

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6583650号
(P6583650)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int.Cl.		F I
CO8F 214/26	(2006.01)	CO8F 214/26
CO8F 214/18	(2006.01)	CO8F 214/18
CO8F 214/28	(2006.01)	CO8F 214/28
CO8F 216/14	(2006.01)	CO8F 216/14
CO8F 261/06	(2006.01)	CO8F 261/06

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-514031 (P2017-514031)
 (86) (22) 出願日 平成28年3月25日 (2016.3.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/059722
 (87) 国際公開番号 W02016/170918
 (87) 国際公開日 平成28年10月27日 (2016.10.27)
 審査請求日 平成30年8月1日 (2018.8.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-87700 (P2015-87700)
 (32) 優先日 平成27年4月22日 (2015.4.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000044
 AGC株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (73) 特許権者 515110409
 エージーシー ケミカルズ ヨーロッパ
 リミテッド
 AGC Chemicals Europe,
 Limited
 イギリス国 エフワイ5 4キューディー
 、ランカシャー、ソートンークリバ
 リーズ、ピーオーボックス4
 PO Box 4, Thornton-
 Cleveleys, Lancashi
 re, FY5 4QD, UNITED
 KINGDOM

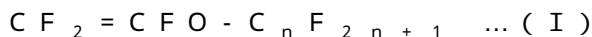
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーおよびその製造方法、ならびにこれを用いた電線およびチューブ

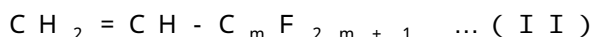
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非溶融成形性の変性ポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーであって、
 変性ポリテトラフルオロエチレンが、テトラフルオロエチレンに由来する単位と、ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位と、一般式(I)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に由来する単位と、一般式(II)で表される(パーフルオロアルキル)エチレンに由来する単位とを含有する、変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。



[式中、nは1~6の整数である。]



[式中、mは3~7の整数である。]

【請求項2】

平均一次粒子径が0.2~0.28μmである、請求項1に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

【請求項3】

前記ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位と、前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に由来する単位と、前記(パーフルオロアルキル)エチレンに由来する単位の合計が、粒子全体に対して0.3質量%以下である、請求項1または2に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

【請求項 4】

粒子全体に対して

前記ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位が 0.005 ~ 0.09 質量%、

前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に由来する単位が 0.01 ~ 0.2 質量%、

前記(パーフルオロアルキル)エチレンに由来する単位が 0.001 ~ 0.01 質量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

【請求項 5】

前記ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位を含まない変性 PTFE からなるコア部と、

前記ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位を含む変性 PTFE からなるシェル部とからなるコア-シェル構造を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

【請求項 6】

前記コア部とシェル部の質量比を表すコア部:シェル部が 70:30 ~ 95:5 である、請求項 5 に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを製造する方法であって、

水性媒体、重合開始剤、および乳化剤の存在下で、テトラフルオロエチレンと、前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)と、前記(パーフルオロアルキル)エチレンを重合反応させる第 1 の工程と、

さらにヘキサフルオロプロピレンを追加してテトラフルオロエチレンと重合反応させる第 2 の工程とを有する、変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの製造方法。

【請求項 8】

前記変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーがコア-シェル構造を有し、

前記第 1 の工程において、重合反応容器にテトラフルオロエチレンを連続的または断続的に供給し、重合反応に使用するテトラフルオロエチレンの全量の 70 ~ 95 質量%を供給した時点で、ヘキサフルオロプロピレンを追加して前記第 2 の工程を開始する、請求項 7 に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの製造方法。

【請求項 9】

前記乳化剤が、炭素原子数 5 ~ 8 でありかつエーテル性炭素原子を有する含フッ素カルボン酸およびその塩からなる群から選ばれる 1 種以上の含フッ素乳化剤である、請求項 7 または 8 に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの製造方法。

【請求項 10】

電線被覆用またはチューブ製造用である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを用いて形成された被覆層を有する電線。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを用いて形成されたチューブ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーおよびその製造方法、ならびに該変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを被覆材料として用いた電線、およびチューブに関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

ポリテトラフルオロエチレン（以下、「PTFE」とも記す。）のファインパウダーは、水性媒体中で乳化剤を用いて重合する乳化重合により、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」とも記す。）を重合してPTFE微粒子を得て、該PTFE微粒子を凝集させる方法で製造される。

PTFEは、熔融粘度が極めて高く、一般の熱可塑性樹脂に適用される押出成形等の熔融成形方法では成形できない。そのため、PTFEの成形方法としては、PTFEのファインパウダーに潤滑剤を混ぜて押出成形する、ペースト押出成形法が採用される。ペースト押出成形法で成形される成形物としては、たとえば電線の被覆、チューブ、シール材等

10

【0003】

PTFEをペースト押出成形する際の成形性を改良するために、TFEと共重合可能な少量のコモノマーを用いてPTFEを変性して、変性PTFEからなるファインパウダーとする方法が知られている。

例えば特許文献1には、コモノマーとして、（パーフルオロブチル）エチレン（以下、「PFBE」とも記す。）を使用してコアを形成し、コモノマーとしてヘキサフルオロプロピレン（以下、「HFPP」とも記す。）を使用してシェルを形成し、コア・シェル構造を有する変性PTFEファインパウダーを製造する方法が記載されている。

特許文献2には、電線の被覆材料として好適な技術として、コモノマーとして（パーフルオロアルキル）エチレンと、フルオロ（アルキルビニルエーテル）またはフルオロオレフィンとを用いて、変性PTFEファインパウダーを製造する方法が記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平9-87334号公報

【特許文献2】特表平11-509245号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電線やチューブを製造する際には、変性PTFEファインパウダーに潤滑剤を混合したペースト状の予備成形物を、押出成形法によりワイヤの周上に被覆またはチューブ状に押し出した後に焼成することが必要である。

本発明者等の知見によれば、焼成温度条件が一定である場合に、変性PTFEファインパウダーの組成が同じであっても、製品の外観が悪化したり焼成に要する時間が長くなる場合がある。その原因について種々検討した結果、変性PTFEファインパウダーの粒子径が大きいことが、焼成時間増大等の要因となることが判明した。

30

【0006】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、変性PTFEファインパウダーの粒子径を小さくして、成形時の焼成時間を短縮できるようにした変性PTFEファインパウダー、およびその製造方法、ならび該変性PTFEファインパウダーを被覆材料として用いた電線を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

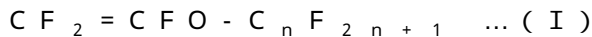
本発明は以下の[1]～[12]の構成を有する、変性PTFEファインパウダーおよびその製造方法、ならびにこれを用いた電線およびチューブを提供する。

[1] 非熔融成形性の変性ポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーであって、

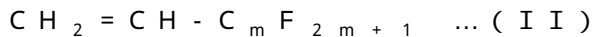
変性ポリテトラフルオロエチレンが、テトラフルオロエチレンに由来する単位と、ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位と、一般式(I)で表されるパーフルオロ(アルキ

50

ルビニルエーテル)に由来する単位と、一般式(II)で表される(パーフルオロアルキル)エチレンに由来する単位とを含有する、変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。



[式中、nは1~6の整数である。]



[式中、mは3~7の整数である。]

【0008】

[2] 平均一次粒子径が0.2~0.28 μ mである、[1]に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

[3] 前記ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位と、前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に由来する単位と、前記(パーフルオロアルキル)エチレンに由来する単位の合計が、粒子全体に対して0.3質量%以下である、[1]または[2]に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

[4] 粒子全体に対して

前記ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位が0.005~0.09質量%、

前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に由来する単位が0.01~0.2質量%、

前記(パーフルオロアルキル)エチレンに由来する単位が0.001~0.01質量%である、[1]~[3]のいずれかに記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

[5] 前記ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位を含まない変性PTFEからなるコア部と、

前記ヘキサフルオロプロピレンに由来する単位を含む変性PTFEからなるシェル部とからなるコア-シェル構造を有する、[1]~[4]のいずれかに記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

[6] 前記コア部とシェル部の質量比を表すコア部:シェル部が70:30~95:5である、[5]に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

【0009】

[7] 前記[1]~[6]のいずれかに記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを製造する方法であって、

水性媒体、重合開始剤、および乳化剤の存在下で、テトラフルオロエチレンと、前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)と、前記(パーフルオロアルキル)エチレンを重合反応させる第1の工程と、

さらにヘキサフルオロプロピレンを追加してテトラフルオロエチレンと重合反応させる第2の工程とを有する、変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの製造方法。

[8] 前記変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーがコア-シェル構造を有し、

前記第1の工程において、重合反応容器にテトラフルオロエチレンを連続的または断続的に供給し、重合反応に使用するテトラフルオロエチレンの全量の70~95質量%を供給した時点で、ヘキサフルオロプロピレンを追加して前記第2の工程を開始する、[7]に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの製造方法。

[9] 前記乳化剤が、炭素原子数5~8でありかつエーテル性炭素原子を有する含フッ素カルボン酸およびその塩からなる群から選ばれる1種以上の含フッ素乳化剤である、[7]または[8]に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーの製造方法。

【0010】

[10] 電線被覆用またはチューブ製造用である、[1]~[6]のいずれかに記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー。

[11] 前記[10]に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを

10

20

30

40

50

用いて形成された被覆層を有する電線。

[1 2] 前記 [1 0] に記載の変性ポリテトラフルオロエチレンファインパウダーを用いて形成されたチューブ。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、変性 P T F E ファインパウダーの一次粒子径を小さくすることができ、これによって成形時の焼成時間を短縮することができる。

本発明の変性 P T F E ファインパウダーはチューブや電線被覆層の材料として好適であり、一次粒子径が小さいため、チューブや電線の製造工程における焼成時間が短くても十分に焼成される。したがって、焼成不足によるボイド等の欠陥が防止されたチューブや電線が得られる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本発明において、「変性 P T F E ファインパウダー」とは、T F E と共重合可能なモノマー（該モノマーは変性剤とも呼ばれている）の存在下で、T F E を重合反応させて得られるコポリマーの粒子を意味する。該モノマーの使用量は P T F E 本来の非溶融成形性を損なわない範囲で設定することができる。

変性 P T F E ファインパウダーにおいて、上記モノマーは重合反応した後の状態で存在する（すなわち、T F E および各モノマーが互いに共重合した状態で存在する）と考えられる。なお、T F E と上記モノマーとのコポリマー（変性 P T F E ）における T F E に由来する部分やモノマーに由来する部分を「単位」といい、以下各モノマーに由来する単位をモノマー名に「単位」を付して表す。

20

変性 P T F E ファインパウダーの粒子全体の質量において、T F E 単位およびモノマー単位以外のポリマー構成成分（例えば、重合開始剤残基）やポリマー以外の成分（例えば、水性媒体、未反応の重合開始剤、重合開始剤分解物、乳化剤等の残留物）の質量は痕跡程度であり無視できるものとする。

変性 P T F E ファインパウダーの「コア - シェル構造」とは、粒子の中心部である、ある単位組成の変性 P T F E からなるコア部と、該コア部の外側に設けられた、該コア部とは異なる単位組成の変性 P T F E からなるシェル部とを有することを意味する。

【 0 0 1 3 】

30

変性 P T F E ファインパウダーの「平均一次粒子径」とは、レーザー散乱法粒子径分布分析計により測定された体積基準のメジアン径を意味する。

変性 P T F E ファインパウダーの「標準比重（以下、S S G とも記す。）」は分子量の指標であり、この値が大きいほど分子量が小さいことを意味する。測定条件は後述する。

変性 P T F E ファインパウダーの「ペースト押出圧力」は、変性 P T F E ファインパウダーを、所定の条件でペースト状に調製したものを、所定の条件で押出成形したときのペースト押出しに要する圧力を意味する。測定条件は後述する。

【 0 0 1 4 】

< 変性 P T F E ファインパウダー >

本発明の変性 P T F E ファインパウダーは「非溶融成形性」である。

40

「非溶融成形性」とは、溶融成形可能ではないこと、つまり溶融流動性を示さないことを意味する。具体的には、A S T M D 3 3 0 7 に準拠し、測定温度 3 7 2 、荷重 4 9 N で測定されるメルトフローレートが 0 . 5 g / 1 0 分未満であることを意味する。

本発明の変性 P T F E ファインパウダーの平均一次粒子径は、0 . 2 ~ 0 . 2 8 μ m が好ましく、0 . 2 1 ~ 0 . 2 7 μ m がより好ましく、0 . 2 2 ~ 0 . 2 6 μ m がさらに好ましい。

該平均一次粒子径が小さいほど、変性 P T F E 水性乳化液の安定性は向上するが、安定化し過ぎると凝集し難くなる。すなわち、変性 P T F E 水性乳化液に攪拌せん断力を加えて P T F E 乳化液を凝集させてファインパウダーを得る際に、時間や手間を要するため、生産性が低いことが多い。一方、該平均一次粒子径が大きすぎると、成形時の焼成に要す

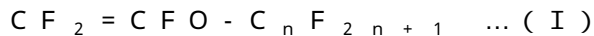
50

る時間が長いばかりでなく、変性 P T F E 水性乳化液の安定性が低い。変性 P T F E 水性乳化液の安定性が不十分であると、乳化重合中での凝集物の量が増加して歩留まりが低いこと、乳化重合後に P T F E 水性乳化液を濃縮する際に、大量の凝集物が発生すること、水性乳化液の移液プロセス中に P T F E の凝集物が発生し配管閉塞を引き起こすことなど、製造上多くの問題が生じるおそれがある。

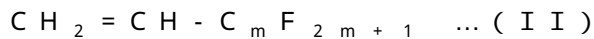
変性 P T F E ファインパウダーの平均一次粒子径が上記の範囲内であれば、これらの問題を防止するのに適した安定性を有する変性 P T F E 水性乳化液が得られやすい。

【 0 0 1 5 】

本発明の変性 P T F E ファインパウダーは、テトラフルオロエチレン (T F E) の重合反応において、変性剤として、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、下記一般式 (I)
10
で表されるパーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (以下、「モノマー (I) 」とも記す。)、および一般式 (I I) で表される (パーフルオロアルキル) エチレン (以下、「モノマー (I I) 」とも記す。) を含むコモノマーを用いて得られるものである。



[式中、n は 1 ~ 6 の整数である。]



[式中、m は 3 ~ 7 の整数である。]

【 0 0 1 6 】

[モノマー (I)]

式 (I) において - C_n F_{2n+1} は炭素数 (n) が 1 ~ 6 のパーフルオロアルキル基
20
である。該パーフルオロアルキル基は直鎖状でもよく分岐状でもよい。工業的に入手がしやすいことから炭素数 (n) は 1 ~ 3 がより好ましい。

特に常温で液体であり取り扱いが容易である点で C F₂ = C F - O - C₃ F₇ で表されるパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (以下、「 P P V E 」とも記す。) が好ましい。

モノマー (I) は 1 種を用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。モノマー (I) の合計に対して、P P V E が 6 0 質量% 以上であることが好ましく、8 0 質量% 以上がより好ましく、1 0 0 質量% が特に好ましい。

【 0 0 1 7 】

[モノマー (I I)]

式 (I I) において - C_m F_{2m+1} は炭素数 (m) が 3 ~ 7 のパーフルオロアルキル
30
基である。該パーフルオロアルキル基は直鎖状でもよく分岐状でもよい。

特にモノマーの良好な反応性が得られやすく、添加量の殆どが重合反応する点で C H₂ = C H - (C F₂)₄ F で表される P F B E が好ましい。

モノマー (I I) は 1 種を用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。モノマー (I I) の合計に対して、P F B E が 6 0 質量% 以上であることが好ましく、8 0 質量% 以上がより好ましく、1 0 0 質量% が特に好ましい。

【 0 0 1 8 】

[コモノマーの含有量]

変性 P T F E ファインパウダーの粒子全体に対して、コモノマー単位の合計の含有量は
40
、変性 P T F E ファインパウダーが非溶融成形性となる範囲であればよい。

特に非溶融性を維持する観点から、コモノマー単位の合計の含有量は 0 . 3 質量% 以下が好ましく、0 . 2 質量% 以下がより好ましく、0 . 1 5 質量% 以下がさらに好ましい。

変性 P T F E ファインパウダーの粒子全体に対して、H F P 単位の含有量は 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 9 質量% が好ましく、0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 6 質量% がより好ましく、0 . 0 0 7 ~ 0 . 0 3 質量% がさらに好ましい。上記範囲の下限值以上であると高速時の良好な押し出し特性が得られやすい。上限値以下であると重合時間が長くなり過ぎない。

モノマー (I) 単位の含有量は 0 . 0 1 ~ 0 . 2 質量% が好ましく、0 . 0 1 ~ 0 . 0 9 質量% がより好ましく、0 . 0 1 5 ~ 0 . 0 8 質量% がさらに好ましい。上記範囲の下
50
限値以上であると焼成後の製品において良好な透明感が得られやすい。上限値以下である

と重合時間が長くなり過ぎない。

モノマー（ⅠⅠ）単位の含有量は0.001～0.01質量%が好ましく、0.001～0.009質量%がより好ましく、0.002～0.009質量%がさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると水性乳化液中のPTFE粒子の一次粒子径を制御しやすい。上限値以下であると最終製品において良好な耐熱性が得られやすい。

各モノマー単位の含有量がそれぞれ上記の範囲内であり、かつ該モノマー単位の合計の含有量が上記の範囲内であることが特に好ましい。

【0019】

変性PTFEファインパウダーの製造に用いられるモノマーとしては、本発明の効果を損なわない範囲で、HFP、モノマー（Ⅰ）およびモノマー（ⅠⅠ）のいずれにも該当しない、TFEと共重合可能な他のモノマーを含んでいてもよい。

変性PTFEファインパウダーに含まれる、モノマー単位の合計に対して、HFP単位と、モノマー（Ⅰ）単位と、モノマー（ⅠⅠ）単位の合計が60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。100質量%でもよい。

【0020】

[コア-シェル構造]

本発明の変性PTFEファインパウダーはコア-シェル構造を有することが好ましい。具体的には、HFP単位を含まない変性PTFEからなるコア部と、HFP単位を含む変性PTFEからなるシェル部を有することが好ましい。

コア部の変性PTFEは、HFP単位を含まず、モノマー（Ⅰ）単位およびモノマー（ⅠⅠ）単位を含むことが好ましい。

シェル部の変性PTFEに含まれるモノマー単位はHFP単位のみであってもよく、さらにモノマー（Ⅰ）単位が含まれていてもよい。

変性PTFEファインパウダーの粒子を構成する、コア部とシェル部の質量比（コア部：シェル部）は70：30～95：5が好ましく、80：20～95：5がより好ましく、85：15～92：8がさらに好ましい。

コア部の割合が上記範囲の下限値以上であると重合時間が長くなり過ぎず、上限値以下であると良好な押し出し性が得られやすい。

【0021】

[標準比重（SSG）]

本発明の変性PTFEファインパウダーのSSGは2.140～2.220が好ましく、2.160～2.210がより好ましく、2.170～2.205がさらに好ましい。

SSGの値が小さいことは変性PTFEにおけるモノマー単位の含有量が多いことを意味する。モノマーの含有量が多すぎると変性PTFEファインパウダーの平均一次粒子径が小さくなりすぎ、変性PTFE水性乳化液の安定性が過剰に高くなる。一方、SSGの値が大きいことは変性PTFEの分子量が低いことを意味する。分子量が低すぎると最終製品における各種物性が低下しやすい。変性PTFEファインパウダーのSSGが上記の範囲内であれば、変性PTFE水性乳化液の適度な安定性が得られやすく、最終製品における良好な物性が得られやすい。

変性PTFEファインパウダーのSSGは、TFEおよびモノマーを重合反応させる際の重合圧力等の重合条件によって制御できる。

【0022】

[ペースト押し出し圧力]

本発明の変性PTFEファインパウダーの、ペースト押し出し圧力は20～50MPaが好ましく、25～45MPaがさらに好ましい。上記範囲の下限値以上であると焼成後の最終製品における良好な機械的強度が得られやすい。一方、ペースト押し出し圧力が高すぎると、成形物表面の肌荒れ等の外観不良が生じるおそれがある。上記範囲の上限値以下であると、最終製品における良好な外観が得られやすい。

【0023】

10

20

30

40

50

<変性 P T F E ファインパウダーの製造方法>

本発明の変性 P T F E ファインパウダーは、水性媒体、重合開始剤、および乳化剤の存在下で、T F E とモノマーを共重合させる方法（乳化重合法）により製造できる。

T F E は、連続的または断続的に重合反応容器に投入する。

モノマーは、重合開始時に一括的に添加してもよく、分割して供給してもよい。

T F E とモノマー（I）とモノマー（II）とを重合反応させる第 1 の工程と、そこに H F P を追加して、さらに重合反応させる第 2 の工程とを有する方法が好ましい。

かかる第 1 の工程と第 2 の工程を有する方法を用いて、H F P 単位を含まない変性 P T F E からなるコア部と、H F P 単位を含む変性 P T F E からなるシェル部とからなる変性 P T F E ファインパウダーを製造できる。第 1 の工程および第 2 の工程については後述する。

10

【0024】

[水性媒体]

水性媒体としては、水、水と水溶性有機溶媒との混合物等が挙げられる。

水溶性有機溶媒としては、t e r t - ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール等が挙げられる。

水性媒体が水溶性有機溶媒を含む場合、水溶性有機溶媒の含有量は、水の 100 質量部に対して、1 ~ 40 質量部が好ましく、3 ~ 30 質量部がより好ましい。

【0025】

20

[乳化剤]

乳化剤としては、T F E の乳化重合に用いられる公知の乳化剤が使用できる。

水性媒体中で、連鎖移動によって T F E の重合反応を妨げることがない点で、含フッ素乳化剤が好ましい。乳化剤は 1 種でもよく、2 種以上を併用してもよい。

含フッ素乳化剤として、特に、炭素数 5 ~ 8 でエーテル性酸素原子を有する含フッ素カルボン酸およびその塩からなる群から選ばれるものが好ましい。この含フッ素乳化剤は、エーテル性酸素を有し、また、低分子量なので、残留性が低く、生体蓄積性が低いと考えられる。炭素数は、5 ~ 7 がより好ましい。

該含フッ素カルボン酸は、炭素数 5 ~ 8 の炭素鎖（主鎖）の途中にエーテル性酸素原子を有し、末端に - C O O H を有する化合物である。末端の - C O O H は塩を形成してもよい。主鎖の途中に存在するエーテル性酸素原子は 1 個以上であり、1 ~ 4 個が好ましい。

30

【0026】

該含フッ素カルボン酸の好ましい具体例としては、 $C_3F_7OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $C_4F_9OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCHF_2COOH$ 、 $CF_3OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COOH$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2)_5COOH$ 、 $CF_3CFHO(CF_2)_5COOH$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3OC_3F_6OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2COOH$ 、 $C_4F_9OCF(CF_3)COOH$ 、 $C_4F_9OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3OCF_2CF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2COOH$ 、 $CF_3OCF_2OCF_2OCF_2COOH$ 、 $C_4F_9OCF_2COOH$ 、 $C_3F_7OCF_2CF_2COOH$ 、 $C_3F_7OCHF_2CF_2COOH$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CFHO(CF_2)_3COOH$ 、 $CF_3OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $C_2F_5OCF_2CF_2COOH$ 、 $C_3F_7OCHF_2COOH$ 、 $CF_3OCF_2CF_2COOH$ およびこれらの Li、Na、K、 NH_4 などの塩が挙げられる。

40

より好ましいものの具体例としては、 $CF_3OC_3F_6OCF(CF_3)COOH$ 、 $C_2F_5OC_2F_4OCF_2COOH$ 、 $C_3F_7OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3OC_2F_4OCF_2COOH$ 、 $C_4F_9OCF_2COOH$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)COOH$ お

50

よびこれらのLi、Na、K、NH₄などの塩が挙げられる。特に好ましくは、上記化合物のアンモニウム塩(NH₄)である。アンモニウム塩であると水性媒体中への溶解性に優れるとともに、金属イオン成分がPTFEファインパウダー中や最終製品中に不純物として残留するおそれがない。

【0027】

乳化剤の使用量の合計は、最終的な変性PTFEの収量に対して1,500~20,000ppmが好ましく、2,000~20,000ppmがより好ましく、2,000~15,000ppmがさらに好ましい。

上記範囲の下限値以上であると重合時の良好な乳液安定性が得られやすい。上記範囲の上限値を超えると、使用量に見合うほどの乳液安定性は得られない。

10

【0028】

[重合開始剤]

重合開始剤は、TFEの乳化重合に用いるラジカル重合開始剤として公知のものを使用できる。例えば、水溶性ラジカル開始剤、水溶性酸化還元系触媒などが挙げられる。

水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、ジコハク酸パーオキシド、ビスグルタル酸パーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシドなどの水溶性有機過酸化物が好ましい。

水溶性酸化還元系触媒としては、臭素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過硫酸またはその塩、過マンガン酸またはその塩、過酸化水素などの酸化剤と、亜硫酸またはその塩、亜硫酸水素またはその塩、チオ硫酸またはその塩、有機酸などの還元剤、との組み合わせが好ましい。

20

重合開始剤は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に重合時の水性乳化液の安定性維持の点で過硫酸塩とジコハク酸過酸化物を併用することが好ましい。

重合開始剤の使用量の合計は、最終的なPTFEの収量に対して0.0005~0.20質量%が好ましく、0.001~0.15質量%がさらに好ましい。

【0029】

[安定化助剤]

TFEの乳化重合において、更に安定化助剤を添加することが好ましい。

安定化助剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系溶剤、シリコンオイルなどが好ましい。安定化助剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

特にパラフィンワックスがより好ましい。パラフィンワックスとしては、室温で液体でも、半固体でも、固体であってもよいが、炭素数12以上の飽和炭化水素が好ましい。パラフィンワックスの融点は、通常40~65が好ましく、50~65がより好ましい。

安定化助剤の使用量の合計は、使用する水性媒体に対して0.1~12質量%が好ましく、0.1~8質量%がさらに好ましい。

上記範囲の下限値以上であると重合中の乳液の良好な安定性が得られやすい。重合中の乳液の安定性が損なわれると凝集物が多量に発生するおそれがある。上限値以下であると重合後に安定化助剤を分離、除去しやすい。

40

【0030】

[第1の工程]

第1の工程では、TFEとモノマー(I)とモノマー(II)とを重合反応させる。モノマー(II)はTFEとの十分な共重合反応性を有する。第1の工程において、モノマー(II)の全量(仕込み量の全量)を重合反応させることが好ましい。

第1の工程ではTFEとモノマー(I)とモノマー(II)の重合反応により、粒子のコア部が形成される。

モノマー(I)とモノマー(II)の添加方法としては、重合反応を開始する前に、その全量を重合反応容器に仕込んでおく方法(初期一括添加)が好ましい。具体的には重合

50

反応容器に、水性媒体、乳化剤、安定化助剤、モノマー（Ⅰ）、およびモノマー（Ⅱ）を仕込んでおき、そこにTFEおよび重合開始剤を供給して重合反応を開始する方法が好ましい。

TFEは、連続的または断続的に重合反応容器に供給することが好ましい。

【0031】

[第2の工程]

第2の工程では、第1の工程で形成されたコア部の外側に、少なくともTFEとHFPを含むモノマーの重合反応によりシェル部が形成される。こうしてコア-シェル構造の微粒子を製造することができる。

HFPは、第1の工程において、重合反応に使用するTFEの全量の70～95質量%を重合反応容器に供給した時点で、添加されることが好ましい。HFPは一括添加する方法が好ましい。HFPの添加開始時が第2の工程の開始時である。

第2の工程では添加されたHFPが共重合反応して、変性PTFE水性乳化液が得られる。

該変性PTFE水性乳化液の固形分濃度は、10～45質量%が好ましく、15～45質量%がより好ましく、20～43質量%がさらに好ましい。該固形分濃度が上記の範囲内であると、次の凝集工程で目的の粒子を効率良く凝集させやすい。

【0032】

「重合に使用するTFEの全量の70～95質量%を重合反応容器に投入した時点」とは、具体的には、「重合に使用するTFEの全量の70質量%を重合反応容器に投入した時点以降から、重合に使用するTFEの全量の95質量%超を重合反応容器に投入する前の時点まで」である。

HFPを添加する時点までに重合反応させるTFEと、HFPを添加した後に重合反応させるTFEの質量比によって、コア部とシェル部の質量比を制御することができる。

例えば、重合に使用するTFEの全量の70質量%を重合反応容器に投入した時点で、HFPを添加することにより、コア部：シェル部の質量比がほぼ70：30である変性PTFEファインパウダーが得られる。

【0033】

[重合条件]

重合条件としては、第1の工程および第2の工程を通じて、重合温度は10～95が好ましく、15～90がより好ましい。

重合圧力は0.3～4.0MPaが好ましく、0.6～3.5MPaがより好ましい。

第1の工程および第2の工程を合わせた全重合時間は100～520分が好ましく、110～450分がより好ましい。

【0034】

[凝集工程、乾燥工程]

第2の工程で得られた変性PTFE水性乳化液を凝集して、変性PTFEファインパウダーを取得する。凝集方法としては、公知の方法が適用できる。

すなわち、第2の工程で得られた変性PTFE水性乳化液の固形分濃度が10～20質量%になるように、必要に応じて水で希釈した後、激しく攪拌して凝集させる。この際、必要に応じてpHを調節してもよい。また、電解質や水溶性の有機溶剤などの凝集助剤を加えてもよい。

その後、適度な攪拌を行うことによって、凝集した微粒子を水から分離し、得られた湿潤粉末（ウェットファインパウダー）を必要に応じて造粒および整粒し、次いで乾燥する。これにより変性PTFEファインパウダーが得られる。

乾燥は、湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置して行う。乾燥方法としては、真空乾燥、高周波乾燥、熱風乾燥が挙げられる。乾燥温度は100～250が好ましく、100～200がより好ましい。

【0035】

<電線被覆、チューブ材料・電線、チューブ>

10

20

30

40

50

本発明の変性 P T F E ファインパウダーは、ペースト押出成形法により連続的に押出成形した後に焼成する工程を経て製造される長尺物の材料として好適である。かかる長尺物として、電線の被覆層、チューブが挙げられる。

本発明の変性 P T F E ファインパウダーは、電線の被覆層を形成する用途（電線被覆用）またはチューブを製造する用途（チューブ製造用）に好適である。

本発明の電線は、本発明の変性 P T F E ファインパウダーを用いて形成された被覆層を有する電線である。

本発明のチューブは、本発明の変性 P T F E ファインパウダーを用いて形成されたチューブである。

本発明の変性 P T F E ファインパウダーを用いて電線の被覆層を形成する工程を経て、電線を製造する方法は、公知の方法を適宜用いて行うことができる。

具体的には、変性 P T F E ファインパウダーを用いたペースト押出成形法により、芯線の外周に被覆層を形成し、これを焼成する方法で電線を製造できる。

本発明の変性 P T F E ファインパウダーを用いてチューブを製造する方法としては、ペースト押出成形法によりチューブに形成したものを焼成する方法が用いられる。

ペースト押出成形とは、変性 P T F E ファインパウダーを潤滑剤と混合して流動性を有する混合物とし、これを押出成形する方法である。

潤滑剤としては、ナフサ、乾点が 100 以上の石油系炭化水素が好ましい。

該混合物には、着色を目的として顔料等の添加剤を添加してもよく、強度、帯電防止および導電性等の付与を目的として各種充填剤を添加してもよい。

潤滑剤の混合割合は、変性 P T F E ファインパウダーが流動性を有するように適宜選定すればよく、たとえば、変性 P T F E ファインパウダーと潤滑剤の合計量に対して、潤滑剤が 10 ~ 30 質量%であることが好ましく、15 ~ 20 質量%が特に好ましい。

押出成形後には、通常、公知の方法で、潤滑剤を除去する除去工程と、焼成工程とを行う。

【0036】

<効果>

後述の実施例に示されるように、本発明によれば、理由は明確ではないが、T F E と、2種類の変性剤（H F P およびモノマー（I））とを共重合させて変性 P T F E ファインパウダーを製造する系において、モノマー（I I）を添加することにより、該変性 P T F E ファインパウダーの一次粒子径を小さく制御することができ、また焼成時に白化等の異常が生じるのを防止することができる。

かかるモノマー（I I）を添加しても、標準比重（S S G）は維持され、ファインパウダーの製造性およびペースト押出成形性は損なわれない。

特に電線の被覆層は、識別のために所定の色調に着色される場合が多く、焼成時に白化等の外観異常が生じないことは重要である。

【実施例】

【0037】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[測定方法]

(A) 変性 P T F E ファインパウダーの平均一次粒子径（単位：μm）
レーザー散乱法粒子径分布分析計（C o u l t e r 社製、商品名「L S 2 3 0」）を用いて測定した。

(B) 変性 P T F E ファインパウダーの標準比重（S S G）

A S T M D 1 4 5 7 - 1 0、D 4 8 9 5 - 1 0 に準拠して測定した。12.0gの変性 P T F E ファインパウダーを計量して内径 28.6mmの円筒金型で 34.5MPaで2分間保持して成形試料とした。これを 290 のオープンへ入れて 120 /hr で昇温した。380 で30分間保持した後、60 /hr で降温して 294 で24分間保持した。23 のデシケーター中で12時間保持した後、23 での成形試料の空気中で

10

20

30

40

50

の質量と水中での質量を測定し、23における水との比重比を求め、これに23の水の密度値を乗じた値を標準比重とした。

【0038】

(C) 押し出し圧の評価

押し出し圧の測定はASTM 4895 - 10の第10.8項に記載の方法でおこなった。室温で2時間以上放置された変性PTFEファインパウダー200gを内容量900ccのガラス瓶に入れ、潤滑剤(商品名「マルチパーH(登録商標)」、マルチゾル社製)60mLを添加し、25分間混合してPTFEファインパウダー混合物を得た。得られたPTFEファインパウダー混合物を、30恒温槽に2時間放置した後に、100psi(重量ポンド毎平方インチ)にてプレフォーム成型し、リダクションレシオ(ダイスの入り口の断面積と出口の断面積の比)1600、押し出し速度18mm/分の条件で、25にて、直径0.79mm、ランド長0.38mm、導入角30°のオリフィスを通してペースト押し出しを行い、押し出しビード(ひも状物)を得た。このときのPTFEファインパウダー混合物のペースト押し出しに要する圧力を測定し、押し出し圧とした。

10

【0039】

(D) コモノマーの含有量の測定

FT-IR (JASCO製 FT/IR 4100)

室温(18~25)で2時間以上放置して乾燥させたPTFEファインパウダーの0.01gを、内径3mmおよび高さ3mmの金型に入れ、ハンドプレスで30秒加圧して測定用試料を作成した。

20

フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR、JASCO社製、製品名: FT/IR 4100)を用い、測定用試料の赤外吸収スペクトルを測定した。

粒子全体に対するPVE単位の含有量は、赤外吸収バンドの 935 cm^{-1} の吸収と、 993 cm^{-1} の吸収との比に換算係数0.135の係数を乗じて得られる値(質量%)とした。

粒子全体に対するHFP単位の含有量は、赤外吸収バンドの 935 cm^{-1} の吸収と、 985 cm^{-1} の吸収との比に換算係数0.10の係数を乗じて得られる値(質量%)とした。

粒子全体に対するPFBE単位の含有量は、固体 ^{19}F -NMR法により算出した。400MHzのNMR装置を用い、試料回転数は30KHz、フリップ角は45°、パルス繰り返し待ち時間は4秒、積算回数は500回以上とした。得られた ^{19}F NMRスペクトルより、PFBEの CF_3 由来のピーク強度(-81ppm付近に検出)と CF_2 由来のピーク強度(-120ppm付近に検出)の比からTFE単位とPFBE単位の組成比を算出した。計算式の詳細を以下に記す。

30

$$\text{TFE単位の含有率} = 3(A - 2B) / (3A - 2B)$$

$$\text{PFBE単位の含有率} = 4B / (3A - 2B)$$

なお、PTFEの主鎖 CF_2 を-120ppmとした場合の化学シフトを考慮して、AおよびBを下記の積分値とした。

$$A = -95 \sim -145\text{ ppm範囲の積分値} + \text{スピニングサイドバンドの積分値}$$

スピニングサイドバンドの積分範囲については、一般的にピークの算出に問題のない条件で実施した。

40

$$B = -80 \sim -85\text{ ppm範囲の積分値}$$

【0040】

(E) コア: シェルの質量比

HFPを添加する時点までに重合したTFEと、HFPを添加した後に重合したTFEの質量比を、コア部とシェル部の質量比とした。

(F) 焼成後押し出しビード外観

押し出し圧の測定方法と同様にして押し出しビード(ひも状物)を製造した。得られた押し出しビードの30cmを220°Cのオーブンで2時間保持して潤滑剤を除去した後、さらに370°Cのオーブンで10分間加熱焼成して焼成物を得た。得られた焼成物の外観を

50

目視で観察し、透明で均一な外観であれば「(良好)」、例えば白化が見られるなど外観が均一でない場合は「×(不良)」と判定した。

【0041】

(実施例1)

攪拌機を備えた、4000Lのステンレス鋼製オートクレーブに、乳化剤として $C_2F_5OC_2F_4OCF_2COONH_4$ (Ammonium perfluoro-3,6-dioxaoctanoate、以下、「APFDO」と記す。)の濃度30質量%水溶液の6.54kg、安定化助剤としてパラフィンワックスの35kg、および脱イオン水の2200リットルを仕込んだ。

オートクレーブ内を窒素置換した後減圧にして、PFBEの60g、およびPPVEの515gを仕込んだ。次いで、TFEで加圧し、攪拌しながら77に昇温した。

続いて、TFEで10.34bar(1.034MPa)まで昇圧し、重合開始剤として過硫酸アンモニウムの13.7gを脱イオン水の50リットルに溶解して注入した。そして、オートクレーブ内圧を10.34bar(1.034MPa)に保つようにTFEを添加しながら重合を進行させた。

重合途中にAPFDOの30%水溶液の15.9kgおよび、重合開始剤であるジコハク酸パーオキシド(濃度70%残りは水分)の71.8gを添加した。また重合途中で温度を80まで昇温した。

さらに重合途中に、ジコハク酸パーオキシド(濃度70%残りは水分)の1172gを添加した。

さらにTFEの添加量が967kg(TFEの全供給量の87.9質量%)の時点で、HFPの625gを仕込んだ。TFEの添加量が1100kgになったところで反応を終了させ、オートクレーブ中のTFEを放出した。重合時間は140分であった。

得られたPTFE水性乳化液を冷却し、上澄みのパラフィンワックスを除去した。PTFE水性乳化液の固形分濃度は約30質量%であった。また、反応器中の凝固物は痕跡程度であった。

【0042】

本例において、最終的な変性PTFEの収量の1100kgに対して、乳化剤の使用量の合計は6.732kgであり、約6082.8ppmである。

また、脱イオン水の2200リットルに対して、安定化助剤の使用量の合計は35kgであり、約1.59質量%である。

得られたPTFE水性乳化液中のPTFE微粒子の平均一次粒子径を測定した。結果を表1に示す(以下、同様)。

このPTFE水性乳化液を脱イオン水で濃度10質量%に希釈し、26に調整して攪拌し凝集させて湿潤粉末を得た。次いでこの湿潤粉末を160で乾燥して変性PTFEファインパウダーを得た。

上記の方法でSSG、ペースト押出圧力、各モノマーの含有量、コア部：シェル部の質量比、焼成後押しビード外観を評価した。結果を表1に示す(以下、同様)。

【0043】

(実施例2)

実施例1において、PFBEの添加量を30gに変更した以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、PTFE水性乳化液を製造した。重合時間は130分であった。PTFE水性乳化液の固形分濃度は約30質量%であった。

このPTFE水性乳化液を実施例1と同様に処理して、湿潤粉末を得、さらに乾燥して変性PTFEファインパウダーを得た。

【0044】

(比較例1)

実施例1において、PFBEを添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合反応を行い、PTFE水性乳化液を製造した。重合時間は130分であった。PTFE水性乳化液の固形分濃度は約30質量%であった。

このPTFE水性乳化液を実施例1と同様に処理して、湿潤粉末を得、さらに乾燥して変性PTFEファインパウダーを得た。

【0045】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1
コモノマー含有量 [質量%]	HFP	0.014	0.014	0.014
	モノマー(I) (PPVE)	0.028	0.028	0.028
	モノマー(II) (PFBE)	0.005	0.003	-
	コモノマー合計	0.047	0.045	0.042
コア部：シェル部の質量比		87.9：12.1	87.9：12.1	87.9：12.1
一次粒子径[μm]		0.234	0.237	0.284
標準比重(SSG)		2.182	2.192	2.187
ペースト押し出し圧力[MPa]		44	37	35
焼成後押し出しビード外観		○	○	×

10

【0046】

表1の結果に示されるように、実施例1、2および比較例1はいずれも、TFEとHFPとモノマー(I)(PPVE)とを共重合させて変性PTFEファインパウダーを製造する方法である。モノマー(II)(PFBE)を添加しなかった比較例1の変性PTFEファインパウダーの一次粒子径は0.284 μm であったのに対して、モノマー(II)(PFBE)を添加した実施例1、2は、変性PTFEファインパウダーの一次粒子径が0.234 μm または0.237 μm と小さくなった。

20

また、実施例1、2の変性PTFEファインパウダーの標準比重(SSG)は、比較例1とほぼ同等であり、ペースト押し出し成形性を評価するペースト押し出し圧力も、比較例1に比べて遜色なかった。

また、焼成後押し出しビード外観の評価において、実施例1、2の押し出しビードは焼成後の外観は透明で均一であり問題はなかったが、比較例1の押し出しビードには外観上白化が見られた。

30

なお、2015年4月22日に依頼された日本特許出願2015-087700号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 B 17/58 (2006.01) H 0 1 B 17/58 E

(74)代理人 100106909

弁理士 棚井 澄雄

(74)代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74)代理人 100106057

弁理士 柳井 則子

(72)発明者 小林 茂樹

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 モンゴヴァン エネ アリアナ クラウディア

グレート・ブリテン及び北部アイルランド連合王国 エフワイ5 4キューディー、ランカシャー、ソートンークリバリーズ、ピーオーボックス4 エージーシー ケミカルズ ヨーロッパ リミテッド内

(72)発明者 ウェイド アントニー ユージーン

グレート・ブリテン及び北部アイルランド連合王国 エフワイ5 4キューディー、ランカシャー、ソートンークリバリーズ、ピーオーボックス4 エージーシー ケミカルズ ヨーロッパ リミテッド内

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開平01-278506(JP,A)

特表平11-509245(JP,A)

特開平09-087334(JP,A)

国際公開第2005/097847(WO,A1)

国際公開第2006/054612(WO,A1)

特開昭59-115313(JP,A)

特開昭60-042446(JP,A)

特開平11-240917(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 0 8 F 2 1 4 / 2 6

C 0 8 F 2 1 4 / 1 8

C 0 8 F 2 1 4 / 2 8

C 0 8 F 2 1 6 / 1 4