐色であり、気泡を含有した。

30

【0069】

実施例 10

実施例8の手順を繰り返したが、ただし、FP-Lを微量成分に用い、FP-Dを主成分に用いた。押出温度を210 に設定し、ダイ先端ヒータを使用しなかった。押出の間のトルクが、FP-Dだけの場合よりも約5%小さかった。押出物は溶融破壊され、外観は乳状であった。

【0070】

実施例 11

実施例10の手順を繰り返したが、FP-Mを微量成分に用いた。押出の間のトルクが、FP-Dだけの場合よりも約10%小さかった。押出物が溶融破壊され、外観は透明であった。

40

【0071】

比較例 5

実施例10の手順を繰り返したが、FP-Nを微量成分に用いた。押出の間、トルクまたは圧力に変化がなかった。押出物が透明であり、溶融破壊は、FP-Dが単独で押し出された時のFP-Dの溶融破壊より悪化したようにみえた。

【0072】

50

比較例 6

比較例 10 の手順を繰り返したが、F P - H を微量成分に用いた。押出しの間、トルクまたは圧力に変化がなかった。押出物は不透明であり、溶融破壊を示した。

【0073】

この発明の様々な改良及び変更が、この発明の範囲及び原理から逸脱することなく実施できることは、当業者には明らかであり、この発明は、本明細書に示した具体的な実施態様に不当に制限されるものではないと理解されなければならない。個々の刊行物または特許をそれぞれ具体的に及び個別に参照するかのよう、すべての刊行物及び特許を同じ程度に本明細書中で参照するものとする。

【手続補正書】

【提出日】平成21年11月12日(2009.11.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半結晶質のフッ素化コポリマーを含む少なくとも 90 重量%の第 1 のフルオロポリマーと、組成物中の溶融欠陥を低減させるために有効な 5 重量%以下の第 2 のフルオロポリマーとを含む、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物であって、各フルオロポリマーが、

(a) 半結晶質 完全 フッ素化コポリマー、

(b) 少なくとも 1 つの本質的に 完全 フッ素化されたモノマー、少なくとも 1 つの非フッ素化水素含有モノマー、並びに、任意にペルフルオロブチル - エチレン及び / または他の部分的にフッ素化されたモノマー 1 重量%未満の共重合単位から誘導されたフルオロポリマー、及び

(c) 少なくとも 1 つの部分的にフッ素化されたモノマー、及び任意に少なくとも 1 つの本質的に 完全 フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーから選択され、

さらに、第 2 のフルオロポリマーが任意に

(d) テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの非晶質コポリマーから選択され、

前記第 1 のフルオロポリマーが (a) から選択されるとき、前記第 2 のフルオロポリマーが (b) 及び / または (c) から選択された半結晶質フルオロポリマーであり、

前記第 1 のフルオロポリマーが (b) から選択されるとき、前記第 2 のフルオロポリマーが (a)、(c)、及び / または (d) から選択され、

前記第 1 のフルオロポリマーが (c) から選択されたコポリマーであるとき、前記第 2 のフルオロポリマーが (a)、(b)、及び / または (d) から選択され、

任意に、前記第 2 のフルオロポリマーが、ペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテルと部分的または完全にフッ素化されていてもよいモノマーとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマー、及び / または水素含有モノマー少なくとも 3 モルパーセント(mol%)とペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテル及び / またはペルフルオロ(アルキルビニル)エーテルとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマーをさらに含む、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物。

【請求項 2】

半結晶質のフッ素化コポリマーを含む少なくとも 90 重量%の第 1 のフルオロポリマーと、組成物中の溶融欠陥を低減させるために有効な 5 重量%以下の第 2 のフルオロポリマーとを含む溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物であって、前記第 2 のフルオロポリマーが、

(a) ペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテルと部分的にまたは完全にフッ素化さ

れていてもよいモノマーとの共重合単位から誘導された非晶質フッ素化コポリマー、及び/または

(b) 水素含有モノマー少なくとも3モルパーセント(mol%)とペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテルとの共重合単位から誘導された、5重量%までの非晶質フッ素化コポリマーから選択され、

任意に、前記第2のフルオロポリマーがフッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、及びそれらの組合せから選択された水素含有モノマーを含む、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物。

【請求項3】

任意に、容器、フィルム、ホース、管材料、またはワイヤーコーティングの形状の、請求項1又は2に記載の組成物を含む物品。

【請求項4】

(a) 前記請求項1又は2に記載の少なくとも90重量%の第1の半結晶質フルオロポリマーと、組成物の押出性質を改良するのに有効な量の請求項1又は2に記載の5重量%以下の第2のフルオロポリマーと、をブレンドする工程と、

(b) 前記ブレンドを溶融加工して押出物を形成する工程と、
を含み、

任意に、5重量%以下の第2のフルオロポリマーが前記ブレンドの1重量部未満を含み

任意に、改良された押出性質が、低減された溶融欠陥、低減された押出機トルク、低減された押出圧力、改良された表面の性質、及びそれらの組合せから選択される、押出物の押出性質の改良方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

したがって、本発明は、多量の第1の半結晶質フッ素化コポリマーと、組成物中の溶融欠陥を低減させるために有効な少量の第2のフルオロポリマーとを含む、溶融加工性フルオロ熱可塑性組成物を提供する。各フルオロポリマーが、4つのクラスから選択される。第1のクラス(a)には、半結晶質完全フッ素化(過フッ素化)(perfluorinated)コポリマーが含まれる。第2クラス(b)には、少なくとも1つの本質的に過フッ素化されたモノマーと少なくとも1つの非フッ素化水素含有モノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーが含まれる。第3のクラス(c)には、少なくとも1つの部分的にフッ素化されたモノマー、及び任意に少なくとも1つの本質的に過フッ素化されたモノマーとの共重合単位から誘導されたフルオロポリマーが含まれる。第4のクラス(d)には、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの非晶質コポリマーが含まれる。第1のフルオロポリマーが(a)から選択されるとき、第2のフルオロポリマーが(b)及び/または(c)から選択された半結晶質フルオロポリマーである。第1のフルオロポリマーが(b)から選択されるとき、第2のフルオロポリマーが(a)、(c)、及び/または(d)から選択される。第1のフルオロポリマーが(c)から選択されたコポリマーであるとき、第2のフルオロポリマーが(a)、(b)、及び/または(d)から選択される。

フロントページの続き

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ブロン, トーマス, ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボッ
クス 3 3 4 2 7

F ターム(参考) 4F207 AA16E AA17E AD15 AG01 AG08 AR02 AR04 AR12 AR13 KA01

KB18 KK12 KL58

4J002 BD142 BD151 BD152 GG01 GG02 GH01 GM00