

(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2004-502853

(P2004-502853A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08L 27/18

C08F 214/26

H01B 7/02

H01B 11/00

//(C08L 27/18

F I

C08L 27/18

C08F 214/26

H01B 7/02

H01B 11/00

C08L 27/18

テーマコード (参考)

4J002

4J100

5G309

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-509417 (P2002-509417)  
 (86) (22) 出願日 平成13年6月28日 (2001.6.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年1月9日 (2003.1.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/020620  
 (87) 国際公開番号 W02002/004560  
 (87) 国際公開日 平成14年1月17日 (2002.1.17)  
 (31) 優先権主張番号 10033514.4  
 (32) 優先日 平成12年7月11日 (2000.7.11)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 500467390  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-  
 3427, セント ポール, ビー. オー.  
 ボックス 33427, スリーエム セン  
 ター  
 (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 100112726  
 弁理士 黒田 薫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 増大した曲げ疲れ強さと低レベルのダイ堆積物とを有するFEP

## (57) 【要約】

(a) (i) テトラフルオロエチレンから誘導された繰返し単位を80～98重量%までと、(ii) ヘキサフルオロプロピレンから誘導された繰返し単位を2～20重量%までと、(iii) テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレン以外の別のモノマーから誘導された繰返し単位を0～5重量%までとを含み、ヘキサフルオロプロピレン単位から誘導された繰返し単位の重量割合が、前記別のモノマーの繰返し単位の重量割合より大きい、溶融加工可能なペルフルオロポリマーと、(b) 融点が前記フルオロポリマー(a)の融点より少なくとも20 高い高分子量の過フッ素化ポリマーを、ペルフルオロポリマー(a)を基準にして0.01～5重量%までとを含む溶融加工可能な過フッ素化ポリマー組成物が提供される。また、このような溶融加工可能な組成物の製造法および使用法が提供される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

溶融加工可能な過フッ素化ポリマー組成物であって、

a) (i) テトラフルオロエチレンから誘導された繰返し単位を 80 ~ 98 重量%までと、

(ii) ヘキサフルオロプロピレンから誘導された繰返し単位を 2 ~ 20 重量%までと、

(iii) テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレン以外の別のモノマーから誘導された繰返し単位を 0 ~ 5 重量%までと、

を含み、

ヘキサフルオロプロピレン単位から誘導された繰返し単位の重量割合が、前記別のモノマーの繰返し単位の重量割合より大きい、

溶融加工可能なペルフルオロポリマーと、

b) 融点が前記フルオロポリマー a) の融点より少なくとも 20 高い高分子量の過フッ素化ポリマーを、ペルフルオロポリマー a) を基準にして 0.01 ~ 5 重量%までと、を含む溶融加工可能な組成物。

## 【請求項 2】

前記過フッ素化ポリマー b) の融点が、前記ペルフルオロポリマー a) の融点より少なくとも 30 、好ましくは 40 を超えて高い、請求項 1 に記載の溶融加工可能な組成物。

## 【請求項 3】

前記過フッ素化ポリマー b) の融点が、270 より高い、好ましくは 290 より高い、請求項 1 又は 2 に記載の溶融加工可能な組成物。

## 【請求項 4】

前記過フッ素化ポリマー b) が、 $MFI(372/5) < 0.5$  を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の溶融加工可能な組成物。

## 【請求項 5】

前記ペルフルオロポリマー a) および b) が、炭素原子  $10^6$  個当たり、70 個より少ない熱的に不安定な末端基を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の溶融加工可能な組成物。

## 【請求項 6】

前記ペルフルオロポリマー a) 中のヘキサフルオロプロピレンの割合が、7 ~ 16 重量%までである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の溶融加工可能な組成物。

## 【請求項 7】

前記過フッ素化ポリマー b) と前記ペルフルオロポリマー a) との混合物を、前記過フッ素化ポリマー b) が、前記ペルフルオロポリマー a) を基準にして 0.01 ~ 5 重量%の量で、前記混合物中に含有されるような割合で生成する工程を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の溶融加工可能な組成物を調製する方法。

## 【請求項 8】

前記混合物が、前記過フッ素化ポリマー b) の分散体を前記ペルフルオロポリマー a) の分散体と混合することにより、播種重合により、又はコア - シェル重合により生成される、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

ワイヤの周囲に請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の溶融加工可能な組成物を押出す工程を含む、電気ケーブルを製造する方法。

## 【請求項 10】

押出し成形により製造するための、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の溶融加工可能な組成物の使用。

## 【請求項 11】

電気ケーブル用の絶縁体を製造するための、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の溶融加工可能な組成物の使用。

## 【請求項 12】

10

20

30

40

50

絶縁体として、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物を含む電気ケーブル。

【請求項 13】

前記ケーブルが、プレナムワイヤケーブルである、請求項 12 に記載の電気ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

概要

本発明は、溶融加工可能なフルオロポリマー組成物に関し、特に、テトラフルオロエチレン (TFE) およびヘキサフルオロプロピレン (HEP) から誘導された繰返し単位を含む、溶融加工可能なフルオロポリマーを含む組成物に関する。このようなコポリマーは、「FEP」と呼ばれる。

10

【0002】

FEPフルオロポリマーは、長い間知られてきており (US - A - 2 946 763)、市販されている。FEPフルオロポリマーは、優れた耐熱性および耐薬品性を有する過フッ素化熱可塑性フルオロポリマーである。また、FEPフルオロポリマーは、低い損失係数 (dissipation factor) を有する (EP - A - 423 995)。これら全ての特性により、FEPポリマーは、ケーブルワイヤ絶縁体用の、特に、例えば LAN (ローカルエリアネットワーク) で使用されるプレナムワイヤケーブルとして既知の物用の絶縁材料として使用するのに重要である。絶縁プレナムケーブルを製造する加工速度は非常に速い。従って、このようなプレナムケーブルを製造するのに使用することができる FEP ポリマーは、一般に、必要とする機械的特性を失うことなく高剪断速度で加工できるものである。

20

【0003】

広いモル質量分布を有する FEP ポリマーにより、比較的速い剪断速度で比較的速い加工が確実になる (DE - A - 26 13 795、DE - A - 26 13 642、EP - A - 88 414、EP - A - 362 868)。ペルフルオロビニルエーテルなどの別のコモノマー (DE - A - 27 10 501、EP - A - 75 312) で改質すると、必要とする機械的特性が保持される。平滑な溶融表面を保持しながら速い押出し速度を生ずるために、核生成剤をポリマー材料に添加して、「鮫皮 (shark skin)」 (粗い表面を生じさせる溶融表面の不安定性) の発生を抑制し、および / 又はその発生をより速い剪断速度へシフトさせることが多い (US - A - 5 688 457)。

30

【0004】

高剪断速度での「鮫皮」の形成の他に、過フッ素化熱可塑性プラスチックがダイ堆積物を形成する傾向を考慮しなければならない。これらのダイ堆積物は、加工条件に左右され、様々な方法で結果が現れる。ケーブルワイヤ絶縁体などの速い押出し手順では、ダイ堆積物の大量の蓄積物がダイから分離してメルトコーン (melt cone) の切断を引き起こし、このため製造の中断、および連続ケーブルの中断も引き起こす。加工温度が高いとダイ堆積物が促進され、このような温度では、FEP製品は、退色および分子の分解から明らかになるように、より速く分解する。この熱的な不安定性は、不安定な末端基、ポリマー主鎖中の HF P 二回回転軸 (diads) (EP - A - 150 953) および金属汚染によるものである。熱的に不安定な末端基の分解反応は、「Modern Fluoropolymers」 (1997年 Wiley & Sons、228頁、Ed. John Scheirs) に記載されている。このため、COOH、CONH<sub>2</sub> および COF 基を含む熱的に不安定な末端基は、フッ素化 (GB - A - 1 210 794、EP - A - 150 953、EP - A - 222 945) により、又は水蒸気の存在下での安定化法 (DE - A - 26 13 795、DE - A - 26 13 642) により熱的に安定な末端基に転換されることが好ましい。ダイ堆積物の量は、金属イオンに関する高純度と狭い分子量分布とを組み合わせ、安定な末端基を持つ FEP 材料を調製することにより最小限にすることができる (2000年1月24日の PCT / EP 00 / 00528 に対応する、1999年1月29日のドイツ特許出願第 199 03 657 . 8 号)。しかし、このような高純度には、精製費用の増加と、「鮫皮」の開始を更に促進する狭い分子

40

50

量分布とを伴う。

【0005】

F E P ポリマーが、溶融押出しされる場合、押出し速度が速いとダイの堆積物が増加する。ダイ堆積物として知られるこれらの堆積物は、時間が経過するにつれ蓄積し、特定の大きさに達した時、ダイから切れて離れる。このため、最終製品に損傷が生じるか、又は融成物の切断の場合には、製造が中断し他の深刻な結果を伴う。切断後、新しいケーブルがダイに通されるまで、製造を中断しなければならない。また、切断はケーブルの長さを制限し、このため多くの異なる長さのケーブルを撚り合わせる際に不要な廃棄物を作り出す。従って、この種のダイ堆積物は加工中にダイから定期的に取り除かれるが、ケーブルワイヤの絶縁などの高速加工中には、この除去はほとんど不可能であり、特にこの用途ではメルトコーンの頻繁な切断が生じることになる、ということを甘受しなければならなかった。

10

【0006】

このように、F E P ポリマーの押出し成形時の、特に高速でのメルトコーンの切断の回数を減少させることが望ましいであろうということを、本願発明者らは見出した。この問題は、得られる機械的特性を犠牲にすることなく解決されることが好ましい。F E P ポリマーの機械的特性は、更に改善されることが望ましい。

【0007】

本発明に従い、

a) (i) テトラフルオロエチレンから誘導された繰返し単位を80～98重量%までと

20

(ii) ヘキサフルオロプロピレンから誘導された繰返し単位を2～20重量%までと、

(iii) テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレン以外の別のモノマーから誘導された繰返し単位を0～5重量%までと、

を含み、ヘキサフルオロプロピレン単位から誘導された繰返し単位の重量割合は、前記別のモノマーの繰返し単位の重量割合より大きい、溶融加工可能なペルフルオロポリマーと、

b) ペルフルオロポリマー a) を基準にして、融点がフルオロポリマー a) の融点より少なくとも20 高い高分子量の過フッ素化ポリマーを0.01～5重量%までと、を含む溶融加工可能な過フッ素化ポリマー組成物が提供される。

30

【0008】

本発明は、更に、上記の溶融加工可能な組成物を製造する方法、溶融押出し成形、特に電気ケーブルを製造するためワイヤの周囲に絶縁体を押出すための溶融押出し成形におけるその使用を提供する。また本発明は、絶縁体として溶融加工可能な組成物を有する電気ケーブルに関する。

【0009】

発明者らは、実際の問題はダイ堆積物自体ではなく、その過剰な蓄積および比較的大量の蓄積物の放出であり、結局、それがワイヤ被覆中のメルトコーンの切断につながるということを認識してきた。

【0010】

40

前記溶融加工可能なペルフルオロポリマーに、高溶融の、即ち溶融加工可能なペルフルオロポリマーより高い融点を有し、且つ高分子量の、即ち溶融可能なペルフルオロポリマーより大きい分子量を有するフルオロポリマーを少ない割合で混合した物は、既知のF E P 溶融加工可能なペルフルオロポリマーとは全く異なった性能を有する。形成するダイ堆積物は、非常に短い間隔で定期的にダイから切れて離れるため、同じ条件下でその蓄積が非常に少ない。どのような理論とも結び付ける意図はないが、これについて考えられる理由は、融成物中の少量の不均一性の存在であり、これはダイ堆積物を運び去る (entrain)、高分子量でより高溶融のフルオロポリマーによりもたらされる可能性がある、と考えられる。溶融加工可能なペルフルオロポリマーの、より高溶融でより高分子量のペルフルオロポリマーとの混合物を、例えばプレナムワイヤ製造などの高速ケーブルワイ

50

ヤ外装用に使用することにより、メルトコーンで観察される切断の数を5倍減少させることができる。このため、製造の中断が少なくより長いケーブルでの連続的な生産が確実に  
なる。

#### 【0011】

また、本発明の溶融加工可能な組成物は、一般に従来技術のFEPポリマーと比較して機械的特性の改善が可能である。

#### 【0012】

例えば、本発明の溶融加工可能な組成物の曲げ疲れ強さ(「曲げ寿命(flex life)」)は、同じメルトフローインデックス(MFI)を持つ既知のFEPコポリマー製品の曲げ疲れ強さより何倍も大きいことが多い。当業技術では、FEP製品の高い曲げ疲れ強さは、これまでペルフルオロアルキルビニルエーテル(PAVEs)で改質することにより達成されてきた。しかし、PAVEsの双極子モーメントおよびこれと関連する高い損失係数により、特に高周波数ケーブルの用途に対して、これらの材料は不利になる。

10

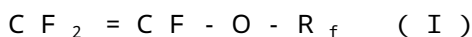
#### 【0013】

本発明による溶融加工可能な過フッ素化ポリマー組成物は、PAVEsを用いたいかなる改質も必要とすることなく、同程度の曲げ疲れ特性を達成することができる。必要に応じて、PAVEsを用いた改質を利用し曲げ疲れ強さと高温での破壊時の伸長を更に改善することができるのは言うまでもない。

#### 【0014】

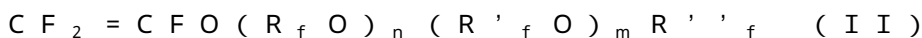
本発明に従い、溶融加工可能な過フッ素化ポリマー組成物は、TFEから誘導された繰返し単位を80~98重量%まで、HFPから誘導された繰返し単位を2~20重量%までの間で、好ましくは7~16重量%までの間で、およびTFEおよびHFP以外の別のモノマーを0~5重量%までの間で含み、HFP由来の繰返し単位の重量割合が、別のモノマーから誘導された繰返し単位の重量割合より大きい、溶融加工可能なペルフルオロポリマーを含む。好適な別のモノマーには、PAVEs等が挙げられる。好適なPAVEモノマーの例には、式、

20

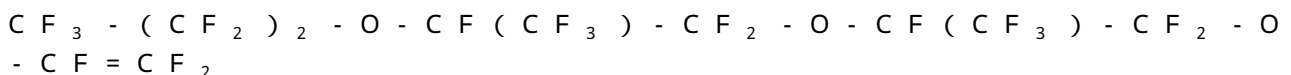


[式中、 $R_f$ は1つ又はそれより多くの酸素原子を含有することができる過フッ素化脂肪族の基を表わす。]に対応するものが挙げられる。ペルフルオロビニルエーテルは、一般式、

30



[式中、 $R_f$ および $R'_f$ は、炭素数2~6の直鎖又は分枝の、異なるペルフルオロアルキレン基であり、 $m$ および $n$ は独立に0~10であり、および $R''_f$ は炭素数1~6のペルフルオロアルキル基である。]に対応することが好ましい。上式に従うペルフルオロビニルエーテルの例には、ペルフルオロ-2-プロポキシプロピルビニルエーテル、ペルフルオロ-3-メトキシ-n-プロピルビニルエーテル、ペルフルオロ-2-メトキシ-エチルビニルエーテル、ペルフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、ペルフルオロ-n-プロピルビニルエーテルおよび、



40

などが挙げられる。

#### 【0015】

溶融加工可能な過フッ素化ポリマー組成物の溶融加工可能なペルフルオロポリマーは、372で、5kgの荷重で測定される時、10分当りのグラム数(g/10分)で表わしたメルトフローインデックス(MFI)が0.5より大きいことが好ましく、好ましくは少なくとも2であり、更に好ましくは少なくとも5である。溶融加工可能なペルフルオロポリマーの融点は、一般に、230から280まで、好ましくは240から270までである。

#### 【0016】

溶融加工可能な過フッ素化ポリマー組成物は、溶融加工可能なペルフルオロポリマーの重

50

量を基準にして 0.01 重量% ~ 5 重量% までの、好ましくは 0.05 ~ 0.5 重量% までの高分子量でより高溶解のペルフルオロポリマーを更に含有している。より高溶解のペルフルオロポリマーの融点は、典型的には、溶解加工可能なペルフルオロポリマーの融点より少なくとも 20 高く、好ましくは少なくとも 30 高く、より好ましくは少なくとも 40 高い。組成物中に微量成分として含有されているより高溶解のペルフルオロポリマーの、372 で 5 kg の荷重で測定された MFI は、典型的には、0.5 以下であろう。より高溶解のペルフルオロポリマーの融点は、少なくとも 270、好ましくは少なくとも 290 であることが好ましいであろう。好適なより高溶解のペルフルオロポリマーの例には、例えば上記のような、TFE と PAVEs とのコポリマーなどが挙げられる。

10

#### 【0017】

好適な実施形態では、本発明の溶解加工可能な組成物のペルフルオロポリマーは、炭素原子 10<sup>6</sup> 個当り、熱的に不安定な末端基が 70 より少なく、詳細には 5 より少ないであろう。熱的に不安定な末端基には、COOH、CONH<sub>2</sub>、および COF 基などが挙げられる。これらは、GB-A-1 210 794、EP-A-150 953 又は EP-A-222 945 に開示されているようにフッ素化により、又は DE-A-26 13 795 又は DE-A-26 13 642 に開示されているように水蒸気の存在下での安定化法により、より安定な末端基に容易に転換することができる。

#### 【0018】

本発明の溶解加工可能な組成物を構成するフルオロポリマーは、水性又は非水性の重合を含む、既知のどの重合法で調製されてもよい。

20

#### 【0019】

溶解加工可能な組成物は、溶解加工可能なペルフルオロポリマーと高分子量でより高溶解のペルフルオロポリマーとを混合することにより調製されてもよい。特に、該組成物は、それぞれのペルフルオロポリマーの分散体を混合することにより調整することができるか、或いはまた該組成物は、播種重合 (seed polymerization) 又はコア-シェル重合 (core-shell polymerization) により調製することができる。例えば、播種重合では、より高溶解で高分子量のペルフルオロポリマーは、溶解加工可能なペルフルオロポリマーを製造するため、水性乳濁液重合で核として使用されてもよい。このような播種重合の結果、本発明による溶解加工可能な組成物を直接得ることができる。同様に、コア-シェル重合では、高分子量のペルフルオロポリマーは、重合の第 1 段階および重合の次の段階で重合されてもよく、重合系の組成物は、溶解加工可能なペルフルオロポリマーを製造するために変更されてもよい。ここにおいても、本発明による溶解加工可能な組成物をこのように直接得てもよい。

30

#### 【0020】

溶解加工可能な組成物は、本発明の組成物が絶縁体として役立つ電気ケーブルを製造するのに特に好適である。低損失係数を持つケーブルを製造することもでき、従ってこのようなケーブルは、例えばプレナムワイヤケーブル、例えばテレビ信号を伝達するための同軸ケーブル、および「ツイストペア」ケーブルなどの高周波数の用途 (例えば、100 MHz から 10 GHz まで) に特に好適である。電気ケーブルを製造するために、本発明の溶解加工可能な組成物は、典型的には、中央の導線の周囲に押出される。同軸ケーブルを製造するために、例えば金属箔、織られた又は編まれた複合ワイヤ、又は延伸されたアルミニウム、銅又は他の金属の管などの外側の導電性要素が、絶縁されたケーブルの周囲に装備されてもよい。典型的には、この外側の導電性要素は、更に保護絶縁体に入れられることになる。ツイストペアケーブルは、複数の、典型的には 2 つのこのような導線が互いに撚り合わされているということを除いて、中央の導線が低損失 (low-loss) の絶縁体に取り囲まれているという点で、同軸ケーブルに類似している。

40

#### 【0021】

分析法

過フッ素化モノマーの含量 (US-A-4 029 868、US-A-4 552

50

925) および末端基の数 (EP - A - 226 668、US - A - 3 085 083) は、IR分光法により決定される。このために、Nicolet Magna 560 FTIRが使用される。不安定な末端基の総数は、孤立したおよび結合したCOOH基、CONH<sub>2</sub>基およびCOF基の数から計算される。これらの末端基の総数は、全ての場合について以下に記載されている。

#### 【0022】

MFIは、重りで荷重をかけたピストンの動作により、保持シリンダからダイを通して押出される融成物の量を10分当りのグラム数で表わす。ダイ、ピストン、保持シリンダ、および重りの寸法は、標準化される(DIN 53735、ASTM D-1238)。本明細書に記載のMFIは全て、直径が2.1mmで長さが8mmのダイで、5kgの積み上げ重り(a superimposed weight)と372の温度を使用して測定された。

#### 【0023】

曲げ疲れ強さ(「曲げ寿命」)試験は、Frank、1967年製のモデル956、102番の装置を使用して行われた。幅15mm、厚さ0.3mm、長さが少なくとも100mmのフィルムの細片が試験された。粘着性の細片を使用して、ほぼDIN A5サイズのフィルムサンプルをフィルムカッターのドラムに保持し、引出ナイフ装置(draw-knife system)を所定の場所に設置し、切削ドラムを回転させて予め設定したナイフ距離で細片を作った。フィルムの細片は、曲げ疲れ(Frank)装置のスクリュークランプに固定され、吊るされた1529.6gの重りで荷重をかけた。フィルムの細片は、破壊が生じるまで、装置の中で両方向に90°の角度まで、毎分、250回両側に曲げる(double flexures)頻度で曲げられた。装置のカウンターは、破壊までの両側の曲げの数を記録した。材料の曲げ疲れ強さ、又は曲げ寿命は、3つのサンプルについての、破壊までの両側の曲げの平均数とした。

#### 【0024】

以下の実施例は、本発明をより詳細に記載する。パーセンテージおよび比は、別途記載されない限り、重量を基準にしている。

#### 【0025】

比較例1

脱塩水25Lと、強度が30%の溶液の形態のペルフルオロオクタン酸アンモニウム122gは、総容量が40Lで、インペラー攪拌機が装備された重合反応器へ装填された。反応器が密封されると、真空排気および窒素通気を交互に使用して大気中の酸素を除去し、容器は70に加熱された。真空排気段階の後に、11.0パールのHF Pがポンプで入れられた。攪拌機の速度は、240rpmに設定された。

#### 【0026】

次いで、総圧力が17.0パールに達するまで、TFEが導入された。脱塩水100mL中に溶解したペルオキシニ硫酸アンモニウム(以下、APS)35gをポンプで入れることにより、重合が開始された。圧力が低下し始めるとすぐに、補充用の気体のTFEおよびHF Pが、HF P / TFE供給比0.11で添加され、総圧力を17.0パールに維持した。発生した熱は、容器の壁を冷却することにより消散させ、温度を70で一定に保った。合計7.2kgのTFEが反応器に供給された後、モノマーの供給は止められ、反応器内の圧力は解除され、反応容器はN<sub>2</sub>で数回通気された。

#### 【0027】

得られた31.5kgのポリマー分散体は、固体含量が22.8%であり、反応器の底面で放出された。分散体は、180Lの沈殿容器に移され、脱塩水で100Lに調合され、濃塩酸200mLと混合され、固体が水相から分離するまで攪拌された。沈殿した綿状の粉末は、石油スピリット6.9Lで粒状化され、蒸気を使用して石油スピリットを追い出した。次いで、生成物を6回洗浄したが、毎回脱塩水100Lで激しく攪拌した。湿った粉末は、乾燥室で窒素中200で12時間乾燥された。これにより、HF P含量が15%、融点が252およびMFIが24のコポリマー7.1kgが得られた。

## 【 0 0 2 8 】

生成物は溶融造粒され、次いで生成物 3 k g が 4 L のフッ素化反応器に装填された。2 0 0 まで加熱する間、真空排気と窒素通気を交互に使用して大気中の酸素および水分を除去した。次いで、反応器は、 $F_2$  を 2 0 % 含む  $F_2 / N_2$  混合物で充填された。反応は 5 時間続き、 $F_2 / N_2$  混合物は 1 時間毎に交換された。2 0 0 から室温まで冷却する間に、真空排気と窒素通気を交互に使用して未転換のフッ素を除去した。得られた生成物は、炭素原子  $10^6$  個当り、残っている熱的に不安定な末端基は 1 1 個だけであった。

## 【 0 0 2 9 】

## 比較例 2

この手順は、真空排気後に 8 バールの H F P がポンプで入れられ、A P S 1 0 g が使用されたことを除いて、比較例 1 の手順と同様であり、H F P / T F E 供給比は 0 . 7 であった。得られた生成物は、H F P 含量が 6 . 9 %、融点が 3 0 1 および M F I が 0 . 0 1 であった。

## 【 0 0 3 0 】

## 実施例 1

固体を基準にして、比較例 2 の分散体 0 . 2 % が、比較例 1 の生成物の分散体に添加され、次いで、比較例 1 に記載されるように、その材料を合わせて後処理した。得られた生成物は、M F I が 2 3 であり、炭素原子  $10^6$  個当り、残っている熱的に不安定な末端基は 7 個であった。

## 【 0 0 3 1 】

## 実施例 2

3 0 時間の運転後、実施例 1 の生成物を使用し、非常に速い除去速度と、高いダイ温度および速いスクリュ回転速度におけるメルトコーン切断の発生は、比較例 1 の同程度の F E P コポリマー生成物のメルトコーン切断の発生より 5 倍減少した。これは、ダイ堆積物の蓄積の減少によるものであった。

押出し機：4 5 m m、L / D 3 0 : 1、混合ヘッド付き

ダイ：0 . 9 6 5 c m

マンドレル：0 . 5 5 8 c m

銅線：0 . 0 5 1 5 c m

絶縁体：0 . 0 1 7 5 c m

## 【 0 0 3 2 】

## 【 表 1 】

表 1 :

実施例 1 および比較例 1 の生成物を用いたケーブル押出し成形

	実施例 1	比較例 1
MFI (g/ 10 分)	23	24
銅ワイヤ温度(°C)	190	190
コーンの長さ(cm)	5.1	5.1
ダイの温度(°C)	404	404
スクリュ回転速度 (rpm)	42.5	42.5
除去速度(m/分)	611	611
運転 30 時間後のメルトコーン切断	1	5

## 【 0 0 3 3 】

## 比較例 3

重合および後処理は、比較例 1 に記載のように行われるが、M F I をより低くするために A P S は 1 2 g しか使用しなかった。得られた生成物は、M F I が 6 . 9、融点が 2 5 6、H F P 含量が 1 4 %、および炭素原子  $10^6$  個当り、熱的に不安定な末端基が 4 個であった。

## 【 0 0 3 4 】

## 比較例 4

10

20

30

40

50



重合および後処理は、比較例 1 に記載のように行われるが、MFI をより低くするために APS は 12 g しか使用せず、HFP の初期装填は 10.5 パールに減らし、また、ペルフルオロ n - プロピルビニルエーテル (PPVE) は、PPVE / TFE 供給比 0.01 で供給された。得られた生成物は、MFI が 7.4、融点が 254、HFP 含有が 13.1%、PPVE 含有が 0.9%、炭素原子  $10^6$  個当り、熱的に不安定な末端基は 7 個であった。

【0035】

実施例 3

比較例 3 の分散体生成物は、MFI が 0.01 である比較例 2 の分散体生成物 0.2% (固体を基準にして) と混合され、比較例 1 に記載のようになり、その材料を合わせて後処理した。得られた生成物は、MFI が 6.8、炭素原子  $10^6$  個当り、残っている熱的に不安定な末端基が 5 個であった。

10

【0036】

比較例 3 および 4 の生成物を、曲げ疲れ強さについて実施例 3 の生成物と比較した。実施例 3 の生成物は、比較例 3 の標準 FEP コポリマーより曲げ疲れ挙動が 4 倍改善したことが分かり、また、比較例 4 の PPVE 改質の FEP 材料より改善されていた。

【0037】

【表 2】

表 2

曲げ疲れ強さの比較

20

	破壊前のサイクル
実施例 3	46000
比較例 3	11000
比較例 4	3000

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
17 January 2002 (17.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/04560 A1**(51) International Patent Classification: C08L 27/18.  
B01B 3/44 // C08L 27/18

(21) International Application Number: PCT/US01/20620

(22) International Filing Date: 28 June 2001 (28.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
100355144 11 July 2000 (11.07.2000) DE(71) Applicant (for all designated States except US): 3M IN-  
NOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US], 3M  
Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133  
3427 (US).(81) Designated States (national): AR, AG, AL, AM, AT, AU  
(utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE  
(utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE,  
EG (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GE,  
GH, GM, GR, HT, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NG, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GL, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian  
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, UZ, TM), European  
patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,  
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NG, SN, TD, TG).Published:  
— with international search report  
before the expiration of the time limit for amending the  
claims and to be republished in the event of receipt of  
amendments(72) Inventors and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): KAULBACH,  
Ralph (DE/DE); Fadingersstrasse 21, 84547 Haunerring  
(DE); KLOOS, Friedrich (DE/DE); Bickenstrasse 15,  
84356 Kastl (DE).(74) Agents: HARTS, Dean M. et al.; Office of Intellectual  
Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN  
55133-3427 (US).For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guide-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette

WO 02/04560 A1

(54) Title: FIBER WITH INCREASED FLEXURAL FATIGUE STRENGTH AND A LOW LEVEL OF DIB DEPOSITS

(57) Abstract: Provided is a melt-processible perfluorinated polymer composition comprising (a) a melt-processible perfluoropoly-  
mer comprising (i) from 80 to 98% by weight of repeating units derived from tetrafluoroethylene, (ii) from 2 to 20% by weight of re-  
peating units derived from hexafluoropropylene, and (iii) from 0 to 5% by weight of repeating units derived from further comonomers  
other than tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene, and wherein the proportion by weight of the repeating units derived from  
hexafluoropropylene units is greater than that of the repeating units of said further comonomers; and (b) from 0.01 to 5% by weight,  
based on perfluoropolymer (a), of a high molecular weight perfluorinated polymer with a melting point at least 20°C above that of  
the fluoropolymer (a). Also provided are processes for making and using such melt-processable compositions.

WO 02/04560

PCT/US01/20620

**FEP WITH INCREASED FLEXURAL FATIGUE STRENGTH  
AND A LOW LEVEL OF DIE DEPOSITS**

## Description

5 The invention relates to melt processible fluoropolymer compositions, in particular compositions that comprise a melt processible fluoropolymer comprising repeating units derived from tetrafluoroethylene (TFE) and hexafluoropropylene (HFP). Such copolymers are called "FEP".

10 FEP fluoropolymers have been known for a long time (US-A-2 946 763), and are commercially available. FEP fluoropolymers are perfluorinated thermoplastic fluoropolymers that have excellent heat resistance and chemical resistance. FEP fluoropolymers also have a low dissipation factor (EP-A-423 995). Due to all of these properties FEP polymers are of interest  
15 for use as an insulating material for cable-wire insulation, in particular for what are known as plenum wire cables, used for example in LANs (local area networks). The processing speeds for producing insulating plenum cables are very high. FEP polymers that can be used in producing such plenum cables are therefore generally those which permit processing at high shear rates without loss of the necessary mechanical properties.

20 FEP polymers which have a broad molar mass distribution ensure relatively fast processing at relatively high shear rates (DE-A-26 13 795, DE-A-26 13 642, EP-A-88 414, EP-A-362 868). Modification with another comonomer (DE-A-27 10 501, EP-A-75 312), such as perfluoro vinyl ethers, yields retention of the necessary mechanical properties. To generate high extrusion  
25 speeds while retaining a smooth melt surface, nucleating agents are often added to the polymeric materials to suppress, and/or shift the occurrence of "shark skin" (melt surface instability, giving a rough surface) to higher shear rates (US-A-5 688 457).

Besides the formation of "shark skin" at high shear rate, the tendency of perfluorinated  
30 thermoplastics to form die deposits has to be considered. These die deposits are processing condition dependent, and take effect in different ways. In fast extrusion procedures, such as cable-wire insulation, large accumulations of die deposits separate from the die and cause break-off of the melt cone and thus interruption of the production, and also interruption of the continuous cable. High processing temperatures promote die deposits, and at these temperatures

WO 02/04560

PCT/US01/20620

- the FEP products decompose more rapidly, as becomes apparent through discoloration and molecular degradation. This thermal instability is attributable to unstable end groups, HFP diads in the main polymer chain (EP-A-150 953) and metal contamination. The decomposition reaction of the thermally unstable end groups has been described in "Modern Fluoropolymers", Ed. John Scheirs, Wiley & Sons 1997, page 228. For this reason thermally unstable end groups, including COOH, CONH<sub>2</sub> and COF groups, are preferably converted into thermally stable end groups by fluorination (GB-A-1 210 794, EP-A-150 953, EP-A-222 945) or by a stabilization process in the presence of water vapor (DE-A-26 13 795, DE-A-26 13 642). The amounts of die deposits can be minimized by preparing FEP materials with stable end groups, combined with high purity with respect to metal ions and narrow molecular weight distribution (German Patent Application 199 03 657.8 of January 29, 1999, corresponding to PCT/EP00/00528 of January 24, 2000). However, this high purity is accompanied with increased purification costs, and a narrow molecular weight distribution, which further promotes the onset of "shark skin".
- 15 When FEP polymers are melt extruded, high extrusion speeds increase deposits on the die. These deposits, known as die deposits, accumulate as time passes and break away from the die when they reach a particular size. This results in damage to the final product or, in the case of break-off of the melt, to interruption of production with other serious consequences. After a break-off production has to be interrupted until a new cable has been threaded into the die. The break-off also limits the length of the cable, thus producing unnecessary waste material in the twisting of a number of cables of different length. Die deposits of this type are therefore regularly removed from the die during processing, but this removal is almost impossible during high-speed processing, such as cable-wire insulation, and particularly in this application it had to be accepted that frequent break-offs of the melt cone would occur.
- 25 The present inventors have found that it would thus be desirable to reduce the number of times a melt cone breaks off in the extrusion of FEP polymers, in particular at high speed. Preferably, this problem is solved without sacrificing the resulting mechanical properties. Desirably, the mechanical properties of the FEP polymers are further improved.
- 30 In accordance with the present invention there is provided a melt-processible perfluorinated polymer composition comprising
- a) a melt-processible perfluoropolymer comprising

WO 02/04560

PCT/US01/20620

- (i) from 80 to 98% by weight of repeating units derived from tetrafluoroethylene,  
(ii) from 2 to 20% by weight of repeating units derived from hexafluoropropylene,  
and  
(iii) from 0 to 5% by weight of repeating units derived from further comonomers  
other than tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene,  
and wherein the proportion by weight of the repeating units derived from  
hexafluoropropylene units is greater than that of the repeating units of said further  
comonomers, and  
b) from 0.01 to 5% by weight, based on perfluoropolymer a), of a high-molecular-  
weight perfluorinated polymer with a melting point at least 20°C above that of the  
fluoropolymer a).

The invention further provides a method of producing the above melt-processible composition,  
the use thereof in melt-extrusion, in particular to extrude insulation around a wire to produce an  
electrical cable. The invention also relates to an electrical cable having the melt-processible  
composition as an insulation.

The inventors have recognized that the actual problem is not the die deposit itself but excessive  
accumulation of the same and the release of relatively large accumulations, which finally leads  
to break-off of the melt cone during wire coating.

A mixture of the aforementioned melt-processible perfluoropolymer with a small proportion of a  
high-melting, i.e. having a higher melting point than the melt-processible perfluoropolymer, and  
high-molecular-weight fluoropolymer, i.e. having a higher molecular weight than the melt-  
processable perfluoropolymer, performs quite differently than known FEP melt-processible  
perfluoropolymers. Under the same conditions, there is very little accumulation of the die  
deposits which form, since they regularly break away from the die at very short intervals.  
Without intending to be bound by any theory, it is believed that a possible reason for this is the  
presence of minor non-uniformities in the melt, which may be brought about by the high-  
molecular-weight, higher-melting fluoropolymer which entrains the die deposits. The use of the  
mixture of the melt-processible perfluoropolymer with the higher-melting, higher molecular  
weight perfluoropolymer for high-speed cable-wire sheathing, for example plenum wire

WO 02/04560

PCT/US01/20620

production, may reduce by a factor of 5 the number of break-offs observed of the melt cone. This ensures continuous production with fewer interruptions to production and longer cables.

The melt-processible composition of the invention generally also permits an improvement in mechanical properties in comparison with prior art FEP polymers.

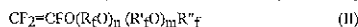
For example the flexural fatigue strength ("flex life") of the melt-processible composition of this invention is often many times greater than that of known FEP copolymer products with the same melt flow index (MFI). In the art, high flexural fatigue strengths of FEP products have hitherto been achieved by modification with perfluoro alkyl vinyl ethers (PAVEs). However, the dipole moment of PAVEs and the high dissipation factor associated with this makes these materials disadvantageous, particularly for high-frequency cable applications.

The melt-processible perfluorinated polymer composition according to the invention, may achieve comparable flexural fatigue properties without the need for any modification with PAVEs. Of course, if desired modification with PAVEs may be utilized to further improve flexural fatigue strength and elongation at break at high temperatures.

In accordance with the present invention, the melt-processible perfluorinated polymer composition comprises a melt-processible perfluoropolymer comprising from 80 to 98% by weight of repeating units derived from TFE, between 2 and 20% by weight, preferably between 7 and 16% by weight of repeating units derived from HFP and between 0 and 5% by weight of further comonomers other than TFE and HFP and wherein the proportion by weight of the HFP derived repeating units is larger than that of the repeating units derived from the further comonomers. Suitable further comonomers include PAVEs. Examples of suitable PAVE monomers include those corresponding to the formula:



wherein  $\text{R}_f$  represents a perfluorinated aliphatic group that may contain one or more oxygen atoms. Preferably, the perfluorovinyl ethers correspond to the general formula:



wherein  $\text{R}_f$  and  $\text{R}'_f$  are different linear or branched perfluoroalkylene groups of 2-6 carbon atoms,  $m$  and  $n$  are independently 0-10, and  $\text{R}''_f$  is a perfluoroalkyl group of 1-6 carbon atoms.

WO 02/04560

PCT/US01/20620

Examples of perfluorovinyl ethers according to the above formulas include perfluoro-2-propoxypropylvinyl ether, perfluoro-3-methoxy-n-propylvinyl ether, perfluoro-2-methoxy-ethylvinyl ether, perfluoromethylvinyl ether (PMVE), perfluoro-n-propylvinyl ether and  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{-O-CH=CF}_2$ .

5 Preferably, the melt-processible perfluoropolymer of the melt-processible perfluorinated polymer composition has a melt flow index (MFI) in grams per 10 minutes (g/10 min) of more than 0.5, preferably at least 2, more preferably at least 5 when measured at 372°C at a load of 5 kg. The melting point of the melt-processible perfluoropolymer is generally 230 to 280°C,  
10 preferably 240 to 270°C.

The melt-processible perfluorinated polymer composition further contains from 0.01% by weight to 5% by weight, preferably 0.05 to 0.5% based on the weight of the melt-processible perfluoropolymer of a high-molecular weight, higher melting perfluoropolymer. The higher  
15 melting perfluoropolymer typically has a melting point of at least 20°C above, preferably at least 30°C, and more preferably at least 40°C above the melting point of the melt-processible perfluoropolymer. The higher melting perfluoropolymer that is contained in the composition as a minor component, typically will have a MFI measured at 372°C and with a load of 5 kg of not more than 0.5. Preferably, the higher melting perfluoropolymer will have a melting point of at  
20 least 270°C, preferably at least 290°C. Examples of suitable higher melting perfluoropolymers include copolymers of TFE and PAVEs, e.g. as mentioned above.

In a preferred embodiment, the perfluoropolymers of the melt-processible composition of the invention will have fewer than 70, in particular fewer than 5, thermally unstable end groups per  
25  $10^6$  carbon atoms. Thermally unstable end groups include COOH, CONH<sub>2</sub> and COF groups. These can be readily converted into more stable end groups through fluorination as disclosed in GB-A-1 210 794, EP-A-150 953 or EP-A-222 945 or by a stabilization process in the presence of water vapor as disclosed in DE-A-26 13 795 or DE-A-26 13 642.

30 The fluoropolymers constituting the melt-processible composition of the invention may be prepared by any of the known polymerization methods including aqueous or nonaqueous polymerization.

WO 02/04560

PCT/US01/20620

- The melt processible compositions may be prepared by mixing the melt processible perfluoropolymer and the high molecular weight, higher melting perfluoropolymer. In particular, the composition can be prepared by mixing the dispersions of the respective perfluoropolymers or alternatively, the composition can be prepared through seed
- 5 polymerization or core-shell polymerization. For example, in a seed polymerization, the higher melting, high molecular weight perfluoropolymer may be used as a seed in an aqueous emulsion polymerization for making the melt processible perfluoropolymer. As a result of such a seed polymerization, a melt-processible composition according to the invention can be directly obtained. Similarly, in a core shell polymerization, the high molecular weight perfluoropolymer
- 10 may be polymerized in the first stage of the polymerization and in a subsequent stage of the polymerization, the composition of the polymerization system may be changed to produce the melt-processible perfluoropolymer. Again, a melt-processible composition according to the invention may thus be directly obtained.
- 15 The melt-processible composition is particularly suitable for producing electrical cables wherein the composition of the invention serves as an insulator. Cables with a low dissipation factor may be produced, and such cables are thus particularly suitable for high-frequency applications (e.g. 100MHz to 10GHz) as for example with plenum wire cables, coaxial cables for transmitting for example a television signal and "twisted pair" cables. To produce an electrical cable, the melt-
- 20 processible composition of the invention is typically extruded around a central conductor. To produce a coaxial cable, an outer conductive element, for example, a metallic foil, a woven or braided composite wire or a drawn aluminium, copper or other metallic tube may be provided around the insulated cable. Typically, this outer conductive element will be encased in further protective insulation. Twisted pair cables are similar to coaxial cables in that a central
- 25 conductor is surrounded by a low-loss insulation, except that a plurality, typically two, of such conductors are twisted together.

#### Analytical methods:

- 30 The content of perfluorinated comonomers (US-A-4 029 868, USA-A-4 552 925) and the number of end groups (EP-A-226 668, US-A-3 085 083) are determined by IR spectroscopy. For this, a Nicolet Magna 560 FTIR is utilized. The total number of unstable end groups is



WO 02/04560

PCT/US01/20620

calculated from the number of isolated and bonded COOH groups, CONH<sub>2</sub> groups and COF groups. The total number of these end groups is in all cases given below.

- The MFI gives the amount of a melt in grams per 10 min which is extruded from a holding cylinder through a die by the action of a piston loaded with weights. The dimensions of die, piston, holding cylinder and weights are standardized (DIN 53735, ASTM D-1238). All of the MFIs mentioned here have been measured with a die measuring 2.1 mm in diameter and 8 mm in length, using a superimposed weight of 5 kg and a temperature of 372°C.
- 10 The flexural fatigue strength ("flex life") tests were carried out using a model 956, no. 102 device from Frank, built in 1967. Strips of film having a width 15 mm, a thickness of 0.3 mm, and a length of at least 100 mm were tested. Adhesive strips were used to hold a film sample of about DIN A5 size to the drum of a film cutter, a draw-knife system was put in place, and the cutting drum was rotated to produce strips at the preset knife separation. The strips of film were clamped into the screw clamps of the flexural fatigue (Frank) device and loaded with a
- 15 suspended weight of 1529.6 g. The strips of film were flexed in the apparatus through an angle of 90° in both directions at a folding frequency of 250 double flexures per minute until fracture occurred. A counter on the device recorded the number of double flexures until fracture. The flexural fatigue strength, or flex life, of a material was the average number of double flexures until failure for three samples.
- 20

The examples below describe the invention in more detail. Percentages and ratios are based on weight unless otherwise stated.

#### 25 Comparative Example 1

- 25 L of demineralized water and 122 g of ammonium perfluorooctanoate in the form of a 30% strength solution were charged to a polymerization reactor whose total capacity was 40 L, provided with an impeller stirrer. Once the reactor had been sealed, alternating evacuation and
- 30 nitrogen-flushing were used to remove atmospheric oxygen, and the vessel was heated to 70°C. After an evacuation stage, 11.0 bar of IIFP were pumped in. The stirrer rate was set to 240 rpm.

WO 02/04560

PCT/US01/20620

TFE was then introduced until the total pressure had reached 17.0 bar. The polymerization was initiated by pumping in 35 g of ammonium peroxodisulfate (hereinafter APS), dissolved in 100 mL of demineralized water. As soon as the pressure began to fall, supplementary gaseous TFE and HFP were added with an HFP/TFE feed ratio of 0.11 to maintain the total pressure at

- 5 17.0 bar. The heat generated was dissipated by cooling the vessel wall, keeping the temperature constant at 70°C. After a total of 7.2 kg of TFE had been fed into the reactor the monomer feed was stopped, the pressure in the reactor released, and the reactor flushed several times with N<sub>2</sub>.

- 10 The resultant 31.5 kg of polymer dispersion with a solids content of 22.8% were discharged at the base of the reactor. The dispersion was transferred to a 180 L precipitation vessel and made up to 100 L with demineralized water, mixed with 200 mL of concentrated hydrochloric acid and stirred until the solid had separated from the aqueous phase. The flocculent powder precipitated was granulated with 6.9 L of petroleum spirit, and the petroleum spirit was driven off using steam. The product was then washed six times, each time with 100 L of demineralized
- 15 water, with vigorous stirring. The moist powder was dried for 12 hours in a drying cabinet under nitrogen at 200°C. This gave 7.1 kg of a copolymer which had an HFP content of 15%, a melting point of 252°C and an MFI of 24.

- 20 The product was subjected to melt granulation and then 3 kg of product were charged to a 4 L fluorination reactor. During heating to 200°C, alternating evacuation and nitrogen-flushing were used to remove atmospheric oxygen and moisture. The reactor was then filled with a F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture comprising 20% of F<sub>2</sub>. The reaction ran for 5 hours, and the F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture was renewed after each hour. During cooling from 200°C to room temperature, alternating evacuation and nitrogen-flushing was used to remove unconverted fluorine. The resultant product had only 11
- 25 remaining thermally unstable end groups per 10<sup>6</sup> carbon atoms.

#### Comparative Example 2

- 30 The procedure was similar to that of Comparative Example 1, except that 8 bar of HFP were pumped in after the evacuation and 10 g of APS were employed, and the HFP/TFE feed ratio was 0.7. The resultant product had an HFP content of 6.9%, a melting point of 301°C and an MFI of 0.01.

WO 02/04560

PCT/US01/20620

## Example 1

0.2% of the dispersion of Comparative Example 2, based on solids, were added into the dispersion of a product from Comparative Example 1, and the materials were then worked up together as described in Comparative Example 1. The resultant product had an MFI of 23 and had 7 remaining thermally unstable end groups per  $10^6$  carbon atoms.

## Example 2

After 30 h of running time, the occurrence of melt cone break-off using the product from Example 1 at very high take-off speeds and high die temperatures and screw rotation rates was reduced by a factor of 5 over that of a comparable PEP copolymer product from Comparative Example 1. This was attributable to reduced accumulation of die deposits.

Extruder: 45 mm, L/D 30:1 with mixing head

Die: 0.965 cm

Mandrel: 0.558 cm

Copper wire: 0.0515 cm

Insulation: 0.0175 cm

Table 1:

Cable extrusion with products from Example 1 and Comparative Example 1

	Example 1	Comparative Example 1
MFI (g/10 min)	23	24
Copper wire temperature (°C)	190	190
Cone length (cm)	5.1	5.1
Die temperature (°C)	404	404
Screw rotation rate (rpm)	42.5	42.5
Take-off speed (m/min)	611	611
Melt cone break-off after 30 h of running time	1	5

WO 02/04560

PCT/US01/20620

## Comparative Example 3

Polymerization and work-up took place as described in Comparative Example 1, but to produce a lower MFI only 12 g of APS were used. The resultant product had an MFI of 6.9, a melting point of 256°C, HFP content of 14% and 4 thermally unstable end groups per 10<sup>6</sup> carbon atoms.

## Comparative Example 4

Polymerization and work-up took place as described in Comparative Example 1, but to produce a lower MFI only 12 g of APS were used, and the initial charge of HFP was reduced to 10.5 bar, and perfluoro n-propyl vinyl ether (PPVE) was also fed at a PPVE/HFP feed ratio of 0.01. The resultant product had an MFI of 7.4, a melting point of 254°C, HFP content of 13.1%, PPVE content of 0.9% and 7 thermally unstable end groups per 10<sup>6</sup> carbon atoms.

## Example 3

A dispersion product from Comparative Example 3 was mixed with 0.2% (based on solids) of the dispersion product from Comparative Example 2 with its MFI of 0.01, and the materials were worked up together, as described in Comparative Example 1. The resultant product had an MFI of 6.8 and 5 remaining thermally unstable end groups per 10<sup>6</sup> carbon atoms.

The products from Comparative Examples 3 and 4 were compared for flexural fatigue strength with the product from Example 3. The product from Example 3 showed an improvement by a factor of 4 in flexural fatigue behavior over a standard FEP copolymer of Comparative Example 3, and had also been improved over the PPVE-modified FEP material from Comparative Example 4.

Table 2

Comparison of flexural fatigue strengths

	Cycles prior to fracture
Example 3	46000
Comparative Example 3	11000
Comparative Example 4	3000

WO 02/04560

PCT/US01/20620

## Claims

1. A melt-processable perfluorinated polymer composition comprising
  - a) a melt-processable perfluoropolymer comprising
    - (i) from 80 to 98% by weight of repeating units derived from tetrafluoroethylene,
    - (ii) from 2 to 20% by weight of repeating units derived from hexafluoropropylene,
    - and
    - (iii) from 0 to 5% by weight of repeating units derived from further comonomers other than tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene,
  - and wherein the proportion by weight of the repeating units derived from hexafluoropropylene units is greater than that of the repeating units of said further comonomers, and
  - b) from 0.01 to 5% by weight, based on perfluoropolymer a), of a high-molecular-weight perfluorinated polymer with a melting point at least 20°C above that of the fluoropolymer a).
2. A melt-processable composition as claimed in claim 1, wherein the melting point of the perfluorinated polymer b) is at least 30°C, preferably more than 40°C, above the melting point of the perfluoropolymer a).
3. A melt-processable composition as claimed in claim 1 or 2, wherein the perfluorinated polymer b) has a melting point above 270°C, preferably above 290°C.
4. A melt-processable composition as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein the perfluorinated polymer b) has an MFI (372/5) < 0.5.
5. A melt-processable composition as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the perfluoropolymers a) and b) have fewer than 70 thermally unstable end groups per 10<sup>6</sup> carbon atoms.
6. A melt-processable composition as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the proportion of hexafluoropropylene in the perfluoropolymer a) is from 7 to 16% by weight.

WO 02/04560

PCT/US01/20620

7. A process for preparing a melt-processable composition as claimed in one or more of claims 1 to 6, which comprises forming a mixture of said perfluorinated polymer b) with said perfluoropolymer a) in such proportion that said perfluorinated polymer b) is contained in said mixture in an amount of 0.01 to 5% by weight, based on perfluoropolymer a).
8. The process as claimed in claim 7, wherein said mixture is formed by mixing a dispersion of said perfluorinated polymer b) with a dispersion of said perfluoropolymer a), by seed polymerization or by core-shell polymerization.
9. A process for producing an electrical cable, which comprises extruding, around a wire, a melt-processible composition as claimed in one or more of claims 1 to 6.
10. The use of a melt-processable composition as claimed in any of claims 1 to 6 for processing by extrusion.
11. The use of a melt-processable composition as claimed in any of claims 1 to 6 for producing insulation for electrical cables.
12. Electrical cable comprising as an insulation, the composition of any of claims 1 to 6.
13. Electrical cable according to claim 12 wherein said cable is a plenum wire cable.

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/JP 01/20620
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 COB L27/18 H01B3/44 //(COB L27/18, 27:18)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched: classification system (indicated by classification symbol) IPC 7 COB L H01B		
Documentation searched other than minimum documentation: to the extent that such documents are indicated in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 612 803 A (RAYCHEM CORP) 31 August 1994 (1994-08-31) claims; example 5	1-13
A	EP 0 362 858 A (DAIKIN IND LTD) 11 April 1990 (1990-04-11) cited in the application claims; examples	1-13
A	WO 99 41313 A (DYNEON GMBH) 19 August 1999 (1999-08-19) claims; examples	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of base C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *I* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special feature (see specification) *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 principles or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention is novel but on substantive grounds 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 in combination with one or more other such documents, such as non-patent literature, is taken into account in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search:		Date of mailing of the international search report
5 November 2001		15/11/2001
Name and mailing address of the ISA: European Patent Office, P.O. Box 2911, 8001 Zurich, Switzerland Tel. (+41-70) 640-2040, Tx. 31 663 650 01, Fax. (+41-70) 640-2040		Authorized officer: DE LOS ARCOS, E

Form PCT/IB/2001 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No.	
Information on patent family members				PCT/JP 01/20620	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0612803	A	31-08-1994	US	5317061 A	31-05-1994
			CA	2116184 A1	25-08-1994
			EP	0612803 A1	31-08-1994
EP 0362868	A	11-04-1990	JP	2102247 A	13-04-1990
			DE	68921280 D1	30-03-1995
			DE	68921280 T2	10-08-1995
			EP	0362868 A2	11-04-1990
			US	5179167 A	12-01-1993
WO 9941313	A	19-08-1999	DE	19805832 A1	19-08-1999
			AU	4481199 A	30-08-1999
			WO	9941313 A1	19-08-1999
			EP	1053284 A1	22-11-2000
			PL	342370 A1	04-06-2001

Form PCT/ISAO/2001 (patent family members) July 1999



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
C 0 8 L 27:12 ) C 0 8 L 27:12

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 コールバッハ,ラルフ  
ドイツ連邦共和国 8 4 5 4 7 エマーティング,ファディンガーシュトラッセ 2 1

(72)発明者 クルーズ,フリードリッヒ  
ドイツ連邦共和国 8 4 5 5 6 カステル,バーケンシュトラッセ 1 5

Fターム(参考) 4J002 BD151 BD152 BE042 GQ01  
4J100 AC26P AC27Q AE39R CA04 CA05 JA44  
5G309 LA06 RA09