世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C08J 3/12, C09D 5/03, C08F 214/26

A1

(11) 国際公開番号 WO99/48952

(43) 国際公開日 1999年9月30日(30.09.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01324

(22) 国際出願日 1999年3月17日(17.03.99)

(30) 優先権データ
特願平10/72670 1998年3月20日(20.03.98) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)[JP/JP]
〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
小野光史(ONO, Mitsufumi)[JP/JP]
〒210-0924 神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2
旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)
高倉輝夫(TAKAKURA, Teruo)[JP/JP]
〒221-0863 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)
(74) 代理人
弁理士 小川利春, 外(OGAWA, Toshiharu et al.)
〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地
鳥本鋼業ビル Tokyo, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **POWDER OF ETHYLENE/ TETRA FLUORO ETHYLENE COPOLYMER AND METHOD OF DEPOSITING THE SAME**

(54)発明の名称 エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末及びその成形方法

(57) **Abstract**

A method which comprises adhering to a substrate surface an ETFE powder having a viscosity ψ of $1X10^4$ Pa.sec or lower, a retarded elasticity ε of $5X10^{-4}$ Pa^{-1} or lower, an average particle diameter of 5 to 1,000 μ, and an apparent specific gravity of 0.5 g/cc or higher, heating the adherent powder to melt it, and cooling the melt to solidify it to thereby form a coating film.

(57)要約

粘性項ψが1×10^{4}Pa・sec以下、遅延弾性項εが$5\times10^{-4}Pa^{-1}$以下、平均粒径が5～1000μm、見かけ比重が0．5g／cc以上であるETFE粉末を基体表面に付着、加熱溶融、冷却固化させ、塗膜を形成する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明細書

エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末及びその成形方法

技術分野

本発明はエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体（以下、ＥＴＦＥともいう）粉末の成形方法に関し、詳しくは表面平滑性に優れた塗膜が得られるＥＴＦＥ粉末の成形方法とそのためのＥＴＦＥ粉末に関する。

背景技術

ＥＴＦＥは耐熱性、耐薬品性に優れることから、耐食ライニングや耐食容器等に好適な材料として広く使用されている。耐食ライニングの加工法として、ＥＴＦＥを粉末化して静電粉体塗装、流動浸漬塗装、回転成形等の公知の方法に供し、種々の基体に被覆成形させる方法がある。また、耐食容器の加工法として、ＥＴＦＥを粉末化して金型に供し、回転成形等の成形法により任意の形状のボトル成形品を得る方法がある。

しかし、粉末の成形方法においては樹脂の溶融、固化の際に外的なせん断応力が加わらないために、塗膜表面の平滑性を高めることが困難である場合がある。

発明の開示

本発明は、得られる塗膜の表面平滑性が著しく改善される新規なＥＴＦＥ粉末の成形方法の提供を目的とする。

本発明は、エチレン、テトラフルオロエチレン及びこれらと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーのＥＴＦＥであって、式（１）で表される粘弾性特性を有し、式（１）における粘性項ψが１×１０^{4} Ｐａ・ｓｅｃ以下であり、かつ式（１）におけるε_iの和として式（２）で表される遅延弾性項εが５×１０$^{-4}$Ｐａ$^{-1}$以下である前記共重合体からなり、平均粒径が５～１０００μｍ、見かけ比重が０．５ｇ／ｃｃ以上であるＥＴＦＥ粉末を提供する。

$$J(t) = t/\psi + \sum_{i=1}^{6} [\varepsilon_i (1 - \exp(-t/\tau_i))] \quad (1)$$

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{6} \varepsilon_i \qquad (2)$$

ただし、式（１）及び式（２）中、Ｊ（ｔ）は一定応力下における単位応力当たりの歪み量、ψは粘性項、ｔは時間、εは遅延弾性項、ｉは１～６の整数、τ_iは定数（τ_1＝０．１３５ｓｅｃ、τ_2＝０．３６８ｓｅｃ、τ_3＝１．０００ｓｅｃ、τ_4＝２．７１８ｓｅｃ、τ_5＝７．３８９ｓｅｃ、τ_6＝２０．０８６ｓｅｃ）である。

また、上記のＥＴＦＥ粉末を基体表面に付着、加熱溶融、冷却固化させて、塗膜を形成させることを特徴とするＥＴＦＥ粉末の成形方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明に使用するＥＴＦＥは、テトラフルオロエチレン（以下、ＴＦＥという）とエチレン及びこれらと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーを共重合して得られるものであり、ＴＦＥに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位の含有モル比が９０～５０／１０～５０であることが望ましい。ＴＦＥに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位の含有モル比が５０／５０より低いと分解温度が低下して成形性が損なわれる傾向がある。一方、この含有モル比が９０／１０より高いとＥＴＦＥ中に副生したポリテトラフルオロエチレンが存在し、成形した塗膜はフィッシュアイを形成しやすく、また、本発明の意図する高い表面平滑性を損ないやすい。

本発明で用いられる含フッ素ビニルモノマーは、ＴＦＥ及びエチレンと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーであり、以下のものなどが例示される。含フッ素ビニルモノマーを、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

$CF_2=CFCl$、$CF_2=CH_2$などのポリ（又はモノ）フルオロエチレン類。

$CF_2=CFCF_3$、$CF_2=CHCF_3$などのポリ（又はモノ）フルオロプロピレン類。

$CH_2=CH(CF_2)_2F$、$CH_2=CH(CF_2)_4F$などの（ポリ（又

はモノ）フルオロアルキル）エチレン類。

$CH_2=CF(CF_2)_4F$、$CH_2=CF(CF_2)_3H$などのポリ（又はモノ）フルオロアルキル基の炭素数が２～１０のポリ（又はモノ）フルオロアルキルフルオロエチレン類。

$CF_2=CFO(CF_2CFXO)_mRf$（式中Ｒｆは炭素数１～６のパーフルオロアルキル基、Ｘはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、ｍは０～５の整数を示す。）などのパーフルオロビニルエーテル類。

$CF_2=CFO(CF_2)_3COOCH_3$や$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$などのカルボン酸基やスルホン酸基などを有するビニルエーテル類。

含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の含有割合は、ＴＦＥに基づく重合単位及びエチレンに基づく重合単位の合計量１００モルに対し、通常１～１０モルであり、好ましくは２～７モルである。

本発明におけるＥＴＦＥは、前記式（１）及び前記式（２）で定義される粘性項ψが1×10^4 Ｐａ・ｓｅｃ以下、遅延弾性項εが$5\times10^{-4}Pa^{-1}$以下であることが重要である。

上記式は、重合体を融点以上に加熱した溶融状態で微小な応力をかけたときの歪みと時間の関係を示すものである。溶融液がニュートン流体の場合には時間とともに直線的に歪みが増大する。すなわち、式（２）中の$\varepsilon=0$の流体と考えられる。これに対し、ＥＴＦＥは直鎖状分子の集合体であり、溶融液は分子が絡み合うことにより理想的なニュートン流体挙動をとらず、微小な応力に対して粘性的な挙動と弾性的な挙動を同時に示し、歪み－時間曲線は非直線的となる。すなわち、式（２）中の$\varepsilon>0$の流体と考えられる。かかるＥＴＦＥを溶融し、静的な状態で放置した場合に、溶融液自身の自重と分子相互の自由な移動により溶融液表面が平滑な面になる一方で、直鎖状分子が絡み合うために弾性的な挙動を示し、表面が完全に平滑になることを妨げる。

本発明におけるＥＴＦＥは、粘性項ψが1×10^4 Ｐａ・ｓｅｃ以下であり、好ましくは５００～７０００Ｐａ・ｓｅｃである。粘性項ψを1×10^4 Ｐａ・

ｓｅｃ以下にすることにより、分子相互の自由な移動を促すことができる。粘性項ψが１×１０⁴ Ｐａ・ｓｅｃ より大きいと、分子の自由な運動が抑制され、平滑な面を得るためには大きな応力と時間を要し、平滑な面を得ることが困難となる。

また、本発明に使用するＥＴＦＥは、遅延弾性項εが５×１０⁻⁴Ｐａ⁻¹以下であり、好ましくは１×１０⁻⁵～１×１０⁻⁴Ｐａ⁻¹である。遅延弾性項εを５×１０⁻⁴Ｐａ⁻¹以下にすることにより弾性的な抵抗を小さくできる。遅延弾性項εが５×１０⁻⁴Ｐａ⁻¹より大きいと分子相互のからみ効果が大きく、より弾性的な挙動を示し、平滑な面を得ることが困難となる。

粘性項ψが１×１０⁴ Ｐａ・ｓｅｃ以下のＥＴＦＥは、分子量を制御することにより得られる。分子量が大きすぎるとＥＴＦＥ分子相互のすべりが抑制されるため、粘度が大きくなり、粘性項ψの値を満足しない。ＥＴＦＥの分子量の制御は、具体的には、重合における温度、圧力、連鎖移動剤の添加などにより達成されうる。なお、ＥＴＦＥの分子量の指標としてメルトインデックス（ＭＩ）が用いられている。

また、遅延弾性項εが５×１０⁻⁴Ｐａ⁻¹以下のＥＴＦＥは、ＥＴＦＥ中の含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の含有割合が、ＴＦＥに基づく重合単位及びエチレンに基づく重合単位の合計量１００モルに対して、通常１～１０モルの範囲とすることにより得られる。

また、遅延弾性項εが５×１０⁻⁴Ｐａ⁻¹以下のＥＴＦＥは、含フッ素ビニルモノマーを重合初期に一括して仕込んで重合することにより得られる。この理由は明らかでないが、側鎖を有する含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の数が多いほど、また、ＥＴＦＥ中におけるその分布が均一であるほど、ＥＴＦＥ分子同士のからみ効果が増大するため、遅延弾性項εが大きくなると推測される。

したがって、含フッ素ビニルモノマーを重合初期に一括して仕込んで重合することにより、重合初期に生成するＥＴＦＥ中の含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の割合が大きく、重合終期に近づくほど、含フッ素ビニルモノマーに基づく重合単位の割合の小さいＥＴＦＥが生成するものと考えられる。このように

含フッ素ビニルモノマーの重合単位の分布を不均一にすることにより、好適な遅延弾性項εを有するＥＴＦＥが得られる。

本発明のＥＴＦＥ粉末は、平均粒径が５～１０００μｍ、好ましくは１０～７００μｍであり、見かけ比重が０．５ｇ／ｃｃ以上、好ましくは０．６～１．０ｇ／ｃｃの粉末である。

平均粒径が５μｍより小さいと、粉末粒子は静電気の作用により、空気を内包した凝集物を形成しやすくなる。これを溶融、固化すると空気を巻き込んだ塗膜になり、外観ならびに本発明の目的である表面平滑性を損なう。平均粒径が１０００μｍより大きいと、溶融、固化したときにブツの原因となりうるため、本発明の目的である表面平滑性を損なう。また、見かけ比重が０．５ｇ／ｃｃより小さいと、粉末粒子に内在する空気が多いために、溶融、固化すると空気を巻き込んだ塗膜になり、外観ならびに本発明の目的である表面平滑性を損なう。

ＥＴＦＥの粉末化方法としては、公知の種々の粉末化方法を採用できる。例えば、ＥＴＦＥをピンミル、インペラーミル等の機械式粉砕機に供して衝撃、せん断力等の作用により粉末化する方法、ＥＴＦＥを溶媒に分散させた液を融点以上の雰囲気中に噴霧して粉末化する方法、ＥＴＦＥをヘンシェルミキサ、ハイスピードミキサ、メカノフュージョン等の造粒機に供して造粒することにより粉末化する方法等が挙げられる。

本発明のＥＴＦＥ粉末は、低いせん断応力下における溶融流れ性が高い特徴を有し、粉末成形のような静的な条件で溶融固化したときでもきわめて高い表面平滑性を実現する。

本発明のＥＴＦＥ粉末の成形方法においては、ＥＴＦＥ粉末を基体表面に付着、加熱溶融、冷却固化させて、塗膜を形成させる。

ＥＴＦＥ粉末を基体表面に付着させる具体的な方法としては、静電粉体塗装機により粉末を静電的な作用により基体表面に付着させる方法、流動浸漬槽に粉末を供して、加熱した基体表面に粉末を溶融付着させる方法、中空の基体に粉末を投入し、これを回転成形機に供して回転させることにより基体表面に粉末を付着させる方法などが例示される。

基体表面へ付着されたＥＴＦＥ粉末の加熱溶融は、公知の種々の加熱手段により行いうる。例えば、電気炉の中での加熱、ガスバーナ炉の中での加熱、直火での加熱、連続式の電気炉などが挙げられる。加熱溶融温度は、ＥＴＦＥ粉末が溶融する温度であればよく、通常２５０～３５０℃で行われる。

また、加熱溶融されたＥＴＦＥ粉末は、冷却固化されるが、冷却固化は加熱溶融されたＥＴＦＥ粉末が固化する温度であればよく、通常は融点以下、具体的には室温～２００℃程度で行われる。

ＥＴＦＥ粉末により形成された塗膜の膜厚は、通常３０μｍ以上であればよく、好ましくは５０～５０００μｍである。

本発明により形成される塗膜は、単一層でもよく、多層でもよい。

塗膜を多層にする方法は、例えば、基体表面に、あらかじめ本発明に使用するＥＴＦＥ粉末により形成された塗膜層又は他のＥＴＦＥにより形成された層の１層以上、又は、両者の層の各々１種以上の複合多層を被覆しておき、その上に本発明のＥＴＦＥ粉末を付着、加熱溶融、冷却固化させて、塗膜を形成させる方法が挙げられる。本発明のＥＴＦＥ粉末は他のＥＴＦＥとも溶融状態で良好な相溶性を有しており、剥れにくい多層塗膜を形成できる。

他のＥＴＦＥ層は、他のＥＴＦＥの粉末を基体表面に付着、加熱溶融、冷却固化させて、形成した塗膜であってもよく、他のＥＴＦＥを含む塗料により基体表面に形成した塗膜であってもよく、さらに他のＥＴＦＥのシートやフィルム等の成形物を基体表面に積層したものであってもよい。

他のＥＴＦＥは、本発明で用いるＥＴＦＥ以外のＥＴＦＥであり、具体的には、エチレンとＴＦＥとの共重合体、エチレンとＴＦＥ及びこれらと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーとの共重合体であって、式（１）における粘性項ψが１×１０^{4} Ｐａ・ｓｅｃを超えるもの、式（２）の遅延弾性項εが５×１０$^{-4}$Ｐａ$^{-1}$を超えるもの、平均粒径が５μｍ未満又は１０００μｍ超のもの、又は、見かけ比重が０．５ｇ／ｃｃ未満のもの等が挙げられる。共重合可能な含フッ素ビニルモノマーは、前記したものと同様なものが挙げられる。

本発明により形成される塗膜は、表面粗さＲ$_{a}$で測定される表面平滑度を０．

１μｍ以下にすることができる。

本発明に使用できる基体は、特に制限なく、例えば、金属、コンクリート、セラミックなどの無機材料、耐熱性プラスチックなどの有機材料などの種々の材質のものが挙げられる。

以下に、実施例（例１～４）及び比較例（例５、６）を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されない。なお、以下の例中において、ＥＴＦＥ、その粉末及び塗膜の物性、特性は次の方法によって測定した。

（１）溶融粘弾性：回転式レオメータ（ＢＯＨＬＩＮ社製、ＣＳ　レオメータ）を用い、プレート径２５ｍｍ、プレート間隙１ｍｍ、温度３００℃、荷重５００Ｐａにて歪みを測定し、式（１）のカーブフィッティングにより粘性項ψ及び遅延弾性項εを求めた。

（２）メルトインデックス（ＭＩ）：メルトインデクサ（宝工業社製）を用い、ＡＳＴＭ　Ｄ３１５９に従い、２９７℃、５ｋｇ荷重にて測定した。

（３）平均粒径：レーザー回折式の粒度分布測定器（シンパテック社製、ＨＥＬＯＳ＆ＲＯＤＯＳ）により、乾式法にて測定した。

（４）見かけ比重：ＪＩＳ　Ｋ　６８９１に従い測定した。

（５）膜厚：磁性体の基体は電磁式膜厚計を用い、非磁性体の基体は渦電流式膜厚計を用いて測定した。

（６）表面粗さ：接触式表面粗さ計にて測定した。

[例１]

内容積１０リットルのステンレス製オートクレーブを真空にし、水３３６０ｇ、$C_6F_{13}H$の５０５６ｇ、連鎖移動剤$CC1F_2CF_2CHC1F$（以下、ＨＣＦＣ２２５ｃｂとする。）５４３ｇ、（パーフルオロブチル）エチレン（以下、ＰＦＢＥという）８０ｇ、ＴＦＥ７４３ｇ、エチレン２６ｇを仕込み、４００ｒｐｍで撹拌し、６５℃に昇温した。重合開始剤（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソブチレートの５０重量％ＨＣＦＣ２２５ｃｂ溶液）を５０ｃｃ添加して重合を開始させた。圧力を１４．１ｋｇ／ｃｍ^2 Ｇに一定となるようにＴＦＥ／エチレンの混合ガス（６０／４０（モル比））を添加した。８時間後に冷却、未反応

モノマーをパージ、溶媒を蒸発させて、白色ＥＴＦＥ８１７ｇを得た。

該ＥＴＦＥは、ＭＩが２１．９、粘性項ψが４２８５Ｐａ・ｓｅｃ、遅延弾性項εが８．３８×１０$^{-5}$Ｐａ$^{-1}$であった。また、ＮＭＲにて分析した結果、該ＥＴＦＥのＴＦＥに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位／ＰＦＢＥに基づく重合単位は、６８／３２／３．３（モル比）であった。

さらに、該ＥＴＦＥをインパクトミルＬＳ－１（ダルトン社製）にて粉砕し、平均粒径３５μｍ、見かけ比重０．６１ｇ／ｃｃの粉末を得た。

このＥＴＦＥ粉末を静電塗装機（小野田製ＧＸ３３００Ｓ）に供し、１５０×１５０×２ｍｍｔのアルミニウム板に塗装し、電気炉にて２８０℃で２０分間加熱し、溶融させた。その後、室温に冷却し固化させた。得られた塗膜の膜厚は、約６３μｍであった。また、塗膜の表面粗さR_aは０．０５４μｍであった。

［例２］

例１において、初期仕込みのＨＣＦＣ２２５ｃｂを４３５ｇとした以外は同様の操作を繰り返し、白色ＥＴＦＥ９２０ｇを得た。該ＥＴＦＥは、ＭＩが１３．７、粘性項ψが６４６４Ｐａ・ｓｅｃ、遅延弾性項εが９．８２×１０$^{-5}$Ｐａ$^{-1}$であった。また、ＮＭＲにて分析した結果、該ＥＴＦＥのＴＦＥに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位／ＰＦＢＥに基づく重合単位は７１／２９／２．８（モル比）であった。

さらに、該ＥＴＦＥをインパクトミルＬＳ－１（ダルトン社製）にて粉砕し、平均粒径１６８μｍ、見かけ比重０．７３ｇ／ｃｃの粉末を得た。

この粉末を供した流動浸漬槽（サメス社製）に、あらかじめ３５０℃に加熱した５０×１００×３ｍｍｔの鋼材ＳＳ４００の平板を浸漬した後、その平板をさらに電気炉にて３００℃で２０分間加熱した。塗膜の膜厚は約５１３μｍであった。塗膜の表面粗さR_aは０．０８４μｍであった。

［例３］

例１において、初期仕込みのＨＣＦＣ２２５ｃｂを７１２ｇとした以外は同様の操作を繰り返し、７時間で白色ＥＴＦＥ８２０ｇを得た。該ＥＴＦＥは、ＭＩが３４．５、粘性項ψが２７９７Ｐａ・ｓｅｃ、遅延弾性項εが５．３５×１０

$^{-5}$Ｐａ$^{-1}$であった。また、ＮＭＲにて分析した結果、該ＥＴＦＥのＴＦＥに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位／ＰＦＢＥに基づく重合単位は６４／３６／３．８（モル比）であった。

さらに、該ＥＴＦＥをパワーミルＰ－３型（ダルトン社製）にて粉砕し、平均粒径５４３μｍ、見かけ比重０．８１ｇ／ｃｃの粉末を得た。

この粉末を５０Ａ、長さ１００ｍｍのフランジ付き炭素鋼管のＳＧＰ配管に投入し、両フランジを専用カバーで密閉した。これを回転成形機に設置し、２軸で回転させながら３００℃で１．５時間加熱し、溶融させた。次いで、室温に冷却し固化させた後、成形機より配管を取り外した。配管内面には該ＥＴＦＥがライニングされ、塗膜の厚さは約２．１ｍｍであった。塗膜の表面粗さＲａは０．０６７μｍであった。

［例４］

例３で得られたＥＴＦＥ粉末を、あらかじめ表面がＥＴＦＥ（アフロンＣＯＰ・ＺＬ５２２、旭硝子製）でライニングされ、塗膜の厚さは約２．１ｍｍ、塗膜の表面粗さＲａは０．７６４μｍである５０Ａ、長さ１００ｍｍのフランジ付き炭素鋼管のＳＧＰ配管に投入し、両フランジを専用カバーで密閉した。これを回転成形機に設置し、２軸で回転させながら３００℃で１．５時間加熱し、溶融させた。次いで、室温に冷却し固化させた後、成形機より配管を取り外した。配管内面には該ＥＴＦＥがライニングされ、塗膜の厚さは約３．８ｍｍであった。塗膜の表面粗さＲａは０．０３５μｍであった。

［例５］

例１において、ＰＦＢＥを初期に一括して仕込まず、ＰＦＢＥの初期仕込みを５３ｇとし、その後ＴＦＥ／エチレン／ＰＦＢＥの混合ガス（６０／４０／３（モル比））を添加した以外は同様の操作を繰り返し、白色ＥＴＦＥ７９６ｇを得た。該ＥＴＦＥは、ＭＩが１９．８、粘性項ψが６８５１Ｐａ・ｓｅｃ、遅延弾性項εが６．３２×１０$^{-4}$Ｐａ$^{-1}$であった。また、ＮＭＲにて分析した結果、該ＥＴＦＥのＴＦＥに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位／ＰＦＢＥに基づく重合単位は６４／３６／３．９（モル比）であった。

さらに、該ＥＴＦＥをインパクトミルＬＳ－１（ダルトン社製）にて粉砕し、平均粒径２８μｍ、見かけ比重０．５７ｇ／ｃｃの粉末を得た。

この粉末を静電塗装機（小野田製ＧＸ３３００Ｓ）に供し、１５０×１５０×２ｍｍｔのアルミ板に塗装し、電気炉にて２８０℃で２０分間加熱し、溶融させた。次いで、室温に冷却し固化させた。塗膜の膜厚は約５１μｍであった。表面粗さR_aは０．１９４μｍであった。

［例６］

例１において、初期仕込みのＨＣＦＣ２２５ｃｂを２００ｇとした以外は同様の操作を繰り返し、８時間で白色ＥＴＦＥ８２０ｇを得た。該ＥＴＦＥは、ＭＩが６．７４、粘性項ψが１１０９６Ｐａ・ｓｅｃ、遅延弾性項εが１．４１×$10^{-5}Pa^{-1}$であった。また、ＮＭＲにて分析した結果、該ＥＴＦＥのＴＦＥに基づく重合単位／エチレンに基づく重合単位／ＰＦＢＥに基づく重合単位は６７／３３／２．５（モル比）であった。

さらに、該ＥＴＦＥをパワーミルＰ－３型（ダルトン社製）にて粉砕し、平均粒径６４３μｍ、見かけ比重０．８２ｇ／ｃｃの粉末を得た。

この粉末を５０Ａ、長さ１００ｍｍのフランジ付きＳＧＰ配管に投入し、両フランジを専用カバーで密閉した。これを回転成形機に設置し、２軸で回転させながら３００℃で１．５時間加熱し、溶融させた。次いで、室温に冷却し固化させた後、成形機より配管を取り外した。配管内面には該ＥＴＦＥがライニングされ、塗膜の厚さは約２．６ｍｍであった。表面粗さR_aは０．６７８μｍであった。

本発明のＥＴＦＥ粉末の成形方法によれば、得られる塗膜の表面平滑性を大きく改善できる。

産業上の利用可能性

本発明のＥＴＦＥ粉末は、低いせん断応力下において溶融流れ性が高く、粉体成形により表面が平滑な塗膜が得られる。金属、コンクリートなどの無機材料、耐熱樹脂などの有機材料の耐食ライニング材や耐食容器材として広く使用できる。

請求の範囲

1．エチレン、テトラフルオロエチレン及びこれらと共重合可能な含フッ素ビニルモノマーのエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体であって、式（1）で表される粘弾性特性を有し、式（1）における粘性項ψが1×10^{4} Pa・sec以下であり、かつ式（1）におけるε_iの和として式（2）で表される遅延弾性項εが$5\times10^{-4}Pa^{-1}$以下である前記共重合体からなり、平均粒径が5～1000μm、見かけ比重が0．5g／cc以上であるエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末。

$$J(t)=t/\psi+\sum_{i=1}^{6}[\varepsilon_i(1-\exp(-t/\tau_i))] \quad (1)$$

$$\varepsilon=\sum_{i=1}^{6}\varepsilon_i \quad (2)$$

ただし、式（1）及び式（2）中、J（t）は一定応力下における単位応力当たりの歪み量、ψは粘性項、tは時間、εは遅延弾性項、iは1～6の整数、τ_iは定数（τ_1＝0．135sec、τ_2＝0．368sec、τ_3＝1．000sec、τ_4＝2．718sec、τ_5＝7．389sec、τ_6＝20．086sec）である。

2．請求項1記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末を基体表面に付着、加熱溶融、冷却固化させて、塗膜を形成させることを特徴とするエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末の成形方法。

3．基体表面が、あらかじめエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体層で被覆されている請求項2記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末の成形方法。

4．エチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末が、エチレン、テトラフルオロエチレン及び（ポリフルオロアルキル）エチレンを共重合して得られる共

重合体からなる請求項１、２または３に記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末。

５．式（１）における粘性項ψが５００～７０００Ｐａ・ｓｅｃであり、かつ式（１）におけるε_iの和として式（２）で表される遅延弾性項εが1×10^{-5}～$1\times10^{-4}Pa^{-1}$である前記共重合体からなる請求項１～４のいずれかに記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末。

６．平均粒径が１０～７００μｍ、見かけ比重が０．６～１．０ｇ／ｃｃである請求項１～４のいずれかに記載のエチレン／テトラフルオロエチレン系共重合体粉末。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C08J3/12, C09D5/03, C08F214/26

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)
Int.Cl[6] C08J3/12-3/16, C09D5/03, C08F214/18-214/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 49-112977, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 October, 1974 (28. 10. 74), Claims ; page 3, upper left column, lines 3 to 14 (Family: none)	1-6
X	JP, 1-139657, A (Daikin Industries,Ltd.), 1 June, 1989 (01. 06. 89), Claims ; page 2, upper right column, line 16 to lower right column, line 5 & EP, 318027, B & DE, 3850556, T2 & US, 5422145, A	1-6
X	JP, 50-156542, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 December, 1975 (17. 12. 75), Claims ; page 3, upper right column, lines 2 to 10 (Family: none)	1, 4-6
A	JP, 51-116849, A (Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 14 October, 1976 (14. 10. 76), Claims (Family: none)	1-6

☒ 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 document 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
13 April, 1999 (13. 04. 99)	27 April, 1999 (27. 04. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01324

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 51-127137, A (Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 5 November, 1976 (05. 11. 76), Claims (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０１３２４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl[6]　Ｃ０８Ｊ３／１２，Ｃ０９Ｄ５／０３，Ｃ０８Ｆ２１４／２６

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl[6]　Ｃ０８Ｊ３／１２－３／１６，Ｃ０９Ｄ５／０３，Ｃ０８Ｆ２１４／１８－２１４／２６

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－１９９９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－１９９９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－１９９９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	ＪＰ，４９－１１２９７７，Ａ（旭硝子株式会社）２８．１０月．１９７４（２８．１０．７４） 特許請求の範囲及び第３頁左上欄第３－１４行（ファミリーなし）	１－６
X	ＪＰ，１－１３９６５７，Ａ（ダイキン工業株式会社）０１．６月．１９８９（０１．０６．８９） 特許請求の範囲及び第２頁右上欄第１６行－右下欄第５行＆ＥＰ，３１８０２７，Ｂ＆ＤＥ，３８５０５５６，Ｔ２＆ＵＳ，５４２２１４５，Ａ	１－６

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １３．０４．９９	国際調査報告の発送日 27.04.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 吉澤　英一　印　４Ｊ　９５４３ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　６８３３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０１３２４

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X	ＪＰ，５０－１５６５４２，Ａ（旭硝子株式会社）１７．１２月．１９７５（１７．１２．７５） 特許請求の範囲及び第３頁右上欄第２－１０行（ファミリーなし）	１，４－６
A	ＪＰ，５１－１１６８４９，Ａ（三井フロロケミカル株式会社）１４．１０月．１９７６（１４．１０．７６） 特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－６
A	ＪＰ，５１－１２７１３７，Ａ（三井フロロケミカル株式会社）０５．１１月．１９７６（０５．１１．７６） 特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－６