

(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2020-514510

(P2020-514510A)

(43) 公表日 令和2年5月21日(2020.5.21)

(51) Int.Cl.

C08L 27/12 (2006.01)

F 1

C08L 27/12

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2019-551268 (P2019-551268)
 (86) (22) 出願日 平成30年3月13日 (2018.3.13)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年11月6日 (2019.11.6)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2018/056291
 (87) 國際公開番号 WO2018/167090
 (87) 國際公開日 平成30年9月20日 (2018.9.20)
 (31) 優先権主張番号 62/471,127
 (32) 優先日 平成29年3月14日 (2017.3.14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(71) 出願人 513092877
ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
イタリー エス. ピー. エー.
イタリア国 イ-20021 ミラノ ボ
ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
, 20
(74) 代理人 110002077
園田・小林特許業務法人
(72) 発明者 マキロイ, デーヴィッド
アメリカ合衆国 ジョージア 30022
, ジョンズ クリーク, ローレル グ
リーン ウェイ 335

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半結晶性熱可塑性フルオロポリマー及びフッ素化熱可塑性エラストマーブロックコポリマーを含む組成物

(57) 【要約】

本発明は、熱可塑性フルオロポリマー及びフッ素化熱可塑性エラストマーの組み合わせをベースとするフルオロポリマー組成物であって、改善された耐衝撃性及び顕著な可燃性挙動を有するフルオロポリマー組成物、それを作製する方法並びにそれを用いて形状化部品を製造する方法及び前記部品を用いて携帯用電子機器を製造する方法に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フルオロポリマー組成物であって、

- 少なくとも 1 つの熱可塑性フルオロポリマー [ポリマー (F)] であって、 A S T M D 3 4 1 8 に従って測定されたときに少なくとも 2 5 J / g のポリマー (F - T P E) の融解熱 (H_f) を有し、 5 0 ~ 9 5 重量 % の量で存在する少なくとも 1 つの熱可塑性フルオロポリマー [ポリマー (F)] と、

- 少なくとも 1 つの熱可塑性エラストマー [ポリマー (F - T P E)] であって、 (i) 繰り返し単位の配列からなる少なくとも 1 つの弾性ブロック (A) であって、前記配列は、少なくとも 1 つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含み、前記ブロック (A) は、 A S T M D 3 4 1 8 に従って測定されたときに 2 5 未満のガラス転移温度を有する、少なくとも 1 つの弾性ブロック (A) と、

(i i) 繰り返し単位の配列からなる少なくとも 1 つの熱可塑性ブロック (B) であって、前記配列は、少なくとも 1 つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、少なくとも 1 つの熱可塑性ブロック (B) と

を含み、

前記ポリマー (F - T P E) 中における前記ブロック (B) の結晶性及びその重量分率は、 A S T M D 3 4 1 8 に従って測定されたときに最大 2 0 J / g の前記ポリマー (F - T P E) の融解熱 (H_f) を呈するようなものであり、

前記ポリマー (F - T P E) は、 5 ~ 3 5 重量 % の量で存在する、少なくとも 1 つの熱可塑性エラストマー [ポリマー (F - T P E)] と、任意選択的に、

- 最大 2 5 重量 % の量の少なくとも 1 つのメチルメタクリレートポリマー [ポリマー (M)] と

を含み、前記重量 % は、ポリマー (F) 、ポリマー (F - T P E) 及びポリマー (M) の重量の合計を基準とする、フルオロポリマー組成物。

【請求項 2】

ポリマー (F - T P E) は、

- 少なくとも 1 つの弾性ブロック (A) であって、

(1) 繰り返し単位の配列からなるフッ化ビニリデン (V D F) 系弾性ブロック (A_{V D F}) であって、前記配列は、 V D F に由来する繰り返し単位と、 V D F と異なる少なくとも 1 つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位とを含み、前記 V D F と異なるフッ素化モノマーは、典型的には、

(a) テトラフルオロエチレン (T F E) 、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) などの C₂ ~ C₈ ペルフルオロオレフィン、

(b) フッ化ビニル、トリフルオロエチレン (T r F E) 、ヘキサフルオロイソブチレン (H F I B) 、式 C H₂ = C H - R_{f1} (式中、 R_{f1} は、 C₁ ~ C₆ ペルフルオロアルキル基である) のペルフルオロアルキルエチレンなど、 V D F と異なる水素含有 C₂ ~ C₈ フルオロオレフィン、

(c) クロロトリフルオロエチレン (C T F E) などの C₂ ~ C₈ クロロ及び / 又は臭素含有フルオロオレフィン、

(d) 式 C F₂ = C F O R_{f1} (式中、 R_{f1} は、 C F₃ (P M V E) 、 C₂ F₅ 又は C₃ F₇ などの C₁ ~ C₆ ペルフルオロアルキル基である) のペルフルオロアルキルビニルエーテル (P A V E) 、

(e) 特に式 C F₂ = C F O C F₂ O R_{f2} (式中、 R_{f2} は、 C₁ ~ C₃ ペルフルオロ (オキシ) アルキル基、例えば - C F₂ C F₃ 、 - C F₂ C F₂ - O - C F₃ 及び - C F₃ である) のペルフルオロメトキシアルキルビニルエーテルを含む、式 C F₂ = C F O X₀ (式中、 X₀ は、 1 つ又は 2 つ以上のエーテル性酸素原子を含む C₁ ~ C₁₂ ペルフルオロオキシアルキル基である) のペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル、及び

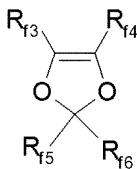
(f) 式 :

10

20

30

40



(式中、 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 及び R_{f6} のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、フッ素原子、任意選択的に1つ以上の酸素原子を含む $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロ(オキシ)アルキル基、例えば- CF_3 、- C_2F_5 、- C_3F_7 、- $OCCF_3$ 又は- $OCF_2CFCFOCF_3$ である)

10

の(ペル)フルオロジオキソール

からなる群から選択される、フッ化ビニリデン(VDF)系弾性ブロック(A_{VDF})と、

(2)繰り返し単位の配列からなるテトラフルオロエチレン(TFE)系弾性ブロック(A_{TFE})であって、前記配列は、 TFE に由来する繰り返し単位と、 TFE と異なる少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位とを含み、前記フッ素化モノマーは、典型的には、上記のクラス(b)、(c)、(d)、(e)のものからなる群から選択される、テトラフルオロエチレン(TFE)系弾性ブロック(A_{TFE})と

からなる群から選択される少なくとも1つの弾性ブロック(A)と、

- 繰り返し単位の配列からなる少なくとも1つの熱可塑性ブロック(B)であって、前記配列は、少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、少なくとも1つの熱可塑性ブロック(B)と

を含む、好ましくはそれらからなる組成物(C)。

20

20

【請求項3】

前記弾性ブロック(A)は、ブロック(A_{VDF})の前記配列の繰り返し単位の総モルに対して、

- 45モル%～80モル%の、フッ化ビニリデン(VDF)に由来する繰り返し単位、
- 5モル%～50モル%の、 VDF と異なる少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位、

30

- 任意選択的に、最大1.0モル%の、式

$$R_A R_B = C R_C - T - C R_D = R_E R_F$$

(式中、 R_A 、 R_B 、 R_C 、 R_D 、 R_E 及び R_F は、互いに等しいか又は異なり、 H 、 F 、 C_1 、 $C_1 \sim C_5$ アルキル基及び $C_1 \sim C_5$ (ペル)フルオロアルキル基からなる群から選択され、及び T は、任意選択的に1つ若しくは2つ以上のエーテル性酸素原子を含む直鎖若しくは分岐鎖 $C_1 \sim C_{18}$ アルキレン若しくはシクロアルキレン基又は(ペル)フルオロポリオキシアルキレン基である)

の少なくとも1つのビス・オレフィン(OF)に由来する繰り返し単位、及び

- 任意選択的に、最大30モル%の、少なくとも1つの水素化モノマーに由来する繰り返し単位

40

を含む、好ましくはそれらからなる繰り返し単位の配列からなるブロック(A_{VDF})である、請求項2に記載の組成物(C)。

40

【請求項4】

前記ブロック(B)は、

- フッ化ビニリデン、及び任意選択的に、 VDF と異なる1つ又は2つ以上の追加のフッ素化モノマー、例えば HFP 、 TFE 又は $CTFE$ 、及び任意選択的に、上記で詳述された水素化モノマー、例えば(メタ)アクリルモノマーに由来する繰り返し単位であって、 VDF に由来する繰り返し単位の量は、ブロック(B_{VDF})の繰り返し単位の総モルを基準にして85～100モル%である、繰り返し単位の配列からなるブロック(B_{VDF})、
- テトラフルオロエチレン及び任意選択的に TFE と異なる追加のペルフッ素化モノマ

50

ーに由来する繰り返し単位であって、T F E に由来する繰り返し単位の量は、ブロック (B) の繰り返し単位の総モルを基準にして 75 ~ 100 モル%である、繰り返し単位の配列からなるブロック (B_{T F E})、

- 場合により追加のモノマーとの組み合わせにおける、エチレンに由来する繰り返し単位と、C T F E 及び / 又は T F E に由来する繰り返し単位との配列からなるブロック (B_{E / (C) T F E})

からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物 (C)。

【請求項 5】

ポリマー (F - T P E) 中におけるブロック (A) とブロック (B) との間の重量比は、95 : 5 ~ 65 : 35、好ましくは 90 : 10 ~ 70 : 30 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物 (C)。 10

【請求項 6】

前記ポリマー (F - T P E) 中におけるブロック (B) の結晶性及びその重量分率は、ASTM D 3418 に従って測定されたときに最大 20 J/g、好ましくは最大 18 J/g、より好ましくは最大 15 J/g の前記ポリマー (F - T P E) の融解熱を呈するようなものであり、他方では、ポリマー (F - T P E) は、熱可塑特性と弾性特性とを組み合わせて特定の結晶性を有し、少なくとも 2.5 J/g、好ましくは少なくとも 3.0 J/g の融解熱をもたらす、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物 (C)。

【請求項 7】

前記ポリマー (F) は、
(a') 少なくとも 85 モル%の、フッ化ビニリデン (VDF) に由来する繰り返し単位と、 20

(b') 任意選択により、0.1 ~ 15 モル%、好ましくは 0.1 ~ 12 モル%、より好ましくは 0.1 ~ 10 モル%の、VDF と異なるフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位と、

(c') 任意選択により、0.1 ~ 5 モル%、好ましくは 0.1 ~ 3 モル%、より好ましくは 0.1 ~ 1 モル%の、1つ以上の水素化コモノマーに由来する繰り返し単位とを含むポリマーであり、全ての上記の前記モル%は、前記ポリマー (F) の繰り返し単位の総モルを基準とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物 (C)。 30

【請求項 8】

前記ポリマー (F) は、
(a') 少なくとも 85 モル%の、フッ化ビニリデン (VDF) に由来する繰り返し単位と、 30

(b') 任意選択により、0.1 ~ 15 モル%、好ましくは 0.1 ~ 12 モル%、より好ましくは 0.1 ~ 10 モル%の、VDF と異なるフッ素化モノマーであって、好ましくは、フッ化ビニル (VF₁)、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、ヘキサフルオロプロパン (HFP)、テトラフルオロエチレン (TFE)、ペルフルオロメチルビニルエーテル (MVE)、トリフルオロエチレン (TrFE) 及びそれらからの混合物からなる群において選択されるフッ素化モノマーと

から本質的になるポリマーであり、全ての上記の前記モル%は、前記ポリマー (F) の繰り返し単位の総モルを基準とする、請求項 7 に記載の組成物 (C)。 40

【請求項 9】

ポリマー (M) は、メチルメタクリレートのホモポリマー並びにメチルメタクリレート及び C₁ ~ C₆ アルキルアクリレートのコポリマーから選択され、前記コポリマーのメチルメタクリレート含有量は、少なくとも約 55 重量%であり、好ましくは少なくとも約 60 重量%である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物 (C)。それは、一般に、ポリマー (M) の総重量に対して約 90 重量%を超える、多くの場合、それは、80 重量%を超えない。

【請求項 10】

いかなるポリマー (M) も含まず、且つ

10

20

30

40

50

- 65 ~ 95 重量%、好ましくは67 ~ 93 重量%、より好ましくは70 ~ 90 重量%のポリマー(F-TPE)、及び

- 5 ~ 35 重量%、好ましくは7 ~ 33 重量%、より好ましくは10 ~ 30 重量%のポリマー(F)

を含み、重量%は、ポリマー(F-TPE)及びポリマー(F)の総重量に対して定義される、請求項1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物(C)。

【請求項11】

ポリマー(M)を含み、ポリマー(F)、ポリマー(F-TPE)及びポリマー(M)の総重量に対して、

- 55 ~ 90 重量%、好ましくは60 ~ 85 重量%のポリマー(F-TPE)、

- 7 ~ 30 重量%、好ましくは10 ~ 27 重量%のポリマー(F)、及び

- 3 ~ 20 重量%、好ましくは5 ~ 18 重量%のポリマー(M)

を含む、請求項1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物(C)。

【請求項12】

請求項1 ~ 11 のいずれか一項に記載のフルオロポリマー組成物から作製された少なくとも1つの部品を含む携帯用電子機器。

【請求項13】

携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、ラップトップコンピュータ、タブレットコンピュータ、ラジオ、カメラ及びカメラ付属品、腕時計、計算機、音楽プレーヤー、全地球測位システム受信機、携帯ゲーム機、ハードドライブ並びに他の電子記憶機器からなる群から選択される、請求項12に記載の携帯用電子機器。

【請求項14】

携帯用電子機器ハウ징は、携帯電話ハウ징、タブレットハウ징、ラップトップコンピュータハウ징及びタブレットコンピュータハウ징からなる群から選択される、請求項13に記載の携帯用電子機器。

【請求項15】

携帯用電子機器の部品を製造するための方法であって、請求項1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物(C)を成型して前記部品を提供することを含む方法。

【請求項16】

携帯用電子機器を製造するための方法であって、

a . 構成要素として少なくとも回路基板、スクリーン及びバッテリーを提供する工程と、
b . 請求項1 ~ 11 のいずれか一項に記載のポリマー組成物(C)から少なくとも1つの部品を成型する工程と、

c . 前記構成要素の少なくとも1つを前記部品と組み立てるか又は前記構成要素の少なくとも1つを前記部品上に取り付ける工程と

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年3月14日に出願された米国仮特許出願第62/471127号に対する優先権を主張し、この出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に援用される。

【0002】

本発明は、改善された耐衝撃性及び顯著な可燃性挙動を有するフルオロポリマー組成物、それを作製する方法並びにそれを用いて形状化部品を製造する方法及び前記部品を用いて携帯用電子機器を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

今日、携帯用電子機器、例えば携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント(PDA)、ラップトップコンピュータ、MP3プレーヤーなどは、世界中で広く使用されている。

10

20

30

40

50

携帯用電子機器は、両方とも機器及びネットワークシステムの開発にため、更なる携帯性及び利便性のために一層小さく且つ軽量になりつつある一方、同時に、より進んだ機能及びサービスを行うことが一層可能になりつつある。

【0004】

便宜上、これらの機器は、小さく且つ軽量であることが多くの場合に望ましいが、それらは、通常の取扱い及び稀に起こる落下で損傷されないように一定の構造強度を有することがなお必要である。従って、通常、このような機器に組み込まれるのは、構造部品であり、その主要な機能は、機器に強度、及び／又は剛性、及び／又は耐衝撃性を与え、且つまた場合により構成要素間の電気絶縁／電気遮蔽を保証し、好適な難燃性能を有して、厳しい適用基準及び規制上の要件を遵守しながら、機器の様々な内部構成要素及び／又は携帯用電子機器ケース（外側ハウジング）の一部又は全てのための取付け場所を与えることである。従って、このような機器のプラスチック部品は、様々な複雑な形状に加工しやすく、優れた耐衝撃性を含む頻繁な使用の厳しい条件に耐えることができ、一般に電気絶縁能力を有し、且つ上述の性能プロファイルを妨げずに課題となる難燃性能を満たすことができる材料から作製される。

【0005】

携帯用電子部品に使用されるプラスチック材料に対する更なる要件は、これらの携帯用電子機器ハウジングと多くの場合に接触する着色剤に耐性があることである。典型的な着色剤としては、化粧品（口紅、リップグロス、リップライナー、リッププランパー、リップクリーム、ファンデーション、パウダー、頬紅など）、人工又は天然彩色剤（ソフトドリンク、コーヒー、赤ワイン、マスタード、ケチャップ及びトマトソースに見られるものなど）、染料及び顔料（携帯用電子機器ハウジングの製造に使用される染色された纖維製品及び皮革に見られるものなど）が挙げられる。これらの着色剤と接触すると、携帯用電子機器ハウジングは、容易に着色される。従って、特に同じものが明るく彩色される場合又は白色若しくは透明色の色合いの場合、前記携帯用機器の美的外観を維持するための耐着色特性が高く評価される。

【0006】

全ての上記要件を満たす、即ち電源システムに接続して付与した際に隨時、構造的支持（引張り強度）、更に取り付け／組立を可能にする特定の柔軟性（破断伸び）を保証するのに十分な機械的性能を有し、衝撃及び侵食性化学物質に耐えることができ、色彩性と耐着色性とを有し、且つ厳しい耐引火性必要条件の遵守を保証するポリマー組成物を提供することがこの分野では継続的な課題であり、様々なプラスチックに基づく解決策が既に試されている一方、未解決の課題に対処するように依然として継続的な改善が求められている。

【0007】

この枠組み内において、国際公開第2017/021208号パンフレット（SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT）（2017年2月9日公開）は、少なくとも1つの少なくとも1つのフッ化ビニリデンポリマー及び少なくとも1つのアクリルエラストマーを含むフルオロポリマー組成物から作製された少なくとも1つの部品を含み、著しく改善された耐衝撃性を有しながら、色彩性、射出成型部品での表面仕上げ、許容される耐着色性及び満足のいく機械的性能を含むVDFポリマーの他の有利な性質を維持する携帯用電子機器について開示している。

【発明の概要】

【0008】

この枠組み内において、本発明は、フッ素化ポリマーをベースとする特定の組成物の使用に基づく解決策を提供することを目的とする。

【0009】

より具体的には、本発明は、第1の態様において、フルオロポリマー組成物〔組成物（C）〕であって、

- 少なくとも1つの熱可塑性フルオロポリマー〔ポリマー（F）〕であって、ASTM

10

20

30

40

50

D 3 4 1 8 に従って測定されたときに少なくとも 2 5 J / g のポリマー (F - T P E) の融解熱 (H_f) を有し、50 ~ 95 重量 % の量で存在する少なくとも 1 つの熱可塑性フルオロポリマー [ポリマー (F)] と、

- 少なくとも 1 つの熱可塑性エラストマー [ポリマー (F - T P E)] であって、(i) 繰り返し単位の配列からなる少なくとも 1 つの弾性ブロック (A) であって、前記配列は、少なくとも 1 つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含み、前記ブロック (A) は、ASTM D 3 4 1 8 に従って測定されたときに 2 5 未満のガラス転移温度を有する、少なくとも 1 つの弾性ブロック (A) と、

(ii) 繰り返し単位の配列からなる少なくとも 1 つの熱可塑性ブロック (B) であって、前記配列は、少なくとも 1 つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、少なくとも 1 つの熱可塑性ブロック (B) と
を含み、

ポリマー (F - T P E) 中における前記ブロック (B) の結晶性及びその重量分率は、ASTM D 3 4 1 8 に従って測定されたときに最大 2 0 J / g のポリマー (F - T P E) の融解熱 (H_f) を呈するようなものであり、

前記ポリマー (F - T P E) は、5 ~ 3 5 重量 % の量で存在する、少なくとも 1 つの熱可塑性エラストマー [ポリマー (F - T P E)] と、任意選択的に、

- 最大 2 5 重量 % の量の少なくとも 1 つのメチルメタクリレートポリマー [ポリマー (M)] と

を含み、重量 % は、ポリマー (F)、ポリマー (F - T P E) 及びポリマー (M) の重量の合計を基準とする、フルオロポリマー組成物 [組成物 (C)] に関する。

【0010】

本発明の更なる目的は、携帯用電子機器の部品を製造する方法であって、前記組成物 (C) を成型して前記部品を提供することを含む方法である。

【0011】

本発明の更に別の目的は、携帯用電子機器の製造であって、前記方法は、

a . 構成要素として少なくとも回路基板、スクリーン及びバッテリーを提供する工程と、
b . 上記で詳述されたようなポリマー組成物 (C) から作製される少なくとも 1 つの部品を提供する工程と、

c . 前記構成要素の少なくとも 1 つを前記部品と組み立てるか又は前記構成要素の少なくとも 1 つを前記部品上に取り付ける工程と
を含む製造である。

【0012】

本出願人は、驚くべきことに、上で詳述されたとおり、硬質フッ化ビニリデンポリマーマトリックスに上述した量のポリマー (F - T P E) を組み込むことにより、組成物 (C) が特に有利な性質の組み合わせをもたらし、携帯用電子機器の部品製造に特に適するものとなることを発見した。より具体的には、組成物 (C) は、良好な機械的特性を有し、且つ同時に優れた可燃性を維持しながら、顕著な耐衝撃性及び優れた耐着色性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

ポリマー (F)

本発明の枠組み内において、表現「熱可塑性フルオロポリマー」及び「ポリマー (F)」は、フッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーを意味するために使用される。特に、ポリマー (F) は、通常、フッ素原子を含むエチレン系不飽和モノマーに由来する繰り返し単位を含む重付加ポリマーの中から選択され、このエチレン系不飽和モノマーは、通常、

(a) テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、ペルフルオロイソブチレンなどの C₂ ~ C₈ ペルフルオロオレフィン、

(b) フッ化ビニリデン (V D F)、フッ化ビニル (V F)、トリフルオロエチレン (T r F E)、ヘキサフルオロイソブチレン (H F I B)、式 C H₂ = C H - R_f₁ (式中、

10

20

30

40

50

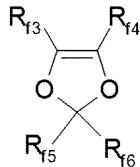
R_{f_1} は、 $C_1 - C_6$ ペルフルオロアルキル基である) のペルフルオロアルキルエチレンなどの水素含有 $C_2 \sim C_8$ フルオロオレフィン、

(c) クロロトリフルオロエチレン (CTFE) などの $C_2 \sim C_8$ クロロ及び / 又は臭素含有フルオロオレフィン、

(d) 式 $CF_2 = CFOR_{f_1}$ (式中、 R_{f_1} は、 CF_3 (PMVE)、 C_2F_5 又は C_3F_7 などの $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル基である) のペルフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE)、

(e) 特に式 $CF_2 = CFCF_2OR_{f_2}$ (式中、 R_{f_2} は、 $C_1 \sim C_3$ ペルフルオロ(オキシ)アルキル基、例えば $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2-O-CF_3$ 及び $-CF_3$ である) のペルフルオロメトキシアルキルビニルエーテルを含む、式 $CF_2 = CFOX_0$ (式中、 X_0 は、1つ又は2つ以上のエーテル性酸素原子を含む $C_1 \sim C_{12}$ ペルフルオロオキシアルキル基である) のペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル、及び

(f) 式 :



(式中、 R_{f_3} 、 R_{f_4} 、 R_{f_5} 及び R_{f_6} のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、フッ素原子、任意選択的に1つ以上の酸素原子を含む $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロ(オキシ)アルキル基、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 又は $-O-CF_2CF_2OCF_3$ である)

の(ペル)フルオロジオキソール

からなる群から選択される。

【0014】

より容易な加工性及びコストの利点のため、本発明のポリマー(F)は、部分的フッ素化フルオロポリマーであることが好ましい。

【0015】

本発明の目的に対して、用語「部分的フッ素化フルオロポリマー」は、

- 少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位、及び
 - 少なくとも1個の水素原子を含む少なくとも1つのエチレン系不飽和モノマー(以下では水素含有モノマーとする)に由来する繰り返し単位
- を含む任意のフルオロポリマーを表すことを意図する。

【0016】

フッ素化モノマー及び水素含有モノマーは、同一のモノマーであり得るか、又は異なるモノマーであり得る。

【0017】

部分的フッ素化フルオロポリマーは、有利には、部分的フッ素化フルオロポリマーの繰り返し単位の総数に対して1モル%超、好ましくは5モル%超、より好ましくは10モル%超の、水素含有モノマーに由来する繰り返し単位を含む。

【0018】

部分的フッ素化フルオロポリマーは、有利には、部分的フッ素化フルオロポリマーの繰り返し単位の総数に対して25モル%超、好ましくは30モル%超、より好ましくは40モル%超の、フッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む。

【0019】

フッ素化モノマーが例えばフッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニルなどの水素含有フッ素化モノマーである場合、部分的フッ素化フルオロポリマーは、前記水素含有フッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含むホモポリマー、又は前記水素含有フッ素化モノマーと、フッ素原子を含まないか若しくはフッ素化されているいずれかであ

10

20

30

40

50

り得る少なくとも1つの他のモノマーとに由来する繰り返し単位を含むコポリマーのいずれかであり得る。

【0020】

より好ましくは、ポリマー(F)は、

(A-1)(a1-1)テトラフルオロエチレン及びクロロトリフルオロエチレンから選択される少なくとも1つのペル(ハロ)フルオロモノマーに由来する繰り返し単位と、(a1-2)エチレン、プロピレン及びイソブチレン(好ましくはエチレン)からなる群から選択される少なくとも1つのフッ素非含有水素化モノマーに由来する繰り返し単位とを、通常、30:70~70:30のペル(ハロ)フルオロモノマー/水素化コモノマーのモル比で含み、任意選択的に、ペル(ハロ)フルオロモノマー/水素化コモノマーの総量を基準にして0.1~30モル%の量で1つ以上のコモノマーを含有するコポリマー、(A-2)フッ化ビニリデン(VDF)ポリマー

から選択される。

【0021】

ポリマー(F)は、フッ化ビニリデンポリマーであることが好ましい。

【0022】

表現「フッ化ビニリデンポリマー」は、本発明の枠組み内において、本質的に繰り返し単位から作製され、前記繰り返し単位の50モル%超がフッ化ビニリデン(VDF)に由来する、ポリマーを意味するために使用される。

【0023】

フッ化ビニリデンポリマー[ポリマー(VDF)]は、

(a')少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも75モル%、より好ましくは85モル%の、フッ化ビニリデン(VDF)に由来する繰り返し単位と、

(b')任意選択により、0.1~15モル%、好ましくは0.1~12モル%、より好ましくは0.1~10モル%の、VDFと異なるフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位と、

(c')任意選択により、0.1~5モル%、好ましくは0.1~3モル%、より好ましくは0.1~1モル%の、1つ以上の水素化コモノマーに由来する繰り返し単位とを含むポリマーであることが好ましく、全ての前述のモル%は、[ポリマー(VDF)]の繰り返し単位の総モルを基準とする。

【0024】

前記フッ素化モノマーは、有利には、フッ化ビニル(VF₁)、トリフルオロエチレン(VF₃)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、1,2-ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ペルフルオロ(メチル)ビニルエーテル(PMV)、ペルフルオロ(エチル)ビニルエーテル(PEVE)及びペルフルオロ(プロピル)ビニルエーテル(PPVE)などのパーフルオロ(アルキル)ビニルエーテル、ペルフルオロ(1,3-ジオキソール)、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)(PDD)からなる群から選択される。好ましくは、可能な更なるフッ素化モノマーは、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロベン(HFP)、トリフルオロエチレン(VF₃)及びテトラフルオロエチレン(TFE)から選択される。

【0025】

前記水素化コモノマーの選択は、特に限定されず、-オレフィン、(メタ)アクリルモノマー、ビニルエーテルモノマー、スチレン系モノマーを使用することができ、それにもかかわらず、耐化学药品性を最適化するために、ポリマー(F)が、前記水素化コモノマーに由来する繰り返し単位を本質的に含まない実施形態が好ましい。

【0026】

従って、フッ化ビニリデンポリマー[ポリマー(VDF)]は、

(a')少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも75モル%、より好ましくは85モル%の、フッ化ビニリデン(VDF)に由来する繰り返し単位と、

10

20

30

40

50

(b') 任意選択により、0.1~15モル%、好ましくは0.1~12モル%、より好ましくは0.1~10モル%の、VDFと異なるフッ素化モノマーであって、好ましくは、フッ化ビニル(VF₁)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロペニル(HFP)、テトラフルオロエチレン(TFE)、ペルフルオロメチルビニルエーテル(MVE)、トリフルオロエチレン(TrFE)及びそれらからの混合物からなる群において選択されるフッ素化モノマーと

から本質的になるポリマーであることがより好ましく、全ての前述のモル%は、[ポリマー(VDF)]の繰り返し単位の総モルを基準する。

【0027】

これらの構成要素がポリマー(F)の挙動及び性質を実質的に改変することなく、前記繰り返し単位に加えて、欠如、末端鎖、不純物、鎖の逆位又は分岐などがポリマー(VDF)に更に存在し得る。 10

【0028】

本発明で有用なポリマー(VDF)の非限定的な例としては、VDFのホモポリマー、VDF/TFEコポリマー、VDF/TFE/HFPコポリマー、VDF/TFE/CTFEコポリマー、VDF/TFE/TrFEコポリマー、VDF/CTFEコポリマー、VDF/HFPコポリマー、VDF/TFE/HFP/CTFEコポリマーなどから作製されるものを特に挙げることができる。

【0029】

VDFホモポリマーは、組成物(C)におけるポリマー(F)として使用するのに特に有利である。 20

【0030】

ポリマー(VDF)のメルトインデックスは、有利には、2.16kgのピストン荷重下において230で実施され、ASTM試験番号1238に従って測定されたときに少なくとも0.01、好ましくは少なくとも0.05、より好ましくは少なくとも0.1g/10分、有利には50未満、好ましくは30未満、より好ましくは20g/10分未満である。

【0031】

ポリマー(VDF)のメルトインデックスは、有利には、5kgのピストン荷重下において230で実施され、ASTM試験番号1238に従って測定されたときに少なくとも1、好ましくは少なくとも2、より好ましくは少なくとも5g/10分、有利には70未満、好ましくは50未満、より好ましくは40g/10分未満である。 30

【0032】

上で引用した範囲のメルトインデックスは、特に組成物(C)の良好な加工性を保証するのに効果的である。

【0033】

ポリマー(VDF)は、有利には、ASTM D3418に従って10/分の加熱速度でDSCによって測定されたとき、有利には少なくとも120、好ましくは少なくとも125、より好ましくは少なくとも130、最大190、好ましくは最大185、より好ましくは最大180の融点(T_{m_2})を有する。 40

【0034】

フッ素化熱可塑性エラストマー[ポリマー(F-TPE)]

本発明の目的に関して、用語「弹性の」は、本明細書において、「ブロック(A)」と組み合わせて使用される場合、単独で取り出した際に実質的に非晶質である、即ちASTM D3418に従って測定されたときに2.0J/g未満、好ましくは1.5J/g未満、より好ましくは1.0J/g未満の融解熱を有するポリマー鎖セグメントを意味することを意図する。

【0035】

本発明の目的に関して、用語「熱可塑性」は、本明細書において、「ブロック(B)」と組み合わせて使用される場合、単独で取り出した際に半結晶性であり、ASTM D3

10

20

30

40

50

418に従って測定されたときに10.0J/gを超える関連融解熱を有する、検出可能な融点を有するポリマー鎖セグメントを意味することを意図する。

【0036】

本発明の組成物(C)のフッ素化熱可塑性エラストマーは、有利には、ブロックコポリマーであり、前記ブロックコポリマーは、典型的には、少なくとも1つのブロック(B)と交互に変えられた少なくとも1つのブロック(A)を含む構造を有し、即ち、前記フッ素化熱可塑性エラストマーは、典型的には、タイプ(B)-(A)-(B)の1つ以上の繰り返し単位を含み、好ましくはそれからなる。一般に、ポリマー(F-TPE)は、タイプ(B)-(A)-(B)、即ち両方がサイドブロック(B)と接続した2つの末端を有する中央ブロック(A)を含む構造を有する。

10

【0037】

ブロック(A)は、多くの場合、代替的にソフトブロック(A)と呼ばれ、ブロック(B)は、多くの場合、代替的にハードブロック(B)と呼ばれる。

【0038】

用語「フッ素化モノマー」は、本明細書において、少なくとも1つのフッ素原子を含むエチレン系不飽和モノマーを意味することを意図する。

【0039】

フッ素化モノマーは、1個以上の他のハロゲン原子(Cl、Br、I)を更に含み得る。

【0040】

ブロック(A)及び(B)のいずれも、少なくとも1つの水素化モノマーに由来する繰り返し単位を更に含み得、ここで、用語「水素化モノマー」は、少なくとも1つの水素原子を含み、フッ素原子を含まないエチレン系不飽和モノマーを意味することを意図する。

20

【0041】

弾性ブロック(A)は、式：

$$R_A R_B = C R_C - T - C R_D = R_E R_F$$

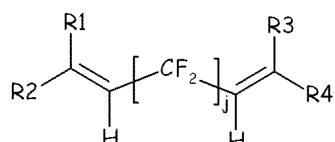
(式中、R_A、R_B、R_C、R_D、R_E及びR_Fは、互いに等しいか又は異なり、H、F、Cl、C₁～C₅アルキル基及びC₁～C₅(ペル)フルオロアルキル基からなる群から選択され、及びTは、任意選択的に、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化された1つ又は2つ以上のエーテル性酸素原子、即ち(ペル)フルオロポリオキシアルキレン基を含む直鎖又は分岐鎖C₁～C₁₈アルキレン又はシクロアルキレン基である)の少なくとも1つのビス・オレフィン[ビス・オレフィン(OF)]に由来する繰り返し単位を更に含み得る。

30

【0042】

ビス・オレフィン(OF)は、好ましくは、式(OF-1)、(OF-2)及び(OF-3)：

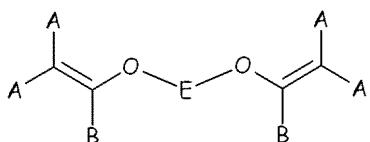
(OF-1)



40

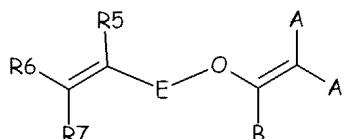
(式中、jは、2～10、好ましくは4～8からなる整数であり、R1、R2、R3及びR4は、互いに等しいか又は異なり、H、F、C₁～C₅アルキル基及びC₁～C₅(ペル)フルオロアルキル基からなる群から選択される)

(OF-2)



(式中、Aのそれぞれは互いに且つそれぞれの出現において等しいか又は異なり、独立して、H、F及びC₁からなる群から選択され、Bのそれぞれは、互いに且つそれぞれの出現において等しいか又は異なり、独立して、H、F、C₁及びOR_Bからなる群から選択され、ここで、R_Bは、部分的に、実質的に又は完全にフッ素化又は塩素化され得る分岐鎖又は直鎖アルキル基であり、Eは、エーテル結合と共に挿入され得る、任意選択的にフッ素化された、2～10個の炭素原子を有する二価の基であり、好ましくは、Eは、-(CF₂)_m基であり、ここで、mは、3～5からなる整数であり、好ましい(OF-2)タイプのビス-オレフィンは、F₂C=CFC-O-(CF₂)₅-O-CFC=CF₂である)

10



20

(式中、E、A及びBは、上記と同じ意味を有し、R₅、R₆及びR₇は、互いに等しいか又は異なり、H、F、C₁～C₅アルキル基及びC₁～C₅(ペル)フルオロアルキル基からなる群から選択される)

の任意のものからなる群から選択される。

30

【0043】
ブロック(A)が、少なくとも1つのビス-オレフィン(OF)に由来する繰り返し単位を更に含む繰り返し単位配列からなる場合、前記配列は、典型的には、ブロック(A)の繰り返し単位の総モルを基準にして0.01モル%～1.0モル%、好ましくは0.03モル%～0.5モル%、より好ましくは0.05モル%～0.2モル%の量の、前記少なくとも1つのビス-オレフィン(OF)に由来する繰り返し単位を含む。

30

30

【0044】

ポリマー(F-TPE)は、典型的には、

- 少なくとも1つの弾性ブロック(A)であって、

(1) 繰り返し単位の配列からなるフッ化ビニリデン(VDF)系弾性ブロック(A_{VDF})であって、前記配列は、VDFに由来する繰り返し単位と、VDFと異なる少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位とを含み、前記VDFと異なるフッ素化モノマーは、典型的には、

40

(a) テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などのC₂～C₈ペルフルオロオレフィン、

(b) フッ化ビニル、トリフルオロエチレン(TrFE)、ヘキサフルオロイソブチレン(HFIB)、式CH₂=CH-R_{f1}(式中、R_{f1}は、C₁～C₆ペルフルオロアルキル基である)のペルフルオロアルキルエチレンなど、VDFと異なる水素含有C₂～C₈フルオロオレフィン、

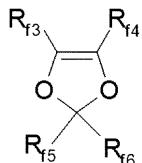
(c) クロロトリフルオロエチレン(CTFE)などのC₂～C₈クロロ及び/又は臭素含有フルオロオレフィン、

(d) 式CF₂=CFOR_{f1}(式中、R_{f1}は、CF₃(PMVE)、C₂F₅又はC₃F₇などのC₁～C₆ペルフルオロアルキル基である)のペルフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)、

50

(e) 特に式 $C_F_2 = C_F O C_F_2 O R_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_3$ ペルフルオロ(オキシ)アルキル基、例えば - $C_F_2 C_F_3$ 、- $C_F_2 C_F_2 - O - C_F_3$ 及び - C_F_3 である) のペルフルオロメトキシアルキルビニルエーテルを含む、式 $C_F_2 = C_F O X_0$ (式中、 X_0 は、1つ又は2つ以上のエーテル性酸素原子を含む $C_1 \sim C_1$ ペルフルオロオキシアルキル基である) のペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル、及び

(f) 式 :



10

(式中、 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 及び R_{f6} のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、フッ素原子、任意選択的に1つ以上の酸素原子を含む $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロ(オキシ)アルキル基、例えば - C_F_3 、- $C_2 F_5$ 、- $C_3 F_7$ 、- $O C_F_3$ 又は - $O C_F_2 C_F_2 O C_F_3$ である)

の(ペル)フルオロジオキソール

からなる群から選択される、フッ化ビニリデン(VDF)系弾性ブロックと、

(2) 繰り返し単位の配列からなるテトラフルオロエチレン(TFE)系弾性ブロック(ATFE)であって、前記配列は、TFEに由来する繰り返し単位と、TFEと異なる少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位とを含み、前記フッ素化モノマーは、典型的には、上記のクラス(b)、(c)、(d)、(e)のものからなる群から選択される、テトラフルオロエチレン(TFE)系弾性ブロックと

からなる群から選択される少なくとも1つの弾性ブロック(A)と、

- 繰り返しの配列からなる少なくとも1つの熱可塑性ブロック(B)であって、前記配列は、少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位を含む、熱可塑性ブロック(B)と

を含み、好ましくはそれらからなる。

【0045】

ブロック(A_{VDF})及び(A_{TFE})のいずれかは、少なくとも1つの水素化モノマーに由来する繰り返し単位を更に含み得、これらは、エチレン、プロピレン又はイソブチレンなどのC₂～C₈非フッ素化オレフィンからなる群から選択され得、上記で詳述されたとおりの少なくとも1つのビス-オレフィン(OF)に由来する繰り返し単位を更に含み得る。

【0046】

弾性ブロック(A)は、上記で詳述されたとおりのブロック(A_{VDF})であることが好ましく、前記ブロック(A_{VDF})は、典型的には、ブロック(A_{VDF})の配列の繰り返し単位の総モルに対して、

- 45モル%～80モル%の、フッ化ビニリデン(VDF)に由来する繰り返し単位、
- 5モル%～50モル%の、VDFと異なる少なくとも1つのフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位、

- 任意選択的に、最大1.0モル%の、上記で詳述された少なくとも1つのビス-オレフィン(OF)に由来する繰り返し単位、及び

- 任意選択的に、最大30モル%の、少なくとも1つの水素化モノマーに由来する繰り返し単位

を含む、好ましくはそれらからなる繰り返し単位の配列からなる。

【0047】

ブロック(B)は、繰り返し単位の配列からなり得、前記配列は、

- 好ましくは、

(a) テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などの

30

30

40

50

$C_2 \sim C_8$ ペルフルオロオレフィン、

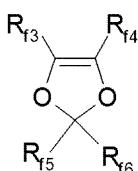
(b) フッ化ビニリデン (VDF) 、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン (TFE) 、ヘキサフルオロイソブチレン (HFIGB) 、式 $CH_2 = CH - R_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル基である) のペルフルオロアルキルエチレンなどの水素含有 $C_2 \sim C_8$ フルオロオレフィン、

(c) クロロトリフルオロエチレン (CTFE) などの $C_2 \sim C_8$ クロロ及び / 又は臭素含有フルオロオレフィン、

(d) 式 $CF_2 = CFCOR_{f1}$ (式中、 R_{f1} は、 CF_3 (PMVE) 、 C_2F_5 又は C_3F_7 などの $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロアルキル基である) のペルフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) 、

(e) 特に、式 $CF_2 = CFOCF_2OR_{f2}$ (式中、 R_{f2} は、 $C_1 \sim C_3$ ペルフルオロ (オキシ) アルキル基、例えば $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2-O-CF_3$ 及び $-CF_3$ である) のペルフルオロメトキシアルキルビニルエーテルを含む、式 $CF_2 = CFOX_0$ (式中、 X_0 は、 1 つ又は 2 つ以上のエーテル性酸素原子を含む $C_1 \sim C_12$ ペルフルオロオキシアルキル基である) のペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル、及び

(f) 式 :



(式中、 R_{f3} 、 R_{f4} 、 R_{f5} 及び R_{f6} のそれぞれは、互いに等しいか又は異なり、独立して、フッ素原子、任意選択的に 1 つ以上の酸素原子を含む $C_1 \sim C_6$ ペルフルオロ (オキシ) アルキル基、例えば $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-OCF_3$ 又は $-O-CF_2CF_2OCF_3$ である)

の (ペル) フルオロジオキソール

からなる群から選択される、 1 つ又は 2 つ以上のフルオロモノマーに由来する繰り返し単位と、

- 任意選択的に、特にエチレン、プロピレン、(メタ) アクリルモノマー、スチレンモノマーを含む、上記で詳述されたとおりの 2 つ以上の水素化モノマーに由来する繰り返し単位と

を含む。

【 0 0 4 8 】

より具体的には、ブロック (B) は、

- フッ化ビニリデン、及び任意選択的に、VDF と異なる 1 つ又は 2 つ以上の追加のフッ素化モノマー、例えば HFP 、 TFE 又は CTFE 、及び任意選択的に、上記で詳述された水素化モノマー、例えば (メタ) アクリルモノマーに由来する繰り返し単位であって、VDF に由来する繰り返し単位の量は、ブロック (B_{VDF}) の繰り返し単位の総モルを基準にして 85 ~ 100 モル % である、繰り返し単位の配列からなるブロック (B_{VDF}) 、

- テトラフルオロエチレン及び任意選択的に TFE と異なる追加のペルフッ素化モノマーに由来する繰り返し単位であって、 TFE に由来する繰り返し単位の量は、ブロック (B) の繰り返し単位の総モルを基準にして 75 ~ 100 モル % である、繰り返し単位の配列からなるブロック (B_{TFE}) 、

- 場合により追加のモノマーとの組み合わせにおける、エチレンに由来する繰り返し単位と、 CTFE 及び / 又は TFE に由来する繰り返し単位との配列からなるブロック ($B_{E/(C)TFE}$)

からなる群から選択され得る。

【 0 0 4 9 】

フッ素化熱可塑性エラストマー中におけるブロック(A)とブロック(B)との間の重量比は、典型的には、95:5~10:90である。

【0050】

特定の好ましい実施形態に従うと、ポリマー(F-TPE)は、多量のブロック(A)を含む。これらの実施形態に従うと、本発明の方法で使用されるポリマー(F-TPE)は、95:5~65:35、好ましくは90:10~70:30の、ブロック(A)とブロック(B)との間の重量比を特徴とする。

【0051】

ポリマー(F-TPE)中におけるブロック(B)の結晶性及びその重量分率は、ASTM D3418に従って測定されたときに最大20J/g、好ましくは最大18J/g、より好ましくは最大15J/gの、ポリマー(F-TPE)の融解熱(H_f)を呈するようなものであり、他方では、ポリマー(F-TPE)は、熱可塑特性と弾性特性とを組み合わせて特定の結晶性を有し、少なくとも2.5J/g、好ましくは少なくとも3.0J/gの融解熱をもたらす。

【0052】

好ましいポリマー(F-TPE)は、

- 上記で詳述されたとおりの少なくとも1つの弾性ブロック(A_{VDF})と、
- 上記で詳述されたとおりの少なくとも1つの熱可塑性ブロック(B_{VDF})と

を含み、ポリマー(F-TPE)中における前記ブロック(B)の結晶性及びその重量分率は、ASTM D3418に従って測定されたときに最大15J/gのポリマー(F-TPE)の融解熱を呈するようなものである。

【0053】

ポリマー(M)

「メチルメタクリレートポリマー」又は「ポリマー(M)」という表現に関して、本明細書において、これらの用語は、メチルメタクリレートの含有量が多く、アルキル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン及びイソブレンから選択される他のモノマーの含有量が少ない、メチルメタクリレートホモポリマー及びメチルメタクリレートコポリマーを意味するために使用される。

【0054】

有利な結果は、メチルメタクリレートのホモポリマー及びメチルメタクリレートとC₂~C₆アルキルアクリレートのコポリマーで得られる。優れた結果は、メチルメタクリレートのホモポリマー及びメチルメタクリレートと、例えばブチルアクリレートなどのC₂~C₄アルキルアクリレートとのコポリマーで得られる。コポリマーのメチルメタクリレート含有量は、一般に、少なくとも約55重量%、好ましくは少なくとも約60重量%である。それは、一般に、ポリマー(M)の総重量に対して約90重量%を超えず、多くの場合、それは、80重量%を超えない。

【0055】

有利には、ポリマー(M)は、ポリマー(M)の重量の0~20%、好ましくは5~15%のメチルアクリレート、エチルアクリレート及びブチルアクリレートの少なくとも1つを含むことができる。

【0056】

ポリマー(M)は、官能基化され得、即ち例えば酸、酸塩化物、アルコール又は無水物官能基を含む。これらの官能基は、グラフト又は共重合によって導入することができる。有利には、これは、アクリル酸コモノマーによってもたらされる酸官能基である。2つの隣接するアクリル酸官能基は、水を失って無水物を形成することができる。官能基の割合は、任意の官能基を含む0~15重量%のポリマー(M)であり得る。

【0057】

ポリマー(M)は、有利には、ASTM D 3418に従って測定されたときに少なくとも80、好ましくは少なくとも85、より好ましくは少なくとも100のガラス転移温度を有する。

10

20

30

40

50

【0058】

特定の好ましい実施形態によれば、ポリマー（M）は、ポリメチルメタクリレートホモポリマーである。

【0059】

組成物（C）

組成物（C）中のポリマー（F-TPE）の量は、通常、ポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）の総重量に対して少なくとも7重量%であり、且つ又は有利には最大33重量%である。

【0060】

組成物（C）中のポリマー（F）の量は、ポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）の総重量に対して少なくとも55重量%、且つ又は最大95重量%である。10

【0061】

説明したとおり、組成物（C）にポリマー（M）が存在することは、必須ではなく、即ち、その量は、0であり得るが、ポリマー（M）の量の上限は、通常、以下のとおりに定義される：組成物（C）中のポリマー（M）の量は、通常、ポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）の総重量に対して最大25重量%、好ましくは最大20重量%、より好ましくは最大15重量%である。

【0062】

特定の実施形態に従うと、組成物（C）は、上記で詳述された任意のポリマー（M）を含まない。これらの実施形態に従うと、好ましい組成物（C）は、20

- 65～95重量%、好ましくは67～93重量%、より好ましくは70～90重量%のポリマー（F-TPE）、及び

- 5～35重量%、好ましくは7～33重量%、より好ましくは10～30重量%のポリマー（F）

を含み、重量%は、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（F）の総重量に対して定義される。

【0063】

特定の他の実施形態に従うと、ポリマー（M）は、組成物中に存在する。これらの実施形態に従うと、好ましい組成物（C）は、ポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）の総重量に対して、30

- 55～90重量%、好ましくは60～85重量%のポリマー（F-TPE）、

- 7～30重量%、好ましくは10～27重量%のポリマー（F）、及び

- 3～20重量%、好ましくは5～18重量%のポリマー（M）

を含む。

【0064】

組成物（C）は、ポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及び場合によりポリマー（M）に加えて、1つ以上の添加剤、特に顔料、加工助剤、可塑剤、安定剤、離型剤などからなる群から選択される1つ以上の添加剤を更に含むことができる。

【0065】

存在する場合、添加剤は、通常、ポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）100重量部当たり10部を超えない、好ましくは5部を超えない量で組成物（C）中に含まれる。40

【0066】

好ましい実施形態は、組成物（C）がポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）、ポリマー（M）並びに任意選択的にポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）100重量部当たり0～10重量部の1つ又は2つ以上の添加剤からなるものである。

【0067】

美的外観のために、一般に、組成物は、顔料から選択される少なくとも1つの添加剤を

10

20

30

40

50

含むことが理解される。

【0068】

組成物（C）に有用な顔料は、一般に、酸化物、硫化物、酸化物水酸化物、ケイ酸塩、硫酸塩、チタン酸塩、リン酸塩、炭酸塩及びこれらの混合物から選択される。

【0069】

白色部分を提供することを目的とする場合、白色無機顔料が組成物（C）において好ましい。

【0070】

本発明の組成物に適した白色顔料の中で、 TiO_2 顔料（例えば、ルチル、アナターゼ）、酸化亜鉛（ ZnO ）顔料（例えば、亜鉛白色、亜鉛華又は酸化亜鉛）、硫化亜鉛（ ZnS ）顔料、リトポン（硫酸鉛及び硫酸バリウムから製造された混合顔料）顔料、白色鉛顔料（塩基性炭酸鉛）、硫酸バリウム及び例えばケイ酸塩、アルミニオケイ酸塩、マイカなどの適切な無機担体における上記顔料の被覆から得られる対応する複合顔料を挙げることができる。10

【0071】

特に好ましい顔料は、酸化亜鉛及び硫化亜鉛顔料であり、組成物（C）に組み込まれる際に優れた白色度を有する成型部品を作製することが示されている。

【0072】

このように、特定の場合、目標の白色に向かって色座標を調整するために且つ／又は黄色度を減少させるために又は任意の他の理由で、少量の彩色された顔料を上記白色顔料のいずれかと組み合わせて添加することが適切である場合がある。20

【0073】

組成物（C）に有用な彩色された顔料は、以下の1つ以上を特に含むか又は含むこととなる：Shepard Color Company, Cincinnati, Ohio, USAから入手可能なArtic blue #3、Topaz blue #9、Olympic blue #190、Kingfisher blue #211、Ensign blue #214、Russet brown #24、Walnut brown #10、Golden brown #19、Chocolate brown #20、Ironstone brown #39、Honey yellow #29、Sherwood green #5及びJet black #1、Ferro Corp., Cleveland, Ohio, USAから入手可能なblack F-2302、blue V-5200、turquoise F-5686、green F-5687、brown F-6109、buff F-6115、chestnut brown V-9186及びyellow V-9404、Englehard Industries, Edison, New Jersey, USAから入手可能なMET EOR（登録商標）顔料、Holidays Pigments Internationalから市販されるultramarine blue #54、ultramarine violet #5012。30

【0074】

従って、これに関連して、好ましい実施形態は、組成物（C）がポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）、ポリマー（M）並びにポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）の100重量部当たり0.01～10重量部の1つ又は2つ以上の添加剤からなり、前記添加剤の少なくとも1つが、上記で詳述されたような顔料であり、前記少なくとも1つの顔料が、ポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）の100重量部当たり0.01～5、好ましくは0.01～3重量部の量で使用されるものである。40

【0075】

組成物（C）を作製する方法

本発明は、上記で詳述された組成物（C）を作製する方法に更に關する。

【0076】

10

20

30

40

50

本方法は、有利には、一般にポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及び場合によりポリマー（M）を混合する少なくとも1つの工程を含む。混合は、標準的な混合装置を使用して実施することができ、一般にポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）（存在する場合）を溶融形態で混合する。しかし、ポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）（存在する場合）をラテックス形態で混合した後、同時に凝固させる方法、並びに／又はポリマー（F）、ポリマー（F-TPE）及びポリマー（M）（存在する場合）を適切な溶媒中で溶液として又は粉末として混合する方法も実施することができる。

【0077】

溶融状態での混合は、通常、押出成型装置を使用して行われ、二軸スクリュー押出機が好ましい。

【0078】

従って、これは、ペレット形態の組成物（C）を製造する一般的な実施である。

【0079】

携帯用電子機器

本発明は、上記で詳述されたフルオロポリマー組成物〔組成物（C）〕から作製された少なくとも1つの部品を含む携帯用電子機器に更に關する。

【0080】

「携帯用電子機器」という用語は、例えば、ワイヤレス接続又は携帯ネットワーク接続を介してデータへのアクセスを交換／提供しながら、様々な場所で便利に輸送され、使用されるように設計された任意の電子機器を意味することが意図される。携帯用電子機器の代表的な例としては、携帯電話、パーソナルデジタルアシスタント、ラップトップコンピュータ、タブレットコンピュータ、ラジオ、カメラ及びカメラ付属品、腕時計、計算機、音楽プレーヤー、全地球測位システム受信機、携帯ゲーム機、ハードドライブ並びに他の電子記憶機器などが挙げられる。

【0081】

本発明による携帯用電子機器の少なくとも1つの部品は、射出成型、押し出し又は他の成型技術によって特に作製され得る、取り付け部品、スナップ取り付け部品、相互可動式部品、機能要素、作動要素、トラッキング要素、調整要素、キャリア要素、フレーム要素、スイッチ、コネクター及びハウジングの（内部及び外部）構成要素などの物品の大きいリストから選択され得る。

【0082】

特に、ポリマー組成物（C）は、携帯用電子機器のハウジング構成要素の製造に非常に適切である。

【0083】

従って、本発明による携帯用電子機器の少なくとも1つの部品は、携帯用電子機器ハウジングの構成要素として有利である。「携帯用電子機器ハウジング」とは、携帯用電子機器の裏面カバー、前面カバー、アンテナハウジング、フレーム及び／又はバックボーンの1つ以上を意味する。ハウジングは、単一の構成要素物品であり得るか、又はより多くの場合、2つ以上の構成要素を含むことができる。「バックボーン」とは、電子機器、マイクロプロセッサ、スクリーン、キーボード及びキーパッド、アンテナ、バッテリーソケットなど、機器の他の構成要素が取り付けられる構造的構成要素を意味する。バックボーンは、携帯用電子機器の外部からは見えないか又は部分的に見えるに過ぎない内部構成要素であり得る。ハウジングは、衝撃並びに環境試剤（液体、ちりなど）による汚染及び／又は損傷からの保護を機器の内部構成要素に提供することができる。また、カバーなどのハウジング構成要素は、スクリーン及び／又はアンテナなどの機器の外部に露出している特定の構成要素に対する実質的な又は主な構造支持と、衝撃に対する保護とを提供することができる。また、ハウジング構成要素は、その美的外観及び接触において設計され得る。

【0084】

好みの実施形態では、携帯用電子機器ハウジングは、携帯電話ハウジング、タブレッ

10

20

30

40

50

トハウジング、ラップトップコンピュータハウジング及びタブレットコンピュータハウジングからなる群から選択される。優れた結果は、本発明による携帯用電子機器の部品が携帯電話ハウジングである場合に得られた。

【0085】

本発明による携帯用電子機器の少なくとも1つの部品は、有利には、平均して0.9mm以下、好ましくは0.8mm以下、より好ましくは0.7mm以下、更により好ましくは0.6mm以下、最も好ましくは0.5mm以下である前記部品の平坦部分の厚さで特徴付けられる。本明細書において、「平均して」という用語は、その平坦な部分の少なくとも1つの少なくとも3点でのその厚さの測定に基づく部品の平均厚さを意味することを意図する。

10

【0086】

部品を製造するための方法

本発明の更なる目的は、上記で詳述された携帯用電子機器の部品を製造するための方法であって、組成物(C)を成型して前記部品を提供することを含む方法である。

【0087】

組成物(C)を成型して前記部品を提供する。成型に用いられる手法は、特に限定されず、溶融／軟化した形態の組成物(C)を成型することを含む標準的な技術を有利に適用することができ、特に圧縮成型、押し出し成型、射出成型、トランスファー成型などを含む。

20

【0088】

それにもかかわらず、特に携帯用電子機器の前記部品が複雑な設計を有する場合、射出成型技術は、最も汎用性があり、広く使用されていると一般に理解される。

【0089】

この技術によれば、溶融状態の組成物(C)の一部を鋳型キャビティ内に押し込むためにラム又はネジ式プランジャーが使用され、この場合、同じものが鋳型の輪郭に認められた形状に凝固される。次いで、鋳型が開き、適切な手段(例えば、ピン、スリーブ、ストリッパーなどの配列)が前進して物品を取り外す。次いで、鋳型が閉じ、このプロセスが繰り返される。

【0090】

本発明の別の実施形態では、携帯用電子機器の部品を製造するための方法は、前記標準形状化物品と異なるサイズ及び形状を有する前記部品を得るために標準形状化物品を機械加工する工程を含む。前記標準的な造形品の非限定的な例としては、とりわけプレート、ロッド、スラブなどが挙げられる。前記標準的な造形品は、ポリマー組成物(C)の押出又は射出成型をとりわけ含む任意の加工技術によって得ることができる。

30

【0091】

本発明による携帯用電子機器の部品は、真空蒸着(蒸着される金属を加熱する様々な方法を含む)、無電解メッキ、電解メッキ、化学蒸着、金属スパッタリング及び電子ビーム蒸着など、それを達成するための任意の公知の方法によって金属で被覆され得る。そのため、上記で詳述されたような方法は、少なくとも1つの金属を前記部品の表面の少なくとも一部上へコートすることを含む、少なくとも1つの追加の工程を更に含み得る。

40

【0092】

金属は、任意の特別な処理をすることなく部品に十分接着し得るが、通常、接着を向上させるための当技術分野で周知の何らかの方法が用いられるであろう。これは、表面を粗くするためのその単純な摩耗、接着促進剤の添加、化学エッチング、プラズマ及び／又は放射線(例えば、レーザー又はUV放射線)への曝露による表面の官能化又はこれらの任意の組み合わせに及び得る。

【0093】

また、金属コーティング法のいくつかは、部品が酸浴に浸漬される少なくとも1つの工程を含み、ここで、2つ以上の金属又は金属合金が、ポリマー組成物(C)でできた部品上へメッキされ得、例えば1つの金属又は合金がその良好な接着性のために表面上へ直接

50

メッキされ得、別の金属又は合金が、それがより高い強度及び／又は剛性を有するためにそのトップ上にメッキされ得る。金属コーティングを形成するための有用な金属及び合金は、銅、ニッケル、鉄-ニッケル、コバルト、コバルト-ニッケル及びクロム並びに異なる層でのこれらの組み合わせを含む。好ましい金属及び合金は、銅、ニッケル及び鉄-ニッケルであり、ニッケルがより好ましい。部品の表面は、金属で完全に又は部分的にコートされ得る。部品の異なる領域において、金属層の厚さ及び／若しくは数並びに／又は金属層の組成は、変わり得る。金属は、部品の一定の区域で1つ以上の特性を効率的に改善するためにパターンでコートされ得る。

【0094】

上記方法から得られるような部品は、一般に、携帯用電子機器を製造するために他の部品と組み立てられる。

【0095】

携帯用電子機器を製造するための方法

本発明の更に別の目的は、携帯用電子機器の製造であり、前記方法は、
 a . 構成要素として少なくとも回路基板、スクリーン及びバッテリーを提供する工程と、
 b . 上記で詳述されたようなポリマー組成物（C）から作製される少なくとも1つの部分を提供する工程と、
 c . 前記構成要素の少なくとも1つを前記部品と組み立てるか又は前記構成要素の少なくとも1つを前記部品に取り付ける工程と
 を含む。

【0096】

参照により本明細書に組み込まれる特許、特許出願及び刊行物のいずれかの開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本出願の記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

【0097】

ここで、本発明が以下の実施例に関連して説明されるが、その目的は、単に例示的であるに過ぎず、本発明の範囲を限定することを意図しない。

【0098】

原材料

S O L E F (登録商標) 6 0 0 8 / 0 0 0 1 P V D F は、S o l v a y S p e c i a l t y P o l y m e r s から市販されている約 5.5 ~ 11 g / 10 分のメルトフロー速度 (230 / 2.16 kg) で、A S T M D 1 2 3 8)、及び 16 ~ 30 g / 10 分のメルトフロー速度 (230 / 5 kg)、及び約 63 J / g の融解熱 (H_f) を有する低粘度 P V D F ホモポリマーである（以下では 6 0 0 8 とする）。

【0099】

O P T I X (登録商標) C A 5 1 P M M A は、P l a s k o l i t e、I n c から市販される、約 15.0 g / 10 分のメルトフロー速度 (230 / 3.8 kg、A S T M D 1 2 3 8) を有するポリメチルメタクリレートホモポリマーである（以下では C A 5 1 とする）。

【0100】

S O L E F (登録商標) X P H - 9 0 9 P V D F は、70重量%のS O L E F (登録商標) 6 0 0 8 P V D F、15重量%のP A R A L O I D (登録商標) E X L 2 3 1 4 アクリルエラストマー及び15重量%のC A 5 1 を含む組成物である（以下では X P H - 9 0 9 とする）。

【0101】

S A C H T O L I T H (登録商標) H D - S 白色顔料は、有機被覆された、合成微粉 Z n S (Z n S : > 98重量%、主にZ n S の多結晶ウルツ鉱型) であり、S a c h t l e b e n C h e m i e G m b H から市販される（以下では Z n S とする）。

【0102】

調製実施例

10

20

30

40

50

調製実施例 1：ポリマー F - T P E - 1 の製造

P V D F - P (V D F - H F P) - P V D F (P (V D F - H F P) V D F : 7 8 . 5 モル%、H F P : 2 1 . 5 モル%)

7 2 r p m で作動する機械式攪拌機を備えた 7 . 5 リットルの反応器内において、4 . 5 1 の脱塩水並びに式 : C F₂ C 1 O (C F₂ - C F (C F₃) O)_n (C F₂ O)_m C F₂ C O O H (式中、n / m = 1 0) の酸性末端基を有し、平均分子量 6 0 0 を有する 4 . 8 m l のペルフルオロポリオキシアルキレン、3 . 1 m l の 3 0 % v / v N H₄ O H 水溶液、1 1 . 0 m l の脱イオン水及び平均分子量 4 5 0 を有する式 : C F₃ O (C F₂ C F (C F₃) O)_n (C F₂ O)_m C F₃ (式中、n / m = 2 0) の 3 . 0 m l の G A L D E N (登録商標) D 0 2 ペルフルオロポリエーテルを混合することにより予め得られた 2 2 m l のマイクロエマルションを導入した。反応器を加熱し、8 5 の設定点温度に維持し、次いでフッ化ビニリデン (V D F) (7 8 . 5 モル%) とヘキサフルオロプロピレン (H F P) (2 1 . 5 モル%)との混合物を添加して 2 0 バールの最終圧力に到達させた。次いで、連鎖移動剤として 8 g の 1 , 4 - ジヨードペルフルオロブタン (C₄ F₈ I₂) を導入し、開始剤として 1 . 2 5 g の過硫酸アンモニウム (A P S) を導入した。圧力を、フッ化ビニリデン (V D F) (7 8 . 5 モル%) とヘキサフルオロプロピレン (H F P) (2 1 . 5 モル%)とのガス状混合物の合計 2 0 0 0 gまでの連続供給によって 2 0 バールの設定点に維持した。更に、転化率の 5 % 増加毎に 2 0 回の同等部分で供給される 0 . 8 6 g の C H₂ = C H - (C F₂)₆ - C H = C H₂ を導入した。2 0 0 0 g のモノマー混合物を反応器に供給すると、反応器を室温に冷却することによって反応を中止させた。次いで、残存圧力を排出させ、温度を 8 0 にさせた。次いで、V D F を圧力 2 0 バールまでオートクレーブ中に供給し、開始剤として 0 . 1 4 g の加硫酸アンモニウム (A P S) を導入した。圧力を、V D F の合計 5 0 0 gまでの連続供給によって 2 0 バールの設定点に維持した。次いで、反応器を冷却し、ベントし、ラテックスを回収した。ラテックスを硫酸アルミニウムで処理し、水相から分離し、脱塩水で洗浄し、対流式オープン中 9 0 で 1 6 時間乾燥させた。そのように得られたポリマーの特徴付けデータを表 1 に報告する。

【 0 1 0 3 】

表 1

30

| | | 調製実施例 1 | |
|-----------------|-------|------------|------------|
| DSC | | | |
| T _g | [°C] | -21.5 | |
| T _m | [°C] | 162.5 | |
| ΔH _f | [J/g] | 8.6 | |
| 組成物 -NMR | | ソフト (A) | ハード (B) |
| VDF | [モル%] | 78.5 | 100 |
| HFP | [モル%] | 21.5 | - |

40

【 0 1 0 4 】

射出成型部品の製造のための組成物の調製における一般手順

表 2 に詳述したように、ペレットを得るために、成分を、Z S K 3 0 二軸押し出し機を用いて約 2 0 0 の温度、2 0 0 r p m のスクリュー速度で 1 5 k g / 時間の処理量において押し出すことによって配合した。

【 0 1 0 5 】

表2

| | 実施例1C | 実施例2 | 実施例3C | 実施例4C |
|----------------|-------|------|-------|-------|
| F-TPE-1 | 100 | 25 | | |
| 6008 | | 75 | 100 | |
| XPH-909 | | | | 100 |
| ZnS | 2 | | | |

10

【0106】

部品の射出成型の一般手順

押し出しによって得られたペレットを、ASTM D790に従い、ASTM引張り棒形状を有する射出された部品の製造のためのToshiba ISG 150N射出成型装置に供給した。使用した射出成型装置は、スクリュー押し出し機バレル、及び1000kNまでの締付け力を有する鋳型及び2500バールまでの溶融圧力コントローラを備える。

【0107】

射出成型条件は、溶融温度が約190～210であり、鋳型温度が35に設定されたものであった。 20

【0108】

射出成型された試験片の特性 - 機械的特性

射出成型された試験片の引張り強度を試験した(ASTM D638に従った)。結果を下の表に要約する。

【0109】

表3

| 引張特性 | 実施例1C | 実施例2 | 実施例3C | 実施例4C |
|-------------|-------|------|-------|-------|
| 弾性率(MPa) | 11.69 | 1300 | 2000 | 1800 |
| 引張破断ひずみ(%) | 420 | 98 | 50 | 91 |
| 引張破断強度(MPa) | 7.49 | 28 | 35 | 27 |
| 引張降伏伸度(MPa) | 7.56 | 33.9 | 55 | 34 |

30

【0110】

射出成型された試験片の特性 - 曲げ特性

射出成型された試験片の曲げ特性を試験した(ASTM D790に従った)。結果を下の表に要約する。 40

【0111】

表4

| 曲げ特性 | 実施例1C | 実施例2 | 実施例3C | 実施例4C |
|--------------------|-------|------|-------|-------|
| 曲げ弾性(MPa) | 20.6 | 1061 | 2200 | 1260 |
| 5%ひずみにおける曲げ応力(MPa) | 1.52 | 41 | 78 | 39 |

50

【0112】

射出成型された試験片の特性 - 色 / 耐着色性

昼光タイプの標準入射光(D65)を照射した場合、成型された試験片の成型された状態の色を測定して、射出成型された部品の白色度を評価した。色は、CIE L-a-b座標規格(L*座標は、明度(黒~白)の尺度を表し、a*座標は、緑~赤の色度を表し、b*座標は、青~黄の色度を表す)に従って、且つCIE L-C-h座標規格(L*は、CIE L-a-b規格において上記のとおりであり、C*は、彩度を表し、hは、色相角である)に従って測定した。もともと得られた試験片において、且つ特定の染色剤(ケチャップ、マスタード、日焼け止め剤、皮脂、湿ったデニム)に暴露し、標準的な手順に従って清浄にした後の試験片において色座標を測定した。

10

【0113】

表5

| 実施 | L* | a* | b* | C* | h* |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| CIE L-a-b 及び CIE L-C-h値 / オリジナル | | | | | |
| 実施例1C | 96.32 | -0.23 | 3.1 | 3.11 | 94.21 |
| 実施例2 | 73.47 | 1.29 | 10.15 | 10.24 | 82.77 |
| 実施例3C | 62.61 | -0.04 | 1.41 | 1.41 | 91.71 |
| 実施例4C | 91.45 | -0.35 | -0.73 | 0.81 | 244.55 |
| ケチャップ染色及び清掃後 | | | | | |
| 実施例1C | 94.56 | -0.59 | 9.54 | 9.56 | 93.56 |
| 実施例2 | 74.14 | 0.89 | 9.16 | 9.21 | 84.45 |
| 実施例3C | 62.45 | -0.07 | 2.33 | 2.34 | 91.68 |
| 実施例4C | 90.18 | -0.53 | 0.54 | 0.75 | 134.54 |
| マスタード染色及び清掃後 | | | | | |
| 実施例1C | 95.28 | -2.3 | 16.23 | 16.39 | 98.05 |
| 実施例2 | 75.11 | -0.35 | 12.49 | 12.49 | 91.6 |
| 実施例3C | 62.3 | -1.08 | 4.71 | 4.83 | 102.9 |
| 実施例4C | 90.58 | -4.1 | 10.64 | 11.41 | 111.09 |
| 日焼け止め剤染色及び清掃後 | | | | | |
| 実施例1C | 96.54 | -0.53 | 4.89 | 4.92 | 96.16 |
| 実施例2 | 73.6 | 1.21 | 9.76 | 9.83 | 82.91 |
| 実施例3C | 63 | -0.07 | 1.36 | 1.36 | 93.1 |
| 実施例4C | 90.52 | -0.56 | -1.38 | 1.48 | 247.98 |
| 皮脂染色及び清掃後 | | | | | |
| 実施例1C | 94.27 | -0.03 | 8.16 | 8.16 | 90.19 |
| 実施例2 | 72.9 | 1.19 | 9.29 | 9.36 | 82.73 |
| 実施例3C | 62.19 | -0.05 | 1.14 | 1.14 | 92.64 |
| 実施例4C | 90.68 | -0.48 | -1.23 | 1.32 | 248.76 |

20

30

40

【0114】

染色剤への耐性に関して、染色試験の前後における単一座標の値の差(L*、a*、b*、C*及びh*)として、またE及び94として同じ結果が本明細書の以下の表で表されている一方、 $E = \sqrt{((L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2)}$ 及び $94 = \sqrt{((L^*)^2 + (C^*)^2 + (h^*)^2)}$ は、対応する色座標空間での距離である。

【0115】

表 6

| 実施 | ΔL^* | Δa^* | Δb^* | ΔC^* | Δh^* | ΔE | $\Delta 94$ |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|-------------|
| CIE L-a-b 及び CIE L-C-h値 / ケチャップ | | | | | | | |
| 実施例1C | 94.56 | -0.59 | 9.54 | 9.56 | 93.56 | 6.68 | 5.73 |
| 実施例2 | 0.66 | -0.4 | -0.99 | -1.03 | 0.28 | 1.26 | 0.82 |
| 実施例3C | -0.17 | -0.03 | 0.92 | 0.92 | 0 | 0.94 | 0.87 |
| 実施例4C | -0.36 | -0.05 | 1.81 | -0.6 | -1.71 | 1.85 | 1.78 |
| CIE L-a-b 及び CIE L-C-h値 / マスター | | | | | | | |
| 実施例1C | 95.28 | -2.3 | 16.23 | 16.39 | 98.05 | 13.34 | 11.68 |
| 実施例2 | 1.63 | -1.64 | 2.33 | 2.26 | 1.74 | 3.29 | 2.31 |
| 実施例3C | -0.32 | -1.04 | 3.3 | 3.42 | 0.51 | 3.47 | 3.25 |
| 実施例4C | 0.03 | -3.62 | 11.91 | 10.05 | -7.36 | 12.45 | 11.9 |
| CIE L-a-b 及び CIE L-C-h値 / 日焼け止め剤 | | | | | | | |
| 実施例1C | 96.54 | -0.53 | 4.89 | 4.92 | 96.16 | 1.83 | 1.6 |
| 実施例2 | 0.12 | -0.07 | -0.4 | -0.4 | 0.02 | 0.42 | 0.28 |
| 実施例3C | 0.38 | -0.03 | -0.05 | -0.05 | 0.03 | 0.39 | 0.2 |
| 実施例4C | -0.03 | -0.08 | -0.1 | 0.13 | -0.03 | 0.13 | 0.12 |
| CIE L-a-b 及び CIE L-C-h値 / 皮脂 | | | | | | | |
| 実施例1C | 94.27 | -0.03 | 8.16 | 8.16 | 90.19 | 5.47 | 4.57 |
| 実施例2 | -0.58 | -0.1 | -0.87 | -0.87 | -0.01 | 1.04 | 0.66 |
| 実施例3C | 0.13 | 0 | 0.04 | -0.04 | -0.01 | 0.13 | 0.07 |
| 実施例4C | -0.42 | -0.01 | -0.28 | -0.27 | 0.02 | 0.5 | 0.33 |

10

20

30

【0116】

上記を含む全てのデータは、フッ素化熱可塑性エラストマーにフッ化ビニリデンを添加した際、耐着色性が改善され、携帯用電子機器及びそのアクセサリーが、毎日の使用中に暴露され得る一般的な作用物質を代表する上記の様々な種類の染色剤に暴露した後、(Eと94との両方の観点から)色空間の距離が小さくなるという驚くべき効果を明確に示している。

【0117】

UL規格に従った可燃性能

UL法に従い、射出成型された試験片の炎症遅延性能を試験した。

【0118】

結果を下の表に要約する。

【0119】

表 7

| | 実施例1C | 実施例2 | 実施例3C | 実施例4C |
|--------|-------|------|-------|-------|
| 最長T1 | 0 | 0 | 0 | 204 |
| 最長T2 | 0 | 0 | 0 | 218 |
| 残光+T2 | 0 | 0 | 0 | 396 |
| T1+T2 | 0 | 0 | 0 | 1087 |
| クランプ燃焼 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| 発火綿 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| UL格付け | V-0 | V-0 | V-0 | NR |
| 厚さ | 3.15 | 3.00 | 3.20 | 3.20 |

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/056291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L27/12 H04M1/02
ADD. C08L53/00 C08L33/12 C08L27/16 C08L27/18

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)
C08L H04M

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | WO 97/47683 A1 (RAYCHEM CORP [US]) 18 December 1997 (1997-12-18) claim 1 example 1 tables I-A ----- Y WO 95/27988 A2 (RAYCHEM CORP [US]; ZINGHEIM STEVEN C [US]) 19 October 1995 (1995-10-19) claims 1,2 page 4, lines 29-34 examples 10-12 table 3 ----- -/- | 1-11 |
| | | 1-11 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 application or patent 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

Date of mailing of the international search report

7 June 2018

15/06/2018

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

Rodríguez, Luis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/EP2018/056291 |
|---|

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | WO 91/02770 A1 (RAYCHEM CORP [US]) 7 March 1991 (1991-03-07) claim 1 example 1 table 1 ----- EP 0 924 257 A1 (AUSIMONT SPA [IT]) 23 June 1999 (1999-06-23) claim 1; example 2 ----- | 1-11 |
| A | WO 2017/021208 A1 (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS IT [IT]) 9 February 2017 (2017-02-09) cited in the application claims 1,5 example 4 ----- | 12-16 |
| 1 | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|------------------------------|
| International application No |
| PCT/EP2018/056291 |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|--|------------------|
| WO 9747683 | A1 18-12-1997 | AT 252136 T | | 15-11-2003 |
| | | AU 3294597 A | | 07-01-1998 |
| | | CA 2257608 A1 | | 18-12-1997 |
| | | DE 69725571 D1 | | 20-11-2003 |
| | | DE 69725571 T2 | | 05-08-2004 |
| | | EP 0906368 A1 | | 07-04-1999 |
| | | JP 2001501982 A | | 13-02-2001 |
| | | US 5741855 A | | 21-04-1998 |
| | | WO 9747683 A1 | | 18-12-1997 |
| <hr/> | | | | |
| WO 9527988 | A2 19-10-1995 | CA 2187219 A1 | | 19-10-1995 |
| | | DE 69521420 D1 | | 26-07-2001 |
| | | DE 69521420 T2 | | 29-05-2002 |
| | | EP 0754343 A1 | | 22-01-1997 |
| | | JP 3704152 B2 | | 05-10-2005 |
| | | JP H11507167 A | | 22-06-1999 |
| | | US 2001023776 A1 | | 27-09-2001 |
| | | WO 9527988 A2 | | 19-10-1995 |
| <hr/> | | | | |
| WO 9102770 | A1 07-03-1991 | AT 129271 T | | 15-11-1995 |
| | | CA 2062727 A1 | | 18-02-1991 |
| | | DE 69023142 D1 | | 23-11-1995 |
| | | DE 69023142 T2 | | 20-06-1996 |
| | | EP 0487559 A1 | | 03-06-1992 |
| | | JP 3365768 B2 | | 14-01-2003 |
| | | JP H04507430 A | | 24-12-1992 |
| | | US 5057345 A | | 15-10-1991 |
| | | WO 9102770 A1 | | 07-03-1991 |
| <hr/> | | | | |
| EP 0924257 | A1 23-06-1999 | DE 69819458 D1 | | 11-12-2003 |
| | | DE 69819458 T2 | | 09-09-2004 |
| | | EP 0924257 A1 | | 23-06-1999 |
| | | IT MI972764 A1 | | 15-06-1999 |
| | | JP 4358336 B2 | | 04-11-2009 |
| | | JP H11240997 A | | 07-09-1999 |
| | | US 6207758 B1 | | 27-03-2001 |
| <hr/> | | | | |
| WO 2017021208 | A1 09-02-2017 | EP 3328937 A1 | | 06-06-2018 |
| | | KR 20180035841 A | | 06-04-2018 |
| | | TW 201718749 A | | 01-06-2017 |
| | | WO 2017021208 A1 | | 09-02-2017 |
| <hr/> | | | | |

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 ゴータム， ケーシャブ エス .

アメリカ合衆国 ジョージア 30097 , ダルース , ウィンズリー プレイス 2663

(72)発明者 スリニバサン , サチット

アメリカ合衆国 テキサス 75230 , ダラス , ロイヤル レーン 5930 , スイート
イー493

F ターム(参考) 4J002 BD14W BD14X BD15W BD15X GG01 GM00 GQ00 HA09