

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5165184号  
(P5165184)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 27/18	(2006.01)	CO8L 27/18
CO8K 3/08	(2006.01)	CO8K 3/08
CO8L 29/10	(2006.01)	CO8L 29/10

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-559237 (P2004-559237)
(86) (22) 出願日	平成15年12月2日 (2003.12.2)
(65) 公表番号	特表2006-509095 (P2006-509095A)
(43) 公表日	平成18年3月16日 (2006.3.16)
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/038368
(87) 国際公開番号	W02004/052975
(87) 国際公開日	平成16年6月24日 (2004.6.24)
審査請求日	平成18年10月19日 (2006.10.19)
審判番号	不服2010-23227 (P2010-23227/J1)
審判請求日	平成22年10月14日 (2010.10.14)
(31) 優先権主張番号	60/431,391
(32) 優先日	平成14年12月6日 (2002.12.6)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(74) 復代理人	100133721 弁理士 主代 静義
(74) 復代理人	100161344 弁理士 深町 美音子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】中空物品の内部表面をロトライニングするためのフルオロポリマー組成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)コポリマーであって、不安定末端基数が前記コポリマー中に存在する炭素原子10<sup>6</sup>個当たり80個未満の量で有する粒子と、亜鉛、スズおよび銅、またはそれらの組み合わせの金属粉末とを含むことを特徴とするロトライニング組成物であって、

前記コポリマーは100~3000μmの平均粒径を有し、

前記コポリマーは、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、およびペルクロロアルキル基からなる群から選択される、少なくとも一つの安定な末端基を含み、および

前記組成物中の前記金属粉末の量は、0.2~2重量%であることを特徴とする組成物。

## 【請求項 2】

請求項1に記載の組成物から製造されたロトライニング。

## 【請求項 3】

前記ロトライニングは、ASTM D413に従って決定される剥離強度が少なくとも4.4kN/mであることにより鋼への接着性が特徴付けられることを特徴とする請求項2に記載のロトライニング。

## 【請求項 4】

中空物品の内部表面をロトライニングする方法であって、テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)コポリマー中に存在する炭素原子10<sup>6</sup>個当たり不

安定末端基数を 80 個未満の量で有する前記コポリマーの粒子と、亜鉛、スズおよび銅、またはそれらの組み合わせの金属粉末とを含む組成物を、前記中空物品の内部へ添加する工程と、

前記物品を回転させて、前記内部表面上に組成物を分配する工程と、

回転させている間に前記物品を加熱して、前記コポリマー粒子を融解させ、前記内部表面上に前記組成物の連続的なライニングを形成する工程と、

前記物品を冷却し、その結果として、前記表面に接着した前記ライニングを得る工程とを含み、

前記コポリマーは 100 ~ 3000  $\mu\text{m}$  の平均粒径を有し、

前記コポリマーは、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、およびペルクロロアルキル基からなる群から選択される、少なくとも一つの安定な末端基を含み、および

前記組成物中の前記金属粉末の量は、0.2 ~ 2 重量 % であることを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法によって形成されたロトライニング。

【請求項 6】

前記ロトライニングは、ASTM D 413 に従って決定される剥離強度が少なくとも 4.4 kN / m であることにより鋼への接着性が特徴付けられることを特徴とする請求項 5 に記載のロトライニング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロポリマー組成物、および中空物品の内部表面のロトライニングのためのかかる組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

(非特許文献 1) に、所望の厚さのフルオロポリマーによって容器の内部表面をコーティングするために十分な粉末形状のフルオロポリマーを鋼容器へ添加する工程と、それに続いて、オープン中三次元で容器を回転させてフルオロポリマーを融解する工程とを伴うロトライニング法が記載されている。この方法によって、容器の内部表面はフルオロポリマーによって被覆されて、そして継目のないライニングが形成される(第 315 頁)。得られるフルオロポリマーライニングは、ライニングを形成するフルオロポリマーの化学的不活性のため、そしてライニングが存在しない場合に腐食材料に暴露される容器の内部表面に関してライニングが連続的であるため、容器に貯蔵されるか、または容器が取扱う腐食性材料から容器を保護する。従って、ライニングには、空孔や、ピンホールさえも存在せず、すなわち、それらを通して腐食性材料がライニングを浸透して容器の構造材料を攻撃することはない。

【0003】

また(非特許文献 1)は、容器とフルオロポリマーライニングとの間の関係を明らかにしている。いくつかのフルオロポリマー、特に、エチレンとテトラフルオロエチレン(ETFE) またはクロロトリフルオロエチレン(ECTFE) のいずれかとのコポリマー、およびポリフッ化ビニリデン(PVDF) に関して、ライニングは容器の内部表面に接着するが、ペルフッ素化された融解加工可能なポリマー、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン(FEP) および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)(PFA) に関して、かかるポリマーは、容器内に密着しないライニングのみを形成する(第 314 頁)。ロトライニングに利用可能な PFA は、テトラフルオロエチレン / ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル) である。密着しないライニングは、容器の内部表面の形状によってその位置に保持され、すなわち機械的にその位置に閉じ込められて、容器に必要な保護を提供する。ライニングが密着しない理由は、ライニングされた容器がロトライニング操作から冷却される時の、ペルフッ素化ポリマーの収縮の高

10

20

30

40

50

さから生じる。PFAの収縮はFEPの収縮よりもさらに高く、容器の内部表面からのライニングの分離が引き起こされる。これは、いくつかの適用においては満足できるものであるが、ライニングと容器の内部表面との間の接着性の不足は、特に、パイプの長さが増加する時にライニングの運動における機械的抑制の機会が制限される、パイプのような容器において不都合となる。パイプを通る油のような腐食性材料の通路は、特に、材料の流れが変動する場合、ライニングに機械的応力を受けさせ、これによってライニングの亀裂および不良が引き起こされ得る。

#### 【0004】

(特許文献1)は、PFAフッ素樹脂を使用する容器のロトライニングを開示する。PFAは、ロトライニング間に気泡を発生するため、PFAに微細粉末を0.1重量%~30重量%添加することによって、気泡発生の問題を解決している。微細粉末としては、ガラス、ケイ素、亜鉛、アルミニウム、銅等のような無機粉末または金属粉末が開示されている。該微細粉末の好ましい量は5重量%であり、そして得られるライニングは厚さ2.0mm(80ミル)である。ロトライニングされたコーティングの接着性に及ぼす影響については開示されていない。しかしながら、微細粉末の影響は開示されており、すなわち、外側に放出されるように自由に移動する微細粉末粒子への気泡の接着が引き起こされ、それによって、気泡がコーティング中に残らないことが記載されている。しかしながら、微細粉末の存在がもう1つの問題を引き起こす、すなわち、微細粉末がコーティングの表面上に沈着して、容器に貯蔵される化学薬品中で汚染物質となる。この特許は、ライニング(第1の層)上に、微細粉末を含まない第2のロトライニング層を適用することによって、この問題を解決している。第2の層における気泡形成が小さいように、第2の層は第1の層よりも薄く保持され、そして第2の層の厚さは0.5mm~1.0mm(20ミル~40ミル)であることが開示されている。

#### 【0005】

PFAフルオロポリマー開発の歴史については、米国特許公報(特許文献2)(1998)に開示されている。ここで参照されるフルオロポリマーは、アルキル基が1~8の炭素原子を含有するテトラフルオロエチレン(TFE)/ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)のコポリマーである。米国特許公報(特許文献2)の頃まで、唯一市販品として入手可能であったPFAコポリマーは、TFE/ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)コポリマーであって、実際に、TFE/PPVEコポリマーは、ロトライニングのために使用される唯一のPFAフルオロポリマーであった。その結果として、上記(非特許文献1)および(特許文献1)への参照は、TFE/PPVEコポリマーを参照するものとして理解される。

#### 【0006】

米国特許公報(特許文献2)は、TFE/PPVEコポリマーと比較して、TFE/ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)コポリマーが、引張特性の改善(実施例8および対照B)、ならびにより迅速な押出性(実施例9および対照C)を示すという発見を開示している。驚くべきことに、高い剪断速度におけるTFE/PEVEコポリマーの高い押出性(第3欄、第55~57行)によって、TFE/PEVEコポリマーの商業化が導かれ、従って市販品として入手可能となる。

#### 【0007】

【特許文献1】日本特許第2904593号公報(1992年9月24日に特開平4-267744号公報として公開された)

【特許文献2】米国特許第5,760,151号明細書

【特許文献3】欧州特許第0 226 668 B1号明細書

【特許文献4】米国特許第6,632,902号明細書

【特許文献5】米国特許第5,981,673号明細書

【非特許文献1】J. シャイルズ(J. Scheirs)、モダン フルオロポリマーズ(Modern Fluoropolymers)、ジョン ウィリー&サンズ(John Wiley & Sons)(1997)

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

本発明は、T F E / P P V E コポリマーと、組成物中に少量存在する特定の金属粉末とのロトライニング組成物が、ロトライニング法で中空物品の内部表面に適用された時に、かかる表面に接着することを見出す。しかしながら、T F E / P P V E コポリマーの代わりにT F E / P E V E コポリマーが使用されるロトライニング組成物は、より良好な接着を提供することが見出された。従って、本発明は、T F E / P E V E コポリマーを使用する改善されたロトライニング組成物、およびロトライニング法におけるこの組成物の使用に関する。 10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

従って、本発明の組成物は、テトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）（T F E / P E V E）コポリマーの粒子と、接着促進性で非気泡促進性の金属粉末とを含む。かかる組成物は、非気泡の接着性ロトライニングまたはライニング自体を得るための組成物であり得る。アルミニウム金属粉末のようないくつかの金属粉末は、形成間のライニング中の気泡形成を促進するため、かかる粉末は本発明から除外される。適用される表面、すなわち中空物品の内部表面へのT F E / P E V E コポリマーの接着を引き起こす、好ましい金属粉末は、亜鉛、スズおよび銅、またはそれらの組み合わせの粉末である。これらの金属粉末は、少量で、約5重量%未満、そして好ましくは約2重量%以下で使用される。 20

## 【0010】

本発明の方法を、中空物品の内部表面をロトライニングする方法として記載することができ、この方法は、テトラフルオロエチレン／ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）コポリマーの粒子と、接着促進性で非気泡促進性の金属粉末とを含む組成物を、前記中空物品の内部へ添加する工程と、回転されている間に前記物品を加熱して、前記コポリマー粒子を融解させ、前記内部表面上に前記組成物の連続的なライニングを形成する工程と、前記物品を冷却し、その結果として、前記表面に接着した前記ライニングを得る工程とを含む。 30

## 【0011】

本発明のもう1つの態様は、本発明のロトライニング法によるように、組成物（コポリマー）の融解および冷却によって、本発明の組成物から形成されたライニング（コーティング、フィルムまたはシート）の組成物である。 30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

ロトライニングの加工工程は、従来のものである。従って、組成物が中空内部に添加された後および回転工程開始の前に、物品の中空内部が密封されることは理解される。典型的に、ライニングされる中空物品の内部表面は、炭素鋼またはステンレス鋼から製造される。本発明は、ロトライニングにおいて使用される組成物、特に、ロトライニング組成物としてのT F E / P E V E と金属粉末との組み合わせに関する。 40

## 【0013】

（特許文献3）は、ビニルエーテルコモノマーが3～8の炭素原子を含有するT F E / ペルフルオロアルキルビニルエーテル（P A V E）のロトライニング粒子の調製を開示し、特に、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）およびペルフルオロ（ヘプチルビニルエーテル）を開示しており、T F E / P P V E コポリマーは、実施例において使用されるコポリマーである。コポリマーの水性分散系のゲルを形成する工程と、水非混合性液体の存在下でゲルを機械的に攪拌して顆粒を形成する工程と、それに続く顆粒の乾燥工程とを伴う溶媒補助造粒によってコポリマーの粒子を調製する。得られる顆粒は、200μm～3000μmの平均粒径を有し、そして1.5未満の球体係数によって示されるように実質的に球体形状を有する。本発明において使用 50

されるT F E / P E V Eコポリマーの粒子は、(特許文献3)に開示される同一の粒径および球体形状を有する顆粒であってもよく、またこれらの特徴は、この刊行物に開示されるように決定される。コポリマー粒子は、自由流れになるように粒子を硬化するために十分な時間、粒子の融解を回避するために、融解開始より低い温度まで粒子を加熱することによって、熱硬化可能である。(特許文献3)に開示されるように、熱硬化は、少なくとも60の摩擦係数を示す粒子を特徴とする。また本発明において使用されるT F E / P E V Eコポリマー粒子を、他の方法によって、例えば、米国特許公報(特許文献4)に開示されるように、コポリマーの融解押出および押出物のミニキューブへの切断によって、製造することもできる。この場合、キューブの平均粒径は、200μm~1200μmである。本発明において使用されるコポリマー粒子の平均粒径は、好ましくは100μm~3000μmであり、より好ましくは約400μm~1100μmである。

## 【0014】

コポリマー自体は、典型的に、テトラフルオロエチレンとペルフルオロ(エチルビニルエーテル)との水性分散系共重合によって製造される。得られるコポリマーは、水性分散系媒体中で微細粒子として形成され、これらの微細粒子は約0.2μmの平均粒径を有し、これはしばしば、一次粒子径と称される。本発明の方法において使用されるコポリマー粒子は、一般的に、(特許文献3)の造粒法(顆粒化)によって調製された時の一次粒子の凝集であるという意味で、二次粒子である。粒子が押出/切断によって製造される場合も、それらは最初の一次粒子より大きい。

## 【0015】

コポリマーは、コポリマーをメルトフロー可能にさせるために十分なP E V Eコモノマー単位を含有し、例えば、A S T M D 3307に開示される手順によって決定されるように、372において約1g/10分~50g/10分のメルトフロー速度(M F R)、より好ましくは約2g/10分~30g/10分を示す。これらのM F Rを有するコポリマーは、融解状態において適切な流れを示し、コポリマー粒子を連続ライニングへと変換し、そしてライニングに関しては、ロトライニングされた物品の使用に関連する熱的および機械的衝撃に耐性を示す十分な強靭性を有する。従って、コポリマーは、コポリマーの総量を基準として、約1重量%~18重量%のP E V E、好ましくは3重量%~12重量%のP E V Eを含有する。コポリマーの特性を変更するために、少量の他のコモノマーを存在させてもよいが、P E V E含量よりも少ない量である。コポリマーは部分的に結晶性であっても、または非晶質であってもよい。好ましくは、部分的に結晶性である。部分的に結晶性とは、コポリマーがいくらかの結晶性を有し、かつA S T M D 3418に従って測定される検出可能な融点および少なくとも約3J/gの融解吸熱を特徴することを意味する。前記定義に従って結晶性ではない融解加工可能なポリマーは、非晶質である。非晶質ポリマーとしては、A S T M D 3418に従って測定されるように約20未満のガラス転移温度を有することによって識別されるエラストマーが挙げられる。

## 【0016】

(特許文献3)に記載の通り、重合時のコポリマーは、加熱時に、ロトライニングにおいて気泡および空隙を引き起こすC O<sub>2</sub>およびH Fのような揮発性生成物に分解し得る不安定末端基を有する。この刊行物において、コポリマー中の不安定末端基数を、コポリマー中に存在する炭素原子10<sup>6</sup>個あたり約80個未満となるまで減少させるために十分な時間、コポリマー粒子をフッ素に暴露することによって、コポリマーを安定化させる。本発明で使用されるコポリマー粒子において、炭素原子10<sup>6</sup>個あたり約80個未満の不安定末端基、好ましくは炭素原子10<sup>6</sup>個あたり約50個未満、より好ましくは約10個未満、そしてさらにより好ましくは約3個未満の不安定末端基の同一終点に達するように、このフッ素処理を使用することができる。不安定末端基の例は、-C O O H、-C O N H<sub>2</sub>、-C H<sub>2</sub> O H、-C O<sub>2</sub> C H<sub>3</sub>、-C F = C F<sub>2</sub>および-C O Fである。これらの末端基をフッ素に暴露することによって、これらの不安定末端基は非常に安定な-C F<sub>3</sub>末端基へと変換される。(特許文献2)に、不安定末端基に関する分析が開示されている。

## 【0017】

10

20

30

40

50

本発明のロトライニング組成物において使用されるT F E / P E V Eコポリマーは、上記の通り安定化され得るか、または重合したままであり得、すなわち、上記M F Rを特徴とするコポリマーを形成するために過硫酸カリウムのような無機塩を使用して実行された重合の結果である炭素原子 $10^6$ 個あたり総数で少なくとも約400個の不安定末端基を含有する。例えば、フッ素処理によって、安定化コポリマーを形成するよりも低い程度まで、コポリマーを部分的に安定化することもできる。簡略化の目的のため、炭素原子 $10^6$ 個あたり少なくとも約80個の不安定末端基を有する、すなわち重合したまま、および部分的に安定化されたものを含むコポリマーを不安定であるものとして考える。

#### 【0018】

T F E / P E V Eコポリマーは、コポリマーおよび接着促進性で非気泡促進性の金属粉末を含む組成物であるライニングを形成するために使用されているコポリマーによって、中空物品の内部表面に接着するように製造される。好ましい金属粉末は、亜鉛、スズまたは銅、あるいはそれらの組み合わせから製造されるか、またはそれらを含有する粉末である。金属粉末の組み合わせの例は、それらの混合物および合金である。合金の例としては、C u / Z n (黄銅) およびC u / S n (青銅) が挙げられる。アルミニウムまたは酸化アルミニウムのようないくつかの粉末添加剤は、ロトライニング法の間にロトライニング組成物中で気泡形成を引き起こし、従って適切ではない。ロトライニング組成物の金属粉末成分は、典型的に、約 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは約60マイクロメートル未満の粒径を有する粉末形状である。粉末粒子に関して、1マイクロメートル未満である必要はない。その結果として、少なくとも約75重量%、好ましくは少なくとも約90重量%の金属粉末粒子が、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する。金属粉末を、安定化コポリマーまたは安定化されていないコポリマーの粒子と単純に混合して、ロトライニングされる中空物品の内部に添加される組成物を形成することができる。使用する場合は、フッ素が金属粉末と反応しないように、フッ素化処理後、金属粉末とコポリマーとの混合を実行する。米国特許公報 (特許文献4) のT F E / P A V Eミニキューブは、好ましくはフッ素化されて、安定化コポリマーを形成し、そして実際に、実施例において使用されるコポリマーは、特記されない限り、全てフッ素化されて安定化コポリマーが形成される。

#### 【0019】

コポリマーが安定化されていても、されていなくても関係なく、T F E / P E V Eコポリマーの融解密度は $1.74\text{ g / cc}$ であり、そして室温まで冷却後のコポリマーの密度は $2.15\text{ g / cc}$ である。融解状態と固体状態との間の密度におけるこの大きな差異は、融解からのロトライニングの冷却時の大きな収縮を示し、これは、グリットブラストによって内部表面を粗くした場合でさえも、コポリマーライニングが中空物品の内部表面に接着しない理由である。驚くべきことに、コポリマー粒子と混合された少量の金属粉末は、ライニングを内部表面へと接着させるために十分であり、好ましくは少なくとも約251b/インチ ( $4.4\text{ kN/m}$ ) の剥離強度を達成する。かかる金属粉末の量は、少なくとも約0.2重量%、好ましくは約0.3重量%~1.2重量%、より好ましくは約0.4重量%~1.0重量%である。本明細書に開示される重量%は、コポリマー/金属粉末組成物の総重量をベースとする。不十分な量の金属粉末は、所望の接着性を与えず、そして金属粉末の量が約1.2重量%を超えると、接着性におけるさらなる明らかな改善は得られない。代わりに、接着性は減少し、そしてライニングの強靭性も減少する。

#### 【0020】

ライニングは、少なくとも約30ミル ( $0.75\text{ mm}$ )、好ましくは少なくとも約50ミル ( $1.25\text{ mm}$ )、例えば、約1000ミル ( $25\text{ mm}$ )までの厚さを有し得るが、約50ミル~100ミル ( $1.25\text{ mm}$ ~ $2.5\text{ mm}$ )の厚さが好ましい。ライニングの厚さは、ライニングの最も薄い点の厚さである。平面を有するロトライニングされる内部表面は、平面の中心付近でより薄い領域を有するロトライニングを受ける傾向があるが、円筒形内部表面は均一な厚さのロトライニングを受ける傾向がある。

#### 【0021】

ロトライニング組成物中の金属粉末の存在は、T F E / P E V Eコポリマーが安定化さ

10

20

30

40

50

れていても、されていなくても、ロトライニング法による平滑な無気泡のライニングの形成を可能にする。平滑とは、クレーターまたは空隙または塊状物がライニングの表面中または上に存在しないことを意味する。塊状物は、ライニングの暴露表面から突出する被包性気泡である。また、空隙が存在しないことは、ライニングが、ロトライニングされる中空物品の内部表面上に連続コーティングを形成することを示す。無気泡とは、ライニングにおいて肉眼では気泡が見えず、そして残りの気泡、空隙またはクレーターがいずれも見えないことを意味する。

【 0 0 2 2 】

驚くべきことに、T F E / P E V E コポリマーおよび金属粉末を含有するロトライニング組成物は、T F E / P P V E コポリマーを含有する対応する組成物よりも、ロトライニング法を受ける中空物品の内部表面に、さらに強固に接着する。 10

【 0 0 2 3 】

驚くべきことに、安定化されていないコポリマーを使用して得られた接着性は、同一の金属粉末接着促進剤を同一量で使用する安定化コポリマーに対して得られた接着性よりも大きい。

【 0 0 2 4 】

ロトライニング組成物中の少量の金属粉末の存在、およびその結果として生じる、ロトライニング法によって組成物から形成されるライニングにおける包含は、中空物品に含有される（中空物品を通して移送されるか、または内部に保持される）流体を金属粉末が汚染することとは無関係に、中空物品の内部表面上の単層コーティングとしてのライニングの使用を可能にする。ロトライニング法の間、金属粉末はライニング表面に移動せず、そして粉末が移動した場合は、表面へのライニングの接着を引き起こすことができない。代わりに、金属粉末は、ロトライニング法から形成されたライニング中に分散される。 20

【 0 0 2 5 】

含有される流体に対して極度の純度が必要とされる適用において、上記ライニングへのロトライニング法によって、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）コポリマーからなり、すなわち金属粉末を含まないオーバーコートを適用する。アルキル基は1～8の炭素原子を含有し得る。接着性の利点を得るために、ライニング（アンダーコート）中のコポリマーのアルキル基はP E V E であることが必要とされるが、オーバーコートコポリマー中のアルキル基は、好ましくは、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）（P M V E）、P E V E またはP P V E であり、これらは全て、アンダーコートに接着するために十分な化学的な類似性を有する。オーバーコートコポリマーは粒子形状であり、そしてオーバーコートコポリマーの粒子の特徴は、ライニング（アンダーコート）コポリマーの粒子の特徴とは異なるが、ライニング（アンダーコート）組成物中で使用されるコポリマー粒子に関するものと同一のパラメーターによって特徴付けることができる。オーバーコートコポリマーは安定化される必要はないが、ロトライニングされる中空物品中に含有される流体と面する最も化学的に不活性な表面を提供するために、好ましくは安定化される。上記の通り、フッ素処理によってコポリマーを安定化することができる。あるいは、形成時のコポリマーが、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシまたはペルクロロアルキルのような安定末端基によって形成される、米国特許公報（特許文献5）に開示される重合法によるような特別な共重合法において形成されるように、コポリマーを安定化することができる。 40

【 0 0 2 6 】

ライニングを冷却後、ライニング（アンダーコート）を形成するために使用される同一のロトライニング法によって、オーバーコートを適用することができる。すなわち、安定化コポリマーまたは安定化されていないコポリマーの粒子を、すでにライニングされた中空物品の内部に添加し、そして中空物品を再加熱し、そしてオープン内で回転させ、T F E / P E V E コポリマー／金属粉末ライニング上において、物品の中空内部中に充填されたコポリマー粒子からコーティングの形成を引き起こす。オーバーコートおよびアンダーコート中のコポリマーの類似性のため、オーバーコートはアンダーコートに接着する。 50

の接着は、冷却後および使用中にオーバーコートとアンダーコートとの間での積層剥離が生じない接着である。

【0027】

好みくは、オーバーコートの厚さは、アンダーコートの厚さの少なくとも2/3であり、より好みくは、オーバーコートの厚さは、アンダーコートの厚さより大きい。アンダーコートは中空物品の内部表面に接着し、そしてオーバーコートはアンダーコートに接着し、それによって、厚く接着したペルフルオロポリマーの全ライニングが中空物品の内部表面上に形成される。オーバーコートが、少なくとも約1.5mm(60ミル)、そして最も好みくは少なくとも約2.5mm(100ミル)の厚さを有し、そして全コーティング、すなわちアンダーコートおよびオーバーコートが、少なくとも約2.75mm(110ミル)、そしてより好みくは少なくとも約4mm(160ミル)の厚さを有することが好みしい。オーバーコートは、より厚く、例えば約100mm(4000ミル)までであってもよく、そしてまた全層厚も、より厚く、例えば約125mm(5000ミル)までであってもよい。ロトライニングされる表面のための保護コーティング、および中空物品中に存在する内容物に面する化学的に不活性な表面の両方を形成するために、アンダーコートは、オーバーコートに対するアンカーを形成しさえすればよいため、オーバーコートの厚さと関係して、アンダーコートは薄くなり得る。

【実施例】

【0028】

以下の実施例において、使用されたT F E / P E V Eコポリマーは、市販品として入手可能であって15g/10分のM F Rを特徴とし、そして使用されたT F E / P P V Eコポリマーは、市販品として入手可能であって6g/10分のM F Rを特徴とする。各コポリマーは粒子形状である。T F E / P E V Eコポリマーは1000μmの平均粒径を有し、そしてT F E / P P V Eコポリマーは475μmの平均粒径を有する。各コポリマーは重合されたままであり、不安定である。金属粉末を使用する場合、かかる粉末はタルカムパウダーの粉末度を有し、少なくとも約90重量%の粒子が2μm~40μmの範囲の粒径を有する。この粉末を所望の量の金属粉末と乾燥混合することによって、実施例で使用するロトライニング組成物を調製する。得られた組成物(混合物)を、所望のライニング厚が得られる量で、ロトライニングされる型中に添加する。型は、本のような平坦な矩形の箱型であり、2つの主要対立内部表面が、ライニングされる基材の試験パネルであり、そして残りの小さい方の内部表面は、その位置に試験パネルを保持し、そしてロトライニングが生じるために必要とされる囲いを形成するフレームを含む。コポリマー粒子を融解するために必要とされる熱を供給するエアオーブン中に置いて、型を多数の軸上で回転させて、組成物によってライニングされた2つの試験パネルを含む型の内部表面を得る。ロトライニング法の完了時に、オーブンを冷却し、そしてロトライニングの品質を観察するために、ロトライニングされた試験パネルを型から分離した。試験パネル上のロトライニングが接着の出現を有する場合、すなわち、ライニングが試験パネルの縁部に接着し、そして型の冷却間の試験パネルよりも大きいライニングの収縮によって試験パネルが弓状に曲げられる場合、A S T M D 413の手順に従って試験パネル上のライニングの接着性の剥離強度を決定する。肉眼によるライニングの観察によって、ライニングの無気泡の品質を決定する。ライニングの厚さ内に見える気泡が存在せず、そしてライニングの表面が平滑、すなわち、空隙、塊状物およびクレーターが存在しない場合、ライニングは無気泡であると考えられる。

【0029】

一般的に、中空物品の内部表面をロトライニングするために、本発明の方法を使用することができる。ここでの内部表面は、炭素鋼またはステンレス鋼のような様々な材料から製造されていてよい。本発明によってライニングが内部表面に接着するという事実により、本発明の実施は、管材料を含むパイプのライニングに関して特に役立つものとなる。パイプに関して、ライニングとパイプとの間の機械的な相互接続のみが、パイプの各端部におけるフランジである。フランジ間のパイプが長いほど、ライニングがパイプ内部表面に

接着していない場合はライニングの完全性に有害となり得る流体または温度変化、特に迅速または突然の温度変化の機械的作用のため、ライニングに負荷される機械的応力が大きい。パイプ内部表面から独立したライニングの湾曲は、ライニングの亀裂を引き起こし得る。一般的に中空物品の内部表面への、および特にパイプの内部表面へのライニングの接着はライニングを強化し、それによってその完全性を保持し、かつその寿命を延長する。

【0030】

(実施例1)

740°F (380°C) のオーブン温度で型を120分間回転させて、一連のロトライニングを実行した。ここで、試験パネルは、アルミナ粒子とガラスビーズとのブレンド (16グリット) によってグリットプラスされた304ステンレス鋼である。そして、型に添加されるロトライニング組成物の量は、厚さ90ミル (2.3mm) のライニングを形成するために十分である。10

【0031】

ロトライニング材料が、単独でTPE/PVVコポリマー粒子またはTPE/PPVEコポリマー粒子からなる場合、得られるライニングは、型の内部表面、特に型の主要内部表面を形成する試験パネルに接着しない。

【0032】

ロトライニング材料が、いずれかのコポリマーと0.5重量%の亜鉛粉末との組成物である場合、得られるライニングは型の内部表面に接着するが、TPE/PVVコポリマー含有ライニングの接着性が実質的に大きい。TPE/PVVコポリマーライニングの剥離強度は77.41b/インチ (13.55kN/m) であるが、TPE/PPVEコポリマー含有ライニングの剥離強度は34.771b/インチ (7.65kN/m) である。20

【0033】

型の試験パネルが炭素鋼、例えば1018鋼で製造されている場合、接着性の利点はさらに大きい。TPE/PVVコポリマー含有ライニングの剥離強度は96.21b/インチ (16.8kN/m) である。TPE/PPVEコポリマー含有ライニングの剥離強度は44.31b/インチ (7.75kN/m) である。

【0034】

亜鉛粉末をスズまたは銅粉末で置換した場合も、同様の結果が得られる。全てのライニングは平滑で、かつ無気泡である。30

【0035】

(実施例2)

安定化TPE/PVVコポリマーと、安定化されていないTPE/PVVコポリマーとを比較するために、実施例1と同一のパラメータ下で一連のロトライニングを実行する。炭素原子  $10^6$  個あたり10個未満の不安定末端基を有するコポリマーを得るために、コポリマーの粒子をフッ素で処理することによって、安定化TPE/PVVコポリマー粒子を調製する。各ロトライニング組成物は、1重量%の亜鉛粉末を含有する。炭素鋼パネルに関して、安定化されていないコポリマー含有ライニングの剥離強度は1091b/インチ (19.16kN/m) であるが、安定化コポリマー含有ライニングに関して、剥離強度は531b/インチ (9.28kN/m) である。両ライニングは平滑で、かつ無気泡である。40

【0036】

両コポリマー組成物に関して、金属粉末の濃度が1重量%から増加すると、剥離強度が減少する。5重量%の亜鉛粉末濃度において、安定化コポリマー含有ライニングの剥離強度は141b/インチ (2.45kN/m) まで低下する。

【0037】

(実施例3)

ライニングされる型の内部に100ミル (2.5mm) のオーバーコート厚を提供するために十分な量でコポリマーの粒子を添加することによって、いずれの金属粉末も含有し50

ない安定化T F E / P P V Eコポリマーによって、実施例1および実施例2のライニングにオーバーコートする。ロトライニング温度は650°F(343°C)であり、そして型の回転時間は180分である。得られるオーバーコートはライニング(アンダーコート)に接着し、そして平滑で、かつ無気泡である。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)コポリマーの粒子と、接着促進性で非気泡促進性の金属粉末とを含むことを特徴とする組成物。

[2] 前記組成物中に存在する前記金属粉末の量が、約5重量%未満であることを特徴とする[1]に記載の組成物。

[3] 前記量が約2重量%以下であることを特徴とする[2]に記載の組成物。 10

[4] 前記金属粉末が亜鉛を含有することを特徴とする[1]に記載の組成物。

[5] 前記金属粉末がスズを含有することを特徴とする[1]に記載の組成物。

[6] 前記金属粉末が銅を含有することを特徴とする[1]に記載の組成物。

[7] 前記コポリマーの融解と、それに続く冷却の後、[1]に記載の組成物から得られる組成物。

[8] 前記コポリマーが安定化されていることを特徴とする[1]に記載の組成物。

[9] 中空物品の内部表面をロトライニングする方法であって、テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)コポリマーの粒子と、接着促進性で非気泡促進性の金属粉末とを含む組成物を、前記中空物品の内部へ添加する工程と、前記物品を回転させて、前記内部表面上に組成物を分配する工程と、回転させている間に前記物品を加熱して、前記コポリマー粒子を融解させ、前記内部表面上に前記組成物の連続的なライニングを形成する工程と、前記物品を冷却し、その結果として、前記表面に接着した前記ライニングを得る工程とを含むことを特徴とする方法。 20

[10] 前記コポリマーが安定化されていることを特徴とする[9]に記載の方法。

[11] 前記ライニング上に、ロトライニングされた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)コポリマーのオーバーコートを形成し、前記オーバーコートが前記金属粉末を含まないことを特徴とする[9]に記載の方法。

[12] 前記オーバーコートが前記ライニングの厚さより厚いことを特徴とする[11]に記載の方法。

[13] [9]に記載の方法によって形成されたロトライニング。 30

---

フロントページの続き

(72)発明者 ヤコブ ラヒヤニ

アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン キルバーン ロード 708

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 近藤 政克

審判官 大島 祥吾

(56)参考文献 特開2000-281939 (JP, A)

特開2000-237682 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08K