

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年5月16日(16.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/093433 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 214/26 (2006.01) H01B 3/44 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) H01B 7/02 (2006.01)
C08F 214/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041538

(22) 国際出願日: 2018年11月8日(08.11.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-217773 2017年11月10日(10.11.2017) JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 矢野 遼一 (YANO, Ryouichi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 船岡 達也 (FUNAOKA, Tatsuya); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 北原 隆宏 (KITAHARA, Takahiro); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 関口 岳史 (SEKIGUCHI, Takashi); 〒5308323 大阪府大阪

市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 内田 一暢 (UCHIDA, Kazunobu); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 高野 裕子 (TAKANO, Yuuko); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: ETHYLENE/TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER

(54) 発明の名称: エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体

(57) Abstract: Provided is an ethylene/tetrafluoroethylene copolymer which has excellent melt processability and excellent heat resistance. The present invention is an ethylene/tetrafluoroethylene copolymer which is characterized by satisfying formula (1), and which is also characterized in that the peak intensities of the vibrations associated with a -CF₂H group, a -CF₂CH₂COF group, a -COF group, a -COOH group, a dimer of a -CF₂COOH group and a monomer of a CF₂CH₂COOH group, a -COOCH₃ group, a -CONH₂ group and a -CH₂OH group as determined by Fourier transform infrared spectroscopy satisfy formula (2). (1): $75 \leq \tan\delta(60)/\tan\delta(5) \times 100 \leq 225$ (In formula (1), $\tan\delta(5)$ is the loss tangent after 5 minutes from the start of a dynamic viscoelasticity measurement at 320°C in the air; and $\tan\delta(60)$ is the loss tangent after 60 minutes from the start of a dynamic viscoelasticity measurement at 320°C in the air.) (2): $PI_A/(PI_B + PI_C + PI_D + PI_E + PI_F + PI_G + PI_H) \geq 0.60$ (In formula (2), PI_A is the peak intensity of the vibration associated with a -CF₂H group; PI_B is the peak intensity of the vibration associated with a -CF₂CH₂COF group; PI_C is the peak intensity of the vibration associated with a -COF group; PI_D is the peak intensity of the vibration associated with a -COOH group; PI_E is the peak intensity of the vibration associated with a dimer of a -CF₂COOH group and a monomer of a CF₂CH₂COOH group; PI_F is the peak intensity of the vibration associated with a -COOCH₃ group; PI_G is the peak intensity of the vibration associated with a -CONH₂ group; and PI_H is the peak intensity of the vibration associated with a -CH₂OH group.)



WO 2019/093433 A1

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：熔融加工性に優れ、かつ、耐熱性に優れるエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体を提供する。本発明は、下記式（1）を満たし、かつ、フーリエ変換赤外分光法で測定された $-CF_2H$ 基、 $-CF_2CH_2COF$ 基、 $-COF$ 基、 $-COOH$ 基、 $-CF_2COOH$ 基の二量体と CF_2CH_2COOH 基の単量体、 $-COOCH_3$ 基、 $-CONH_2$ 基及び $-CH_2OH$ 基に由来する振動のピーク強度が下記式（2）を満たすことを特徴とするエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体である。 $75 \leq \tan \delta(60) / \tan \delta(5) \times 100 \leq 225$ (1) $\tan \delta(5)$ ：空気雰囲気下の $320^\circ C$ における動的粘弾性測定において、測定開始から5分後の損失正接 $\tan \delta(60)$ ：空気雰囲気下の $320^\circ C$ における動的粘弾性測定において、測定開始から60分後の損失正接 $PI_A / (PI_B + PI_C + PI_D + PI_E + PI_F + PI_G + PI_H) \geq 0.60$ (2) PI_A ： $-CF_2H$ 基に由来する振動のピーク強度 PI_B ： $-CF_2CH_2COF$ 基に由来する振動のピーク強度 PI_C ： $-COF$ 基に由来する振動のピーク強度 PI_D ： $-COOH$ 基に由来する振動のピーク強度 PI_E ： $-CF_2COOH$ 基の二量体と CF_2CH_2COOH 基の単量体に由来する振動のピーク強度 PI_F ： $-COOCH_3$ 基に由来する振動のピーク強度 PI_G ： $-CONH_2$ 基に由来する振動のピーク強度 PI_H ： $-CH_2OH$ 基に由来する振動のピーク強度

明 細 書

発明の名称：エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体に関する。

背景技術

[0002] エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体〔E T F E〕は、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、非粘着性等に優れており、更に、フッ素樹脂の中でも成形性及び機械的強度にも優れるため、溶融成形方法により加工することによって、被覆電線、チューブ、シート、フィルム等の広範囲の成形品に利用されており、種々の検討がなされている。

[0003] 例えば、特許文献1には、耐熱性及び耐ストレスクラック性に優れた成形体を、生産性よく製造することを目的として、特定の単量体組成比を有するE T F Eと、特定量の酸化銅とを含有する含フッ素共重合体組成物が記載されている。

特許文献2には、耐熱性に優れ、かつ高温での耐ひび割れ性を改良することを目的として、エチレンから誘導された繰り返し単位、テトラフルオロエチレンから誘導された繰り返し単位及び特定のフルオロビニル化合物から誘導された繰り返し単位を含んで成るエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体が記載されている。

[0004] また、特許文献3には、成形時に揮発分による発泡を生じない共重合体を提供することを目的として、パーオキシジカーボネートを重合開始剤とする重合により生成したテトラフルオロエチレン系共重合体を重合後にアンモニアまたは弱酸のアンモニウム塩と接触させるテトラフルオロエチレン系共重合体の安定化方法も記載されている。

特許文献4には、エチレン、テトラフルオロエチレン、及び、下記一般式：



（式中、Rfは炭素数4以上のパーフルオロアルキル基を表す。）で表され

る含フッ素ビニルモノマーの共重合単位を含み、全単量体の合計量に対する前記含フッ素ビニルモノマーの含有率が0.8～2.5モル%であり、エチレン/テトラフルオロエチレンのモル比が33.0/67.0～44.0/56.0であり、CH指数が1.40以下であり、融点が230℃以上であり、メルトフローレートが40（g/10分）以下であることを特徴とするエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2013/015202号
特許文献2：特開昭59-197411号公報
特許文献3：特開平01-115933号公報
特許文献4：国際公開第2010/123002号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1に記載された含フッ素共重合体組成物は、酸化銅のような受酸剤の分散均一性に課題があり、得られる成形品の耐熱性、機械的強度の品質安定面で改善の余地があった。特許文献2に記載されたエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体は、高温で溶融成形しようとするとき成形機内でのゲル化及び熱分解を抑制できず、良好な成形品を得ることが困難であった。また、特許文献3に記載された方法で安定化しても、高温時に着色が発生する等の点で改善の余地があった。特許文献4に記載されたエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体は、耐熱性及び溶融加工性、機械的特性の点で改善の余地があった。
- [0007] 本発明は、上記現状に鑑み、溶融加工性に優れ、かつ、耐熱性に優れるエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体を提供することを目的とする。
また、機械的特性及び溶融加工性に優れるエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するための手段を鋭意検討した結果、損失正接が特定の条件を満たし、フーリエ変換赤外分光法で測定された特定の基の強度比が特定の条件を満たすことで、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体が極めて優れた耐熱性を示し、かつ、熔融成形性にも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、下記式（１）を満たし、かつ、フーリエ変換赤外分光法で測定された $-CF_2H$ 基、 $-CF_2CH_2COF$ 基、 $-COF$ 基、 $-COOH$ 基、 $-CF_2COOH$ 基の二量体と CF_2CH_2COOH 基の単量体、 $-COOCH_3$ 基、 $-CONH_2$ 基及び $-CH_2OH$ 基に由来する振動のピーク強度が下記式（２）を満たすことを特徴とするエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（以下、「本発明の第１のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体」とも記載する）である。

$$75 \leq \tan \delta (60) / \tan \delta (5) \times 100 \leq 225 \quad (1)$$

$\tan \delta (5)$: 空気雰囲気下の $320^\circ C$ における動的粘弾性測定において、測定開始から５分後の損失正接

$\tan \delta (60)$: 空気雰囲気下の $320^\circ C$ における動的粘弾性測定において、測定開始から６０分後の損失正接

$$P I_A / (P I_B + P I_C + P I_D + P I_E + P I_F + P I_G + P I_H) \geq 0.60 \quad (2)$$

$P I_A$: $-CF_2H$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_B$: $-CF_2CH_2COF$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_C$: $-COF$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_D$: $-COOH$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_E$: $-CF_2COOH$ 基の二量体と CF_2CH_2COOH 基の単量体に由来する振動のピーク強度

$P I_F$: $-COOCH_3$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_G$: $-CONH_2$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_H$: $-CH_2OH$ 基に由来する振動のピーク強度

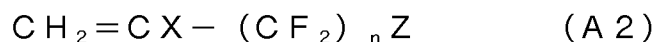
[0010] 本発明の第1のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体は、エチレンに基づく重合単位 (a)、及び、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b) を有し、エチレンに基づく重合単位 (a) とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b) とのモル%比 (a) / (b) が50~10 / 50~90であることが好ましく、モル%比 (a) / (b) が44~41 / 56~59であることがより好ましく、モル%比 (a) / (b) が43.5~41.5 / 56.5~58.5であることが更に好ましい。

また、本発明のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体は、エチレンに基づく重合単位 (a)、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b)、並びにエチレン及びテトラフルオロエチレンと共重合可能な単量体に基づく重合単位 (c) を含むことも好ましい。

上記重合単位 (c) は、下記一般式 (A1) :



(式中、Xは、水素原子又はフッ素原子を表す。Yは、フルオロアルキル基を表す。) で表される単量体に基づく重合単位であることが好ましく、一般式 (A1) で表される単量体は、下記一般式 (A2) :



(式中、X及びZは、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を表す。nは、2~8の整数である。) で表される単量体に基づく重合単位であることがより好ましい。

また、上記共重合体の全構成単位に対する上記一般式 (A1) の単量体に由来する構成単位が0.1~5.0モル%であることが好ましく、1.8~2.8モル%であることがより好ましく、1.8~2.6モル%であることが更に好ましく、2.0~2.6モル%であることが更に好ましい。

更に、本発明のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体は、 ^1H-NMR から測定して得られる共重合体の組成分析にて、下記式 (3) を満たすことが好ましい。

(エチレン単位－エチレン単位の結合数) / CF₂に挟まれたエチレン単位の
合計数 ≤ 0.060 (3)

本発明の第1のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、297℃での
メルトフローレートが0.1～60.0g／10分であることが好ましく、
4.0～45.0g／10分であることがより好ましい。

[0011] 本発明者らはまた第2の発明として、損失正接が特定の条件を満たし、限定
された特定の組成を有するエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体が、
機械的特性及び溶融成形性に優れることを見出し、本発明を完成するに至っ
た。

[0012] 本発明はまた、下記式(1)を満たし、かつエチレンに基づく重合単位(a)
)、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位(b)、並びにエチレン及び
テトラフルオロエチレンと共重合可能な単量体に基づく重合単位(c)を含
み、エチレンに基づく重合単位(a)とテトラフルオロエチレンに基づく重
合単位(b)とのモル%比(a)／(b)が44～41／56～59であり
、全構成単位に対する重合単位(c)が1.8モル%以上であることを特徴
とするエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(以下、「本発明の第2
のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体」とも記載する)でもある。

$$75 \leq \tan \delta(60) / \tan \delta(5) \times 100 \leq 225 \quad (1)$$

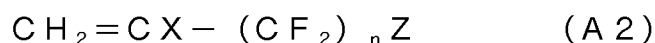
$\tan \delta(5)$: 空気雰囲気下の320℃における動的粘弾性測定において
、測定開始から5分後の損失正接

$\tan \delta(60)$: 空気雰囲気下の320℃における動的粘弾性測定におい
て、測定開始から60分後の損失正接

上記重合単位(c)は、下記一般式(A1) :



(式中、Xは、水素原子又はフッ素原子を表す。Yは、フルオロアルキル基
を表す。)で表される単量体に基づく重合単位であることが好ましく、下記
一般式(A2) :



(式中、X及びZは、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を表す。nは、2～8の整数である。)で表される単量体に基づく重合単位であることがより好ましい。

本発明の第2のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、エチレンに基づく重合単位(a)とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位(b)とのモル%比(a)/(b)が43.5～41.5/56.5～58.5であることが更に好ましい。

[0013] 本発明はまた、本発明の第1又は第2のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体を成形して得られることを特徴とする成形品でもある。本発明の成形品は、フィルム又はシートであることが好ましい。

本発明はそして、芯線と、本発明の第1及び第2のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体からなる被覆材とを有することを特徴とする電線でもある。

[0014] 以下、特に断りなく「本発明のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(E T F E)」と記載する場合、本発明の第1のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(E T F E)及び第2のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(E T F E)の両方を包含する。

発明の効果

[0015] 本発明の第1のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、上記構成を有することによって、熔融加工性に優れ、かつ、耐熱性に優れる。

本発明の第2のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、上記構成を有することによって、機械的特性及び熔融加工性に優れる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0017] 本発明の第1のエチレン／テトラフルオロエチレン(以下「T F E」とも記載する)共重合体(以下「E T F E」とも記載する)は、下記式(1)を満たす。

$$75 \leq \tan \delta (60) / \tan \delta (5) \times 100 \leq 225 \quad (1)$$

$\tan \delta (5)$: 空気雰囲気下の 320°C における動的粘弾性測定において、測定開始から5分後の損失正接

$\tan \delta (60)$: 空気雰囲気下の 320°C における動的粘弾性測定において、測定開始から60分後の損失正接

ポリマー材料は粘弾性体であり、弾性と粘性の両方の性質を合わせ持っており、粘弾性挙動を知る方法の一つとして動的粘弾性測定が知られている。動的粘弾性測定では応力と歪の振幅比と位相差が検出され、ここから貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が算出される。 G'' を G' で割った値が損失正接 $\tan \delta$ であり、損失正接 $\tan \delta$ 値が低いと弾性成分の割合が高くなり、 $\tan \delta$ 値が高いと、粘性成分の割合が高いと考えることができる。上記分析手法により、高温環境下における、ゲル化（再結合）と分解の挙動を観測することが可能となる。

$\tan \delta (60) / \tan \delta (5)$ は、空気雰囲気下の 320°C における動的粘弾性測定において、動的粘弾性測定の測定開始から5分後の損失正接に対する、60分後の損失正接の損失正接変化率を意味する。

本発明の E T F E は、式 (1) を満たすことによって、高温環境下におけるゲル化及び熱分解が抑制され優れた熔融加工性、耐熱性を実現できる。 $\tan \delta (60) / \tan \delta (5)$ が 75 未満であると弾性に占める割合が大きくなることから、例えば成形機内でゲル化しやすく高温成形において異物を発生させたり、例えば電線成形の際にコーンブレイク（被覆切れ）が起きやすくなるといった問題がある。また 225 を超えてしまうと熱分解が優先的に生じるので、ポリマーが低分子量化し、機械的物性の低下を引き起こす。上記式 (1) の範囲を満たすことによって、ゲル化（再結合）と分解を抑えることが可能となり分解による機械的特性の低下を抑えながら、熔融加工性、耐熱性に優れ、高温成形における異物の発生を抑制することができる。

[0018] 上記 $\tan \delta (5)$ 及び $\tan \delta (60)$ は、加熱炉を有する回転式レオメータを用いて、空気雰囲気下で測定温度 320°C における E T F E の熔融開始時から5分後と60分後の損失正接 $\tan \delta$ を測定したものである。回転

式レオメータの条件は、平行円盤の直径25mm、測定ギャップ1.0mm、周波数1rad/s、測定歪3%である。

上記溶融開始時は、測定温度雰囲気下の加熱炉の中にETFEを入れた時の時間である。

上記空気雰囲気とは、例えば、通常の空気（酸素濃度は約20体積%）雰囲気である。

[0019] 本発明の第1のETFEは、フーリエ変換赤外分光法で測定された $-CF_2H$ 基、 $-CF_2CH_2COF$ 基、 $-COF$ 基、 $-COOH$ 基、 $-CF_2COOH$ 基の二量体と CF_2CH_2COOH 基の単量体、 $-COOCH_3$ 基、 $-CONH_2$ 基及び $-CH_2OH$ 基に由来する振動のピーク強度が下記式(2)を満たすことが好ましい。

$$P I_A / (P I_B + P I_C + P I_D + P I_E + P I_F + P I_G + P I_H) \geq 0.60 \quad (2)$$

$P I_A$: $-CF_2H$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_B$: $-CF_2CH_2COF$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_C$: $-COF$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_D$: $-COOH$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_E$: $-CF_2COOH$ 基の二量体と CF_2CH_2COOH 基の単量体に由来する振動のピーク強度

$P I_F$: $-COOCH_3$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_G$: $-CONH_2$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_H$: $-CH_2OH$ 基に由来する振動のピーク強度

上記ピーク強度は、ETFEを300℃、3.0MPaGの条件でプレス成型した厚さ200 μ mのフィルムをフーリエ変換赤外分光光度計(FTR)にて測定できる。

各末端基に由来する振動のピークとしては、2950~3000 cm^{-1} を1.5Åに規格化したのち、下記吸収周波数のピークを採用した。

$-CF_2H$ 基 : 3010 cm^{-1}

—CF₂CH₂COF基：1846 cm⁻¹

—COF基：1884 cm⁻¹

—COOH基：1813 cm⁻¹

—CF₂COOH基の二量体と—CF₂CH₂COOH基の単量体：1760 cm⁻¹

—COOCH₃基：1795 cm⁻¹

—CONH₂基：3438 cm⁻¹

—CH₂OH基：3648 cm⁻¹

—CH₂—基：2975 cm⁻¹

上記式(2)における、 $P I_A / (P I_B + P I_C + P I_D + P I_E + P I_F + P I_G + P I_H)$ が0.60以上であることは、ETFEにおける—CF₂H基の割合が、—CF₂CH₂COF基、—COF基、—COOH基、—CF₂COOH基、—COOCH₃基、—CONH₂基及び—CH₂OH基の合計量に対して多いことを示している。

ETFEにおいて—CF₂H基を定量的に分析することは難しい。そのため、本発明では、上記式(2)を、ETFEにおける—CF₂H基の量を示す指標として用いている。

本発明のETFEは、上記式(2)を満たすことによって、優れた耐熱性を有し、高温での着色を抑制することができる。

重合時に用いる重合開始剤、又は、後述するエチレン及びTFEと共重合可能な単量体に基づく重合単位(c)を適宜選択することにより、上記の基をエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体に導入することができる。

[0020] 本発明の第1のETFEは、上記式(1)及び(2)を満たすことの相乗作用によって、成形機内でのゲル化及び熱分解が抑制され、優れた熔融加工性を実現できる。また、優れた耐熱性を有するため、高温での着色も抑制でき、耐熱性が要求される用途に好適に使用できる。

また、高温成形における異物の発生も抑制することができる。

上記式(1)及び(2)を満たすETFEは、重合開始剤の種類、連鎖移動

剤の添加方法、エチレンに基づく重合単位 (a) と T F E に基づく重合単位 (b) のモル%比、エチレン及び T F E と共重合可能な単量体に基づく重合単位 (c) の含有割合を調整することにより製造することができる。

例えば、重合開始剤として含フッ素重合開始剤を用いた場合、重合単位 (a) と重合単位 (b) のモル%比を $41 \sim 44 / 56 \sim 59$ とすること、連鎖移動剤を連続添加又は分割添加することによって、式 (1) 及び (2) の両方を満たすことができる。また、重合開始剤として、含フッ素重合開始剤を用いない場合、重合単位 (a) と重合単位 (b) のモル%比を $41 \sim 44 / 56 \sim 59$ とし、重合単位 (c) の含有割合を 1.8 モル%以上にし、かつ、連鎖移動剤を連続添加又は分割添加する重合によって、式 (1) 及び (2) の両方を満たすことができる。

[0021] 本発明の第 1 の E T F E は、耐熱性及び機械的強度のいずれもが優れることから、また、高温成形における異物の発生を抑制することができることから、エチレンに基づく重合単位 (a) と T F E に基づく重合単位 (b) とのモル%比 (a) / (b) が $50 \sim 10 / 50 \sim 90$ であることが好ましい。より耐熱性に優れることから、モル%比 (a) / (b) は、 $45 \sim 20 / 55 \sim 80$ であることがより好ましく、 $45 \sim 30 / 55 \sim 70$ であることがより好ましく、 $44 \sim 41 / 56 \sim 59$ であることが更に好ましく、 $43.5 \sim 41.5 / 56.5 \sim 58.5$ であることが特に好ましい。

[0022] 本発明の第 1 の E T F E は、重合単位 (a)、重合単位 (b)、並びに、エチレン及び T F E と共重合可能な単量体に基づく重合単位 (c) からなるものであることが好ましい。

エチレン及び T F E と共重合可能な単量体に基づく重合単位 (c) の含有割合は、重合単位 (a) 及び重合単位 (b) の合計に対して $0 \sim 10.0$ モル%であることが好ましい。

[0023] 本発明の第 2 の E T F E は、下記式 (1) を満たし、かつ、エチレンに基づく重合単位 (a)、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b)、並びにエチレン及びテトラフルオロエチレンと共重合可能な単量体に基づく重合

単位 (c) を含み、エチレンに基づく重合単位 (a) とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b) とのモル%比 (a) / (b) が 44 ~ 41 / 56 ~ 59 であり、全構成単位に対する重合単位 (c) が 1.8 モル%以上である。

$$75 \leq \tan \delta (60) / \tan \delta (5) \times 100 \leq 225 \quad (1)$$

$\tan \delta (5)$: 空気雰囲気下の 320°C における動的粘弾性測定において、測定開始から 5 分後の損失正接

$\tan \delta (60)$: 空気雰囲気下の 320°C における動的粘弾性測定において、測定開始から 60 分後の損失正接

本発明の第 2 の E T F E は、上記式 (1) を満たし、限定された特定の組成を有することによって、成形機内でのゲル化及び熱分解が抑制され、優れた溶融加工性が実現でき、更に、溶融加工性を保ちながら機械的特性を向上できる。また、高温成形における異物の発生を抑制することができる。

上記特定の組成を有する場合、上記式 (1) を満たす E T F E は、重合時に連鎖移動剤を連続添加又は分割添加することによって得ることができる。

[0024] 本発明の第 2 の E T F E は、耐熱性及び機械的強度のいずれもがより優れることから、また、高温成形における異物の発生を抑制することができることから、エチレンに基づく重合単位 (a) と T F E に基づく重合単位 (b) とのモル%比 (a) / (b) が、43.5 ~ 41.5 / 56.5 ~ 58.5 であることがより好ましい。

本発明の第 2 の E T F E において、上記重合単位 (c) の含有割合は、耐熱性をより向上させる観点から、また、成形における異物の発生をより抑制することができることから、重合単位 (a) 及び重合単位 (b) の合計に対して 1.8 モル%以上が好ましく、1.9 モル%以上がより好ましく、2.0 モル%以上が特に好ましく、2.2 モル%以上が更に好ましい。また、8.0 モル%以下が好ましく、5.0 モル%以下がより好ましく、2.8 モル%以下が更に好ましく、2.6 モル%以下が更により好ましく、2.5 モル%以下が特に好ましい。

[0025] 本発明のE T F Eは、主鎖末端に $-CF_2H$ 基を有することが好ましい。主鎖末端に $-CF_2H$ 基を有すること、並びに、式(1)及び(2)を満足することにより、極めて優れた耐熱性の共重合体となる。

本発明のE T F Eは、主鎖末端に $-CF_2H$ 基以外の末端基を有していてもよい。

[0026] 本発明のE T F Eは、エチレンに基づく重合単位(a)、及び、T F Eに基づく重合単位(b)を有する。

ここで、エチレンに基づく重合単位(a)とは、 $-CH_2CH_2-$ で表される繰り返し単位を表し、T F Eに基づく重合単位(b)とは、 $-CF_2CF_2-$ で表される繰り返し単位を表している。

[0027] 本発明のE T F Eにおいて、上記エチレン及びT F Eと共重合可能な単量体としては、末端炭素-炭素二重結合を有し、エチレン及びT F Eと共重合することができる単量体であれば特に制限されない。

ここで、エチレン及びT F Eと共重合可能な単量体に基づく重合単位(c)とは、当該単量体が共重合して重合体の構成の一部となった場合の、重合体中の当該単量体に由来する構造部分を表している。

[0028] 上記エチレン及びT F Eと共重合可能な単量体としては、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、 $CF_2=CF-OR^{f1}$ (式中、 R^{f1} は、炭素数1~8のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、 $CF_2=CF-OCH_2-R^{f2}$ (式中、 R^{f2} は、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体、一般式(A1)：



(式中、Xは、水素原子又はフッ素原子を表す。Yは、フルオロアルキル基を表す。)で表される(フルオロアルキル)エチレン等が挙げられる。

[0029] 上記エチレン及びT F Eと共重合可能な単量体としては、中でも、上記一般式(A1)で表される(フルオロアルキル)エチレンが好ましい。

すなわち、上記E T F Eは、エチレンに基づく重合単位（a）、T F Eに基づく重合単位（b）及び下記一般式（A 1）：

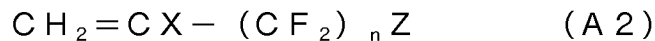


（式中、Xは、水素原子又はフッ素原子を表す。Yは、フルオロアルキル基を表す。）で表される単量体に基づく重合単位からなるものであることもまた、本発明の好適な実施形態の1つである。

なお、上記一般式（A 1）で表される単量体に基づく重合単位は、 $-\text{CH}_2-\text{CXY}-$ で表される繰り返し単位を表している。

[0030] 上記一般式（A 1）におけるYは、フルオロアルキル基を表すが、上記フルオロアルキル基は、直鎖であってもよいし、分岐鎖であってもよい。また、上記フルオロアルキル基の炭素数は、2～10であることが好ましく、2～8であることがより好ましく、2～6であることが更に好ましい。

[0031] 上記一般式（A 1）で表される単量体は、中でも、下記一般式（A 2）：



（式中、X及びZは、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を表す。nは、2～8の整数である。）で表される単量体であることが好ましい。

[0032] 上記一般式（A 2）におけるnは、2～8の整数である。nは、2～6の整数であることが好ましく、2～4の整数であることがより好ましく、3であることが更に好ましい。

[0033] 上記一般式（A 2）で表される単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等が挙げられる。

[0034] 上記一般式（A 2）で表される単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}$

(CF₂)₆H、CH₂=CH(CF₂)₆Fからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、CH₂=CF(CF₂)₃H、及び、CH₂=CH(CF₂)₄Fからなる群より選択される少なくとも1種がより好ましく、CH₂=CF(CF₂)₃Hが更に好ましい。

[0035] 本発明の第1のETFEにおいて、上記一般式(A1)又は(A2)で表される単量体に基づく重合単位の含有割合は、耐熱性をより向上させる観点から、また、高温成形における異物の発生をより抑制することができることから、重合単位(a)及び重合単位(b)の合計に対して0~10.0モル%であることが好ましく、0.1~8.0モル%であることがより好ましく、0.1~5.0モル%であることが更により好ましく、0.5~5.0モル%であることが殊更に好ましく、1.8~3.0モル%であることが特に好ましく、1.8~2.8モル%であることがより好ましく、1.8~2.6モル%であることが更に好ましく、2.0~2.6モル%であることが更により好ましい。

[0036] 本発明のETFEは、より熔融加工性及び耐熱性に優れることから、また、高温成形における異物の発生をより抑制することができることから、 $80 \leq \tan \delta(60) / \tan \delta(5) \times 100 \leq 200$ を満たすことが好ましく、 $80 \leq \tan \delta(60) / \tan \delta(5) \times 100 \leq 190$ を満たすことがより好ましく、 $90 \leq \tan \delta(60) / \tan \delta(5) \times 100 \leq 180$ を満たすことが更に好ましく、 $100 \leq \tan \delta(60) / \tan \delta(5) \times 100 \leq 160$ を満たすことが更により好ましい。

[0037] 本発明のETFEは、更に、¹H-NMRから測定して得られる共重合体の組成分析にて、下記式(3)を満たすことが好ましい。

(エチレン単位-エチレン単位の結合数) / CF₂に挟まれたエチレン単位の合計数 ≤ 0.060 (3)

上記式(3)は、ETFE中のCF₂に挟まれたエチレン単位に対する、エチレン単位同士の結合数の割合より少ないことを示している。エチレン単位同士の結合数が特定の割合より少ないことによって、高温環境下におけるゲル

化および熱分解が抑制され優れた熔融加工性、耐熱性を有するE T F Eとすることができる。

上記式(1)及び(2)を満たし、かつ、上記式(3)を満たすことによって、高温成形における異物の発生をより抑制することができる。また、耐熱性をより向上させることができる。

上記エチレン単位－エチレン単位の結合数と、 CF_2 に挟まれたエチレン単位の合計数は、 ^1H-NMR から測定して得られる。

上記式(3)は重合温度によって影響を受け、低温で重合することによって(エチレン単位－エチレン単位の結合数) $/CF_2$ に挟まれたエチレン単位の合計数値を下げる事が可能である。重合温度は $10\sim 80^\circ C$ が好ましく、 $15^\circ C\sim 50^\circ C$ がさらに好ましく、 $25^\circ C\sim 40^\circ C$ がさらに好ましい。

[0038] 本発明のE T F Eは、更に、下記式(4)を満たすことが好ましい。

$$MIT \text{ 値} \geq -28000 \times \log(MFR) + 128000 \quad (4)$$

MIT値：ASTM D-2176に準拠して測定した折り曲げ寿命(回)

MFR： $297^\circ C$ で測定したメルトフローレート

上記MIT値は、 $300^\circ C$ 、 $3.0 MPa$ の条件でプレス成形した厚さ $0.20\sim 0.23 mm$ のフィルムを、幅 $1.3 cm$ 、長さ $90 mm$ の短冊状に切り出したサンプルをMIT式耐屈曲疲労試験機(安田精機製作所製)にて、ASTM D-2176に準拠し、破断するまでに要した折り曲げ回数を測定した。

上記MFRは、ASTM D3307-01に準拠し、メルトインデクサー(東洋精機社製)を用いて、 $297^\circ C$ 、 $5 Kg$ 荷重下で内径 $2 mm$ 、長さ $8 mm$ のノズルから 10 分間あたりに流出するポリマーの質量($g/10$ 分)である。

MFRとMIT値はトレードオフの関係にあり、MFRが小さいと分子量が増加するため、MIT値もそれに伴って増加する。すなわち、熔融加工性を保ちながら機械的特性が向上するとき、同MFRでもMIT値が高くなる。

上記「 $-28000 \times \log(MFR) + 128000$ 」の値が、高ければ

高いほど同MFRでも機械的特性に優れる。

そのため、本発明のETFEは、上記式(4)を満たすことによって、より機械強度に優れたものとなり、電線やチューブ等の用途に特に好適である。上記式(4)は、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体のエチレンに基づく重合単位(a)とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位(b)のモル%比(a)/(b)が44~41/56~59であること(好ましくはモル%比(a)/(b)が43.5~41.5/56.5~58.5であること)、及び、前記共重合体の全構成単位に対する上記一般式(A2)の単量体に由来する構成単位が1.8~3.0モル%であること(好ましくは1.8~2.8モル%であること、より好ましくは1.8~2.6モル%であること、更に好ましくは2.0~2.6モル%であること)により満たすことができる。

[0039] 本発明のETFEは、更に、 $MIT \geq -28000 \times \log(MFR) + 128000$ を満たすことがより好ましく、更に、 $MIT \geq -28000 \times \log(MFR) + 129000$ を満たすことが更に好ましく、更に、 $MIT \geq -28000 \times \log(MFR) + 130000$ を満たすことが特に好ましい。

[0040] 本明細書において、各単量体単位の含有量は、 ^{19}F -NMR分析を行うことにより得られる値である。

[0041] 本発明のETFEは、融点は200℃以上が好ましい。融点が低すぎると、高温で使用した場合変形を引き起こすため耐熱性に劣る。融点は、200℃超であることがより好ましく、220℃以上が更に好ましく、230℃以上が特に好ましい。また、245℃以上であることも好ましい。融点の上限は特に限定されないが、280℃であってよい。

融点は、示差走査熱量計を用い、ASTM D-4591に準拠して昇温速度10℃/分にて熱測定を行い、得られた吸熱曲線のピークの温度である。

[0042] 本発明のETFEは、297℃でのメルトフローレート[MFR]が0.1~60.0g/10分であることが好ましく、50.0g/10分以下であ

ることがより好ましく、 $45.0\text{ g}/10$ 分以下であることがより好ましく、 $3.0\text{ g}/10$ 分以上であることがより好ましく、 $4.0\text{ g}/10$ 分以上であることが更に好ましい。

MFRは、ASTM D3307-01に準拠し、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、 297°C 、 5 Kg 荷重下で内径 2 mm 、長さ 8 mm のノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量（ $\text{g}/10$ 分）である。

[0043] 本発明のETFEは、熱分解開始温度が 370°C 以上であることが好ましい。耐熱性の観点から、 375°C 以上がより好ましく、 380°C 以上が更に好ましい。

熱分解開始温度は、示差熱・熱重量測定装置を用いて、空気雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、フルオロポリマーの質量が1質量%減少するときの温度である。

[0044] 本発明のETFEは、 300°C 、 3.0 MPa の条件でプレス成型した厚さ 1.5 mm のフィルムを 232°C で168時間加熱し、加熱前のイエローインデックス値が -40 以下で、加熱前後のイエローインデックス変化度が100以下であることが好ましい。上記変化度は、70以下であることがより好ましい。

イエローインデックスは、ASTM-D1925に準じて測定する。

上記加熱は、電気炉を用い、 232°C で168時間の条件で行う。

[0045] 本発明の第1のETFEの好適な実施形態の一つは、上記式（1）及び（2）を満たし、重合単位（a）、TFEに基づく重合単位（b）及び一般式（A2）で表される単量体に基づく重合単位からなり、重合単位（a）と重合単位（b）とのモル%比（a）/（b）が $44\sim 41/56\sim 59$ （より好ましくは、 $43.5\sim 41.5/56.5\sim 58.5$ ）であり、一般式（A2）で表される単量体に基づく重合単位の含有割合が重合単位（a）及び重合単位（b）の合計に対して $0.1\sim 8.0$ モル%（より好ましくは、 $1.8\sim 2.5$ モル%）である形態である。このような形態により、溶融加工性

及び耐熱性が極めて優れたE T F Eとなる。また、高温成形における異物の発生をより抑制することができる。上記E T F Eは、更に、上記式(3)を満たすことがより好ましい。

[0046] 本発明の第2のE T F Eの好適な実施形態の一つは、上記式(1)を満たし、重合単位(a)、T F Eに基づく重合単位(b)及び一般式(A2)で表される単量体に基づく重合単位からなり、重合単位(a)と重合単位(b)とのモル%比(a)/(b)が44~41/56~59(より好ましくは、43.5~41.5/56.5~58.5)であり、一般式(A2)で表される単量体に基づく重合単位の含有割合が重合単位(a)及び重合単位(b)の合計に対して1.8~2.8モル%である形態である。このような形態により、熔融加工性、機械的特性及び耐熱性が極めて優れたE T F Eとなる。また、成形における異物の発生をより抑制することができる。上記E T F Eは、更に、上記式(3)を満たすことがより好ましい。

[0047] 本発明のE T F Eは、例えば、重合開始剤、好ましくは含フッ素重合開始剤を用いて、エチレンとT F Eと、必要に応じてエチレン及びT F Eと共重合可能な単量体と、を重合させることにより製造することができる。

[0048] 上記重合としては、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合等を採用することができるが、特に、溶媒、重合開始剤及び連鎖移動剤を使用する水性媒体中での懸濁重合が好ましい。上記水性媒体としては水が好ましい。

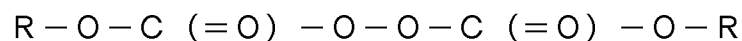
[0049] 上記懸濁重合においては、水性媒体に加えてフッ素系溶媒を使用することが好ましい。当該フッ素系溶媒としては、 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$ 等のハイドロクロロフルオロアルカン類； $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ 等のクロロフルオロアルカン類； $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等のハイドロフルオロアルカン類； $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 等のフルオロアルカン類。

$\text{C}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 等のハイドロフルオロエーテル類；パーフルオロシクロブタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等のパーフルオロアルカン類；などが挙げられ、これらの中でもパーフルオロアルカン類が好ましい。これらの含フッ素溶媒は、1種でもよく、2種以上でもよい。

上記フッ素系溶媒の使用量としては、懸濁性、経済性の観点から、水性媒体に対して10～100質量%とするのが好ましい。

[0050] 上記重合開始剤及び含フッ素重合開始剤は特に限定されず、従来公知のものを使用できる。

[0051] 上記重合開始剤としては、例えば、パーオキシカーボネート類に代表される油溶性ラジカル重合開始剤や、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩等の水溶性ラジカル重合開始剤等が挙げられる。これらのなかでも、油溶性ラジカル重合開始剤が好ましく、パーオキシジカーボネートがより好ましい。パーオキシジカーボネートとしては、例えば、一般式：



(式中、Rは、同一又は異なって、炭素数3～4のアルキル基、又は、アルコキシアルキル基を表す。)で表されるパーオキシジカーボネートが挙げられる。

上記式で表されるパーオキシジカーボネートとしては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート(IPP)、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート(NPP)、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート(SBP)、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート等が挙げられる。

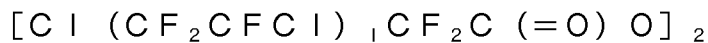
上記パーオキシジカーボネートは、メタノール、脂肪族炭化水素系溶媒、トリクロロフルオロエタンのようなフッ素系溶媒に希釈して使用することができる。

[0052] 上記含フッ素重合開始剤としては、例えば、式：



(式中、X¹は同一又は異なって、水素原子、フッ素原子、または塩素原子であり、mは2～8の整数を表す。)で示される過酸化物が好ましい。具体的には、ジパーフルオロプロピオニルパーオキサイド、ジ(ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド(DHP)、ジ(ω-クロロパーフルオロプロピオニル)パーオキサイド等が例示できる。

また、式：



で示される過酸化物、例えば、ジ(トリクロロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイドなども好ましい。

[0053] 上記重合開始剤は、重合開始時に一括して添加してもよいが、重合開始剤を重合開始から重合終了まで連続添加又は分割添加することが好ましい。

連続添加とは、重合開始から重合終了まで中断することなく連続的に添加することをいい、分割添加とは、重合開始から重合終了まで複数回に分割して逐次添加することをいう。

[0054] 重合開始剤の添加量は、得られるE T F Eの目的に応じて適宜決定すればよいが、例えば、添加量の合計が、得られる重合体100質量部に対して0.01～20質量部であることが好ましく、0.01～10質量部であることがより好ましく、0.02～8質量部であることが更に好ましい。

[0055] 上記重合では、連鎖移動剤を用いることが好ましい。連鎖移動剤としては、従来公知の連鎖移動剤を使用することができるが、例えば、エタン、イソペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族類；アセトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；メチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素などが好ましい。すなわち、上記連鎖移動剤は、炭化水素類、芳香族類、ケトン類、アルコール類、メルカプタン類及びハロゲン化炭化水素からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。連鎖移動剤は、上記の中の1種類で用いてもよく、複

数個を組み合わせて使用しても良い。

[0056] 上記重合では、連鎖移動剤を重合開始時に一括して添加しても良いが、連鎖移動剤を重合開始から重合終了まで連続添加又は分割添加することが好ましい。

[0057] 連鎖移動剤の添加量は、連鎖移動剤として用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより変わりうるが、得られるE T F Eの目的に応じて適宜決定できるが、例えば、添加量の合計が、重合溶媒に対して0.005～20質量%であることが好ましく、0.01～10質量%であることがより好ましく、0.01～8質量%であることが更に好ましい。

[0058] 上記重合における重合温度としては、特に制限されないが、例えば、0～100℃とすることができる。また、重合圧力としては、用いる溶媒の種類や量、蒸気圧、重合温度などの他の重合条件に応じて適宜設定することができるが、通常、0～9.8MPaである。

[0059] 上記重合は、重合開始剤を用い、下記式(5)を満たすことが好ましい。この条件を満たすことによって、熔融加工性に優れ、かつ耐熱性に優れるE T F Eを製造することができる。また、高温成形における異物の発生をより抑制することができるE T F Eを製造することができる。

$$\log_{10}(M_h/M_f) \leq 1.0 \quad (5)$$

M_h : 重合開始剤を投入してから1時間後のメルトフローレート値

M_f : 重合により得られたエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体のメルトフローレート値

上記M_hは、重合開始剤を投入してから1時間後のメルトフローレート値である。上記M_hは、例えば、重合開始剤を投入してから1時間後に、重合中のE T F Eを6g採取し、洗浄、乾燥を行って得られたE T F E粉末について、上述したMFRの測定方法により得られる値である。

上記M_fは、重合により得られたエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体のメルトフローレート値であり、上述した297℃でのメルトフローレートである。

すなわち、本発明のE T F Eは、重合開始剤を用いて、エチレンとT F Eとを重合することにより得られ、前記重合が上記式（5）を満たすものであることが好ましい。通常、メルトフローレート値は重合の進行とともに低下していくが、重合開始剤を投入してから1時間後のメルトフローレート値、すなわち、メルトフローレート値が高い初期段階の値と、メルトフローレート値が低い重合終了後のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の値との比が式（5）を満足することによって、溶融加工性に優れ、かつ耐熱性に優れたE T F Eを製造することができる。また、高温成形における異物の発生をより抑制することができるE T F Eを製造することができる。

[0060] 上記重合は、 $\log_{10}(M_h/M_f) \leq 0.9$ を満たすことが好ましく、 $\log_{10}(M_h/M_f) \leq 0.8$ を満たすことがより好ましく、 $\log_{10}(M_h/M_f) \leq 0.7$ を満たすことが更に好ましく、 $\log_{10}(M_h/M_f) \leq 0.6$ を満たすことが更により好ましく、 $\log_{10}(M_h/M_f) \leq 0.5$ を満たすことが特に好ましい。

[0061] 式（5）を満足するための方法としては、例えば、上述したように重合開始剤及び連鎖移動剤を連続又は分割添加する方法が挙げられる。

[0062] 本発明のE T F Eは、溶融加工性に優れ、かつ、耐熱性に優れるため、また、高温成形における異物の発生をより抑制することができるため、種々の成形品に適用可能である。本発明は、本発明のE T F Eを成形して得られる成形品でもある。

[0063] 本発明の成形品を得るための成形方法は特に限定されず、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形、静電塗装等の従来公知の成形方法を採用できる。本発明のE T F Eは、溶融加工性及び耐熱性に優れるため、特に、射出成形又は押出成形で得られる成形品により好適である。

[0064] 本発明の成形品の形状は限定されず、例えば、シート状、フィルム状、ロッド状、パイプ状、繊維状等の種々の形状にすることができる。

上記成形品の用途としては特に限定されず、例えば、各種フィルム又はシート、袋、電線の被覆材、飲料用容器等の食器類、ケーブル、パイプ、繊維、

ボトル、ガソリントank、その他の各種産業用成形品等が挙げられる。中でも、フィルム又はシートが好ましい。

上記フィルム又はシートとしては、太陽電池用バックシート、航空機離型フィルム、半導体離型フィルム、高耐候性シート等に好適である。

[0065] 本発明の成形品は電線の被覆材として好適である。電線の被覆材としては、例えば、ロボット、電動機、発電機、変圧器等の電気機器に使用される電線の被覆材；電話、無線機、コンピュータ、データ通信機器等の通信用機器に使用される電線の被覆材；鉄道車両、自動車、航空機、船舶等で使用される電線の被覆材に使用できる。特に耐熱性が要求される用途に適用でき、上記ロボット、電動機、発電機、変圧器等の電気機器に使用する電線の被覆材として特に好適である。

本発明は、芯線と、本発明のE T F Eを含む被覆材とを有する電線でもある。本発明の電線は、上記被覆材を有することによって、導体の径及びE T F Eの被覆厚さは、適宜選定できるが、例えばE T F Eの被覆厚さが5～500 μm の耐熱電線として使用可能であり、更に耐熱性に優れるため、例えば、UL 1581の150 $^{\circ}\text{C}$ や200 $^{\circ}\text{C}$ の耐熱規格基準を満たしたり、自動車電線規格LV-112のClass Eの基準を満たすことも可能である。

[0066] 上記被覆材は、本発明の効果を損なわない範囲において、他の成分を含んでもよい。他の成分としては、他の樹脂、添加剤等が挙げられる。他の樹脂としては、本発明のE T F E以外のE T F E系共重合体、E T F E系共重合体以外の溶融成形可能なフッ素樹脂等が挙げられる。添加剤としては、熱安定剤、顔料、紫外線吸収剤、充填剤、架橋剤、架橋助剤、有機過酸化物等が挙げられる。

[0067] 上記芯線の材料としては、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金等が挙げられ、銅が好ましい。芯線には、錫、銀等のメッキが施されていてもよい。芯線の断面積は、0.01～200 mm^2 が好ましく、0.05～100 mm^2 がより好ましく、0.1～50 mm^2 が更に好ましい。芯線の断面積が前記範囲の下限値以上であれば、十分な容量の信号もしくは電力を伝送出

来るので好ましい。芯線の断面積が前記範囲の上限値以下であれば、可とう性に優れるので好ましい。

[0068] 上記被覆材の厚さは、 $1\sim 5000\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\sim 1000\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\sim 500\mu\text{m}$ が更に好ましい。上記被覆材の厚さが前記範囲の下限値以上であれば、電気絶縁性や機械強度が充分となる。上記被覆材の厚さが前記範囲の上限値以下であれば、被覆材の材料の使用量が抑制でき、電線のコストが抑えられる。また、電線が重くならず、軽量化が望まれる航空機用電線、自動車用電線、ロボット電線として好適となる。

[0069] 本発明の電線は、たとえば、本発明のETFEを熔融し、ダイスの吐出口から芯線のまわりに押し出して、芯線の周りに被覆材を形成することによって製造できる。電線の製造に用いる装置としては、電線ディスクロスヘッドが設けられた押出機等が挙げられる。

[0070] 本発明の電線としては、ケーブル、ワイヤ等が挙げられる。具体的には、同軸ケーブル、高周波用ケーブル、フラットケーブル、耐熱ケーブル等が挙げられる。

実施例

[0071] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0072] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0073] (組成)

核磁気共鳴装置AC300 (Bruker-Biospin社製)を用い、測定温度をポリマーの融点+20℃として ^1H -NMR測定を行い、各ピークの積分値で求めた。

[0074] (融点)

示差走査熱量計RDC220 (Seiko Instruments社製)を用い、ASTM D-4591に準拠して昇温速度10℃/分にて熱測定を行い、得られた吸熱曲線のピークから融点を求めた。

[0075] (MFR)

MFRは、ASTM D3307-01に準拠し、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、297℃、5Kg荷重下で内径2mm、長さ8mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量（g/10分）をMFRとした。

[0076]（熱分解開始温度）

熱分解開始温度は、示差熱・熱重量測定装置TG/DTA6200あるいはTG/DTA7200（日立ハイテックサイエンス社製）を用いて、空気雰囲気下で10℃/分で昇温し、フルオロポリマーの質量が1質量%減少するときの温度を熱分解開始温度とした。

[0077]（ $\tan \delta$ ）

加熱炉を有する回転式レオメータ（MCR302, Anton Paar社製）を用いて、空気雰囲気下における、測定温度320℃におけるETFEの溶融開始時から5分後及び60分後の損失正接 $\tan \delta$ を測定し、それぞれ $\tan \delta(5)$ 及び $\tan \delta(60)$ とした。条件として、直径25mmの平行円盤を使用し、測定ギャップは1.0mm、周波数は1rad/s、測定歪は3%とした。上記溶融開始時は、測定温度雰囲気下の加熱炉の中に樹脂を入れた時の時間とした。

$75 \leq \tan \delta(60) / \tan \delta(5) \times 100 \leq 225$ であれば、良好な溶融加工性を有するといえることができる。

[0078]（揮発分）

電気炉を用い、以下の手順で揮発分（重量%）を測定した。

サンプルを精密天秤（0.1mgまで測定できるもの）を使用し、あらかじめ330℃で1時間空焼きしておいたアルミカップ（重量をAとする）に10±0.1gの範囲内になるように精秤する（全体の重量をBとする）。

測定1サンプルにつき、2個を準備する。この時、揮発分がわかっている標準サンプルも同時に計量し、レファレンスとする。これを330℃に温調しておいた電気炉に入れる。入れた時点から1時間後に、電気炉内を150℃まで冷却し、その後取り出しサンプル重量を精秤する（この重量をCとする）。

。

以下の式により、サンプルの330℃、1時間での重量減少を計算し、揮発分（重量％）とする。

$$\text{揮発分（重量％）} = [(B - C) / (B - A)] \times 100$$

[0079]（着色）

300℃、3.0MPaGの条件でプレス成型した厚さ1.5mmのフィルムを232℃で168時間加熱し、加熱前後のイエローインデックスを測色色差系ZE6000（日本電色工業株式会社製）で規格ASTM-D1925に準じて、測定した。

また、電気炉を用い、330℃で1時間の条件で焼成して着色を目視で確認した。表中の評価基準は以下の通りである。

○・・・着色なし（白色）

△・・・わずかに着色（淡黄色）

×・・・着色（茶色・褐色）

[0080]（末端基の分析）

実施例及び比較例で得られたETF Eを用い、300℃、3.0MPaGの条件でプレス成型した厚さ200μmのフィルムをフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）にて測定した。

各末端基に由来する振動のピークとしては、2950～3000cm⁻¹を1.5Åに規格化したのち、下記吸収周波数のピークを採用した。

—CF₂H基：3010cm⁻¹

—CF₂CH₂COF基：1846cm⁻¹

—COF基：1884cm⁻¹

—COOH基：1813cm⁻¹

—CF₂COOH基の二量体と—CF₂CH₂COOH基の単量体：1760cm⁻¹

—COOCH₃基：1795cm⁻¹

—CONH₂基：3438cm⁻¹

-CH₂OH基 : 3648 cm⁻¹

-CH₂-基 : 2975 cm⁻¹

[0081] FT-IRの測定結果から、下記式によりβを求めた。

$$\beta = P I_A / (P I_B + P I_C + P I_D + P I_E + P I_F + P I_G + P I_H)$$

P I_A : -CF₂H基に由来する振動のピーク強度

P I_B : -CF₂CH₂COF基に由来する振動のピーク強度

P I_C : -COF基に由来する振動のピーク強度

P I_D : -COOH基に由来する振動のピーク強度

P I_E : -CF₂COOH基の二量体とCF₂CH₂COOH基の単量体に由来する振動のピーク強度

P I_F : -COOCH₃基に由来する振動のピーク強度

P I_G : -CONH₂基に由来する振動のピーク強度

P I_H : -CH₂OH基に由来する振動のピーク強度

[0082] (耐熱クラック性評価)

φ20の押出機にて、200μmの芯線(銅線)に被覆層の厚み100μmでETFEを被覆した。条件は以下のとおりである。

成形温度330℃

DDR (Draw-Down Ratio) 113

引き取り速度50m/分。

上記のようにETFEで被覆した電線をUL1581の条件に従って、232℃で168時間熱老化し、熱老化前後の引張伸び及び引張破断強度を評価した。

上記方法で成形した被覆した電線の被覆層の引張試験は、卓上形精密万能試験機AGS-X((株)島津製作所製)を用いて測定した。

UL1581に準拠する200℃耐熱試験に満足することができたものを○、満足できなかったものを×とする。

[0083] (電線被覆異物評価)

φ20の押出機にて、300μmの芯線(銅線)に被覆層の厚み80μmで

E T F E を成形温度 350℃、DDR (Draw-Down Ratio) 142、引き取り速度 50 m/分の条件で被覆し、外径凹凸検出器 (タキカワエンジニアリング (株) 製) にて 20 μm 以上の異物が検査される条件で評価した。

表 5 中の ○、△ 及び × は下記基準による。

0～5 個以内：○

6～20 個以内：△

21 個以上：×

※異物評価の基準 (20 μm 以上、個数/1000m)

[0084] (MIT 試験)

300℃、3.0 MPaG の条件でプレス成形した厚さ 0.20～0.23 mm のフィルムを、幅 1.3 cm、長さ 90 mm の短冊状に切り出してサンプルを得た。これを MIT 式耐屈曲疲労試験機 ((株) 安田精機製作所製) に装着し、ASTM D-2176 に準拠した条件 (荷重 1.25 kg、折り曲げ角度 135 度、175 回/分) にて繰り返し折り曲げ試験を行い、破断するまでに要した折り曲げ回数を測定した。

表 1～3 中の「MIT (パラメータ)」の欄は、MIT が下記式 (4) を満足するものを ○、満足しないものを × とした。

$$MIT \geq -28000 \times \log(MFR) + 128000 \quad (4)$$

[0085] (エチレン単位-エチレン単位の結合数) / CF₂ に挟まれたエチレン単位の合計数

¹H-NMR から測定して得られる共重合体の組成分析にて、エチレン単位-エチレン単位の結合数) / CF₂ に挟まれたエチレン単位の合計数を算出した。

上記 ¹H-NMR は、具体的には、¹H-NMR を用いて共重合体を混ぜた溶液 (CI - (CF₂CFCl)₃ - CI) で測定し、得られたデータから溶液 (CI - (CF₂CFCl)₃ - CI) 単体のピークを差し引いて、得られたチャートに基づき、以下の式により算出した値を算出した。

エチレン単位－エチレン単位の結合数：1.0 ppm～2.0 ppmの積分値

CF₂に挟まれたエチレン単位：2.0 ppm～3.7 ppmの積分値

[0086] 実施例 1

攪拌機付きオートクレーブ（容積4.11 L）に脱イオン水1214 gを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にオクタフルシクロブタン（以後「C318」と表記）を878 gと、TFE303 g、エチレン8.8 g、パーフルオロ（1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン）6.75 g、シクロヘキサン2 gを投入し、オートクレーブを28℃に加熱した。次に8%のジ（ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル）パーオキサイド（以下「DHP」と略す）パーフルオロヘキサン溶液15.7 gをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を1.2 MPa Gに設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/エチレン=57.0/43.0モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.2 MPa Gに保った。そして、パーフルオロ（1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン）についても合計量23.7 gを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始から1時間30分後、3時間後、4時間30分後に8%DHPパーフルオロヘキサン溶液7.8 gを追加投入し、その後1時間30分毎に3.9 g追加投入した。また、重合開始から1時間30分毎に3回シクロヘキサン1.5 gを追加投入した。重合開始10時間30分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR45.7 g/10分のフッ素樹脂の粉末252 gをえた。

[0087] 実施例 2

攪拌機付きオートクレーブ（容積4.11 L）に脱イオン水1214 gを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にC318を878 gと、TFE303 g、エチレン8.8 g、パーフルオロ（1, 1, 5-ト

リハイドロ-1-ペンテン) 6.75 g、シクロヘキサン 3 g を投入し、オートクレーブを 28℃ に加温した。次に 8% の DHP パーフルオロヘキサン溶液 11.7 g をオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を 1.2 MPa G に設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/エチレン = 58.0/42.0 モル% の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.2 MPa G に保った。そして、パーフルオロ(1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) についても合計量 25.0 g を連続して仕込んで重合を継続した。重合開始から 2 時間後、4 時間後に 8% DHP パーフルオロヘキサン溶液 7.8 g を追加投入し、その後 100 分毎に 1.7 g 追加投入した。また、重合開始から 2 時間毎に 2 回シクロヘキサン 1.0 g、重合開始から 5 時間 40 分後に 1.0 g 追加投入した。重合開始 9 時間 57 分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR 30.1 g/10 分のフッ素樹脂の粉末 250 g をえた。

[0088] 実施例 3

初期に仕込むシクロヘキサン量を 1 g に変更し、投入した以外は実施例 2 と同様にして、重合開始 7 時間 32 分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR 6.0 g/10 分のフッ素樹脂の粉末 248 g をえた。

[0089] 実施例 4

攪拌機付きオートクレーブ (容積 4.11 L) に脱イオン水 1214 g を投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内に C318 を 878 g と、TFE 306 g、エチレン 8.8 g、パーフルオロ(1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) 6.75 g、シクロヘキサン 2.5 g を投入し、オートクレーブを 28℃ に加温した。次に 8% の DHP パーフルオロヘキサン溶液 12.1 g をオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を 1.2 MPa G に設定し、重合の進行

と共に系内圧力が低下するので、TFE／エチレン＝58.0／42.0モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.2MPaGに保った。そして、パーフルオロ（1，1，5-トリハイドロ-1-ペンテン）についても合計量15.8gを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始から2時間後に8%DHPパーフルオロヘキサン溶液12.1g、4時間後に8%DHPパーフルオロヘキサン溶液を6.8gを追加投入し、その後100分毎に1.7g追加投入した。また、重合開始から2時間後、4時間後にシクロヘキサン1.75g追加投入した。重合開始7時間45分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR43.5g／10分のフッ素樹脂の粉末252gをえた。

[0090] 実施例5

攪拌機付きオートクレーブ（容積4.11L）に脱イオン水1214gを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にC318を878gと、TFE284g、エチレン11.2g、パーフルオロ（1，1，5-トリハイドロ-1-ペンテン）5.82g、シクロヘキサン5.0gを投入し、オートクレーブを28℃に加温した。次に8%のDHPパーフルオロヘキサン溶液7.8gをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を1.2MPaGに設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE／エチレン＝56.0／44.0モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.2MPaGに保った。そして、パーフルオロ（1，1，5-トリハイドロ-1-ペンテン）についても合計量12.0gを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始から1時間30分毎に8%DHPパーフルオロヘキサン溶液7.8gを3回、3.9gを3回追加投入した。また、重合開始から1時間30分毎にシクロヘキサン0.5g追加投入した。重合開始8時間8分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR14.0g／10分のフッ素樹脂の粉末254gをえた。

[0091] 実施例 6

攪拌機付きオートクレーブ（容積 4.11 L）に脱イオン水 1214 g を投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内に C318 を 878 g と TFE 318 g、エチレン 7.9 g、パーフルオロ（1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン）6.23 g、シクロヘキサン 4.5 g を投入し、オートクレーブを 28℃ に加温した。次に 8% の DHP パーフルオロヘキサン溶液 7.8 g をオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を 1.2 MPa G に設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/エチレン = 59.0/41.0 モル% の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.2 MPa G に保った。そして、パーフルオロ（1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン）についても合計量 14.0 g を連続して仕込んで重合を継続した。重合開始から 1 時間 30 分毎に 8% DHP パーフルオロヘキサン溶液 7.8 g を 3 回、3.9 g を 3 回追加投入した。また、重合開始から 1 時間 30 分毎にシクロヘキサン 0.5 g 追加投入した。重合開始 6 時間 36 分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR 15.0 g/10 分のフッ素樹脂の粉末 254 g をえた。

[0092] 実施例 7

攪拌機付きオートクレーブ（内容積 175 L）に脱イオン水 52.0 kg 投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内に C318 を 37.4 kg、テトラフルオロエチレン 10.0 kg、エチレンを 0.32 kg、パーフルオロ（1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン）を 235.2 g、シクロヘキサン 140 g を投入し、オートクレーブを 35℃ に加温した。その後に 30% ジーセカンダリーブチルパーオキシカーボネート（以下「SBP」と略す）メタノール溶液を 390.6 g を投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を 1.2 MPa G に設定し、重合

の進行と共に系内の圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン＝57.5／42.5モル%の混合ガスを連続して供給し、系内の圧力を1.20MPaGに保った。そしてパーフルオロ（1，1，5-トリハイドロ-1-ペンテン）についても合計量1.41kgを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始から4時間30分後にシクロヘキサンを57.9g投入し、更に8時間30分後に53.0g投入した。重合開始27時間後、放圧して大気圧に戻し、溶媒と重合水を除去後、脱イオン水44.7kgと28%アンモニア水1.3kgを仕込み、攪拌回転数を150rpmで維持しながら、槽内温度80℃で5時間反応させ、冷却後、水洗、乾燥して、MFR34.7g／10分のフッ素樹脂粉末22.3kgをえた。

[0093] 実施例8

攪拌機付きオートクレーブ（容積175L）に脱イオン水52.0kgを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にC318を37.4kgとTFE12.82kg、エチレン0.37kg、パーフルオロ（1，1，5-トリハイドロ-1-ペンテン）306.6g、シクロヘキサン170.3gを投入し、オートクレーブを28℃に加温した。次に8%のDHPパーフルオロヘキサン溶液515.2gをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を1.2MPaGに設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE／エチレン＝57.5／42.5モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.2MPaGに保った。そして、パーフルオロ（1，1，5-トリハイドロ-1-ペンテン）についても合計量1.15kgを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始から2時間後に8%DHPパーフルオロヘキサン溶液515.2g、4時間後に289.5g、これ以後100分毎に73.7gを2回追加投入した。また、重合開始から2時間後にシクロヘキサン85.2g投入した。重合開始8時間15分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR30.0g／10分のフッ素樹脂の粉末18kgをえ

た。

[0094] 比較例 1

攪拌機付きオートクレーブ（容積4.11L）に脱イオン水1215gを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にC318を878gと、TFE266g、エチレン13.7g、パーフルオロ（1,1,5-トリヒドロ-1-ペンテン）5.2g、シクロヘキサン7gを投入し、オートクレーブを28℃に加温した。次に8%のDHPパーフルオロヘキサン溶液7.9gをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を1.2MPaGに設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/エチレン=54.8/45.2モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.2MPaGに保った。そして、パーフルオロ（1,1,5-トリヒドロ-1-ペンテン）についても合計量12.5gを連続して仕込んで重合を継続した。8%DHPパーフルオロヘキサン溶液を、重合開始から1時間30分後に7.9g、3時間後に7.8g、4時間30分後に3.9g追加投入した。重合開始8時間18分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR14.7g/10分のフッ素樹脂の粉末256gをえた。

[0095] 比較例 2

攪拌機付きオートクレーブ（容積4.11L）に脱イオン水1214gを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にC318を878gと、TFE266g、エチレン13.5g、パーフルオロ（1,1,5-トリヒドロ-1-ペンテン）5.22g、シクロヘキサン8.5gを投入し、オートクレーブを28℃に加温した。次に8%のDHPパーフルオロヘキサン溶液7.86gをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を1.2MPaGに設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE/エチレン=54.7/45.3

モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.2 MPa Gに保った。そして、パーフルオロ(1, 1, 5-トリヒドロ-1-ペンテン)についても合計量12.5 gを連続して仕込んで重合を継続した。8% DHPパーフルオロヘキサン溶液を、重合開始から1時間30分後に7.9 g、3時間後に7.8 g追加投入し、その後1時間30分毎に3.9 g追加投入した。重合開始8時間59分後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、MFR 18.5 g/10分のフッ素樹脂の粉末255 gをえた。

[0096] 比較例3

攪拌機付きオートクレーブ(容積4.11 L)に脱イオン水1280 gを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にC318を891 gと、TFE 225 g、エチレン9.4 g、パーフルオロ(1, 1, 5-トリヒドロ-1-ペンテン)6.1 g、シクロヘキサン4.1 gを投入し、オートクレーブを35℃に加温した。その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート(以下「NPP」と略す)6.98 gをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を1.2 MPa Gに設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/エチレン=55.0/45.0モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1.20 MPa Gに保った。そして、パーフルオロ(1, 1, 5-トリヒドロ-1-ペンテン)についても合計量6.13 gを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始4時間52分後、放圧して大気圧に戻し、溶媒と重合水を除去後、蒸留水957.1 gと28%アンモニア42.9 gを仕込み、攪拌回転数を30 rpmで維持しながら、槽内温度80℃で5時間反応させ、冷却後、水洗、乾燥して、MFR 16.0 g/10分のフッ素樹脂粉末125 gをえた。

[0097] 比較例4

攪拌機付きオートクレーブ(内容積1000 L)に脱イオン水416 Lを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ

ブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にC 3 1 8を2 8 7 k g、テトラフルオロエチレン7 6. 1 k g、エチレンを2. 4 k g、（パーフルオロヘキシル）エチレン1. 4 7 k g、シクロヘキサン0. 8 3 k gを投入し、オートクレーブを3 5℃に加熱した。その後N P P 3. 1 k gをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を1. 2 M P a Gに設定し、重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン＝5 7. 0／4 3. 0モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を1. 2 0 M P a Gに保った。そして、（パーフルオロヘキシル）エチレンについても合計量1 9. 1 k gを連続して仕込んで重合を続けた。重合開始3. 5時間後にM F R調節のためにシクロヘキサン3 3 0 gを追加し、さらに重合開始1 1. 8時間後にシクロヘキサン1. 0 k gを追加し、重合開始2 2時間後、放圧して大気圧に戻し、溶媒と重合水を除去後、脱イオン水4 0 0 k gと2 8％アンモニア水9 k gを仕込み、攪拌回転数を3 0 r p mで維持しながら、槽内温度8 0℃で5時間反応させ、冷却後、水洗、乾燥して、M F R 4. 4 g／1 0分のフッ素樹脂粉末2 5 0 k gをえた。

得られたフッ素樹脂粉末は、表2に示すようにM I Tパラメータを満たしておらず、M F Rが小さいわりに機械特性が低い。

[0098] 比較例 5

初期に仕込むシクロヘキサン量を1. 3 3 k gに変更し、投入した以外は比較例4と同様にして、重合開始2 8時間後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥して、M F R 3 5. 1 g／1 0分のフッ素樹脂の粉末2 3 0 k gをえた。

[0099] 比較例 6

攪拌機付きオートクレーブ（内容積1 7 5 L）に脱イオン水5 4. 5 k g投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にC 3 1 8を3 7. 6 k g、テトラフルオロエチレン1 0. 3 k g、エチレンを0. 3 1 k g、

パーフルオロ（1，1，5-トリヒドロ-1-ペンテン）を164.4g、シクロヘキサン205gを投入し、オートクレーブを35℃に加熱した。その後、SBP299.8gを投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を1.2MPaGに設定し、重合の進行と共に系内の圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン=57.5／42.5モル%の混合ガスを連続して供給し、系内の圧力を1.20MPaGに保った。そして（パーフルオロヘキシル）エチレンについても合計量1.02kgを連続して仕込んで重合を続けた。重合開始15時間後、放圧して大気圧に戻し、溶媒と重合水を除去後、脱イオン水44.7kgと28%アンモニア水1.3kgを仕込み、攪拌回転数を150rpmで維持しながら、槽内温度80℃で5時間反応させ、冷却後、水洗、乾燥して、MFR39.0g／10分のフッ素樹脂粉末22.3kgをえた。

[0100]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
TFE/Et	57.3/42.7	57.8/42.2	57.8/42.2	58.1/41.9	56.3/43.7	59.0/41.0
重合開始剤	DHP	DHP	DHP	DHP	DHP	DHP
第三成分量(mol%)	2.5	2.5	2.5	2.2	2.2	2.0
Mh(g/10min)	26.8	90.4	13.1	71.6	44	47
Mf(g/10min)	45.7	30.1	6.0	43.5	14	15
融点(DSC 2nd)	243.0	241.3	241.6	241.7	253	241
1%分解温度(°C)	389.4	390.4	390.9	390.2	375	391
出来上がりポリマー量(g)	252	250	248	252	254	254
320°C	117	150	131	140	96	185
tan δ(60)/tan δ(5)	○	○	○	○	○	○
330°C YI(目視)	-50	-48	-60	-51	-62	-60
加熱前のYI	61	63	72	63	69	66
∠YI (ASTM-1925)	0.16	0.26	0.12	0.09	0.61	0.09
330°C熱重量減少	0.64	0.64	0.65	0.61	0.65	0.68
β	24000	36000	82000	25000	57000	57000
MIT(回数)	○	○	○	○	○	○
MIT(パラメーター)	0.048	0.045	0.045	0.042	0.026	0.038
(エチレン単位-エチレン単位の結合数)/ CF ₂ に挟まれたエチレン単位の合計数						

[0101] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
TFE/Et	54.8/45.2	54.7/45.3	55.0/45.0	57.0/43.0
重合開始剤	DHP	DHP	NPP	NPP
第三成分量(mol%)	1.7	1.8	1.8	1.4
Mh(g/10min)	163	192	182	34.0
Mf(g/10min)	14.7	18.5	16.0	4.4
融点(DSC 2nd)	266.7	265.4	264.3	252
1%分解温度(°C)	368.3	367.6	362.8	368
出来上がりポリマ一量	256g	255g	125g	250kg
320°C	44	25	60	118
$\tan \delta (60)/\tan \delta (5)$	x	x	x	x
330°CYI(目視)	-68	-74	-48	-46
加熱前のYI	116	128	132	126
ZYI (ASTM-1925)	0.72	0.7	1.74	1.28
330°C熱重量減少	0.77	0.99	0.74	0.51
β	20000	16000	15000	52000
MIT(回数)	x	x	x	x
MIT(パラメーター)	0.028	0.028	0.038	0.042
(エチレン単位-エチレン単位の結合数)/ CF ₂ に挟まれたエチレン単位の合計数				

[0102] [表3]

	実施例7	実施例8	比較例5	比較例6
TFE/Et	57.5/42.5	57.4/42.6	57.0/43.0	57.4/42.6
重合開始剤	SBP	DHP	NPP	SBP
第三成分量(mol%)	2.3	2.4	1.4	1.6
Mh(g/10min)	60	60	140.0	442
Mf(g/10min)	34.7	30	35.1	39.0
融点(DSC 2nd)	245	245	253	251
1%分解温度(°C)	376	387	367	363
出来上がりポリマー量	22.3kg	18kg	230kg	22.3kg
320°C	92	120	102	86
$\tan \delta (60)/\tan \delta (5)$	0.66	0.65	0.52	0.56
β	32000	35000	9000	12000
MIT(回数)	○	○	×	×
MIT(パラメーター)	○	○	×	×
(エチレン単位-エチレン単位の結合数)/ CF ₂ に挟まれたエチレン単位の合計数	0.052	0.048	0.043	0.038

[0103] 実施例 7～8 及び比較例 5～6 で得られた E T F E の粉末を、減圧装置を備えたベント機構を有する $\phi 32\text{ mm}$ 二軸押出機（J S W 社製）を用い、表 4 に示す条件で各々 20 kg ペレット化した。

[0104]

[表4]

ペレット化条件											ペレット乾燥条件					
シリンダー温度											スクリーン 回転数 【rpm】	ペント 減圧度 【kPa】	温度 【°C】	時間 【h】		
C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	ダイホルダー	ダイ							
【°C】	【°C】	【°C】	【°C】	【°C】	【°C】	【°C】	【°C】	【°C】	【°C】	【°C】						
235	271	271	271	271	271	271	271	271	271	271	288	266	450	66.5	190	6

[0105] 上記方法で得られたペレットを用い、 $\phi 20$ 押出機にて $200 \mu\text{m}$ の芯線（銅線）に被覆層の厚み $100 \mu\text{m}$ で E T F E を被覆した。被覆した電線を U L 1 5 8 1 の条件に従って、熱老化前後の引張伸び及び引張破断強度の評価（耐熱クラック性評価）をした。また、上述した方法で電線被覆異物評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0106] [表5]

	実施例7	実施例8	比較例5	比較例6
耐熱クラック性 評価	○	○	×	×
電線被覆 異物評価	○	○	△	×

[0107] 上記結果より、実施例 7～8 は、E T F E の U L 1 5 8 1 に準拠する 200°C 耐熱試験に満足することができ、比較例 5～6 は満足しなかった。また、実施例 7～8 では異物が殆ど発生せずに○の評価であったのに対し、比較例 5～6 では異物が多く発生していた。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明の E T F E は、成形における異物の発生を抑制することができるため種々の成形品に適用可能である。ロボット、電動機、発電機、変圧器等の電気機器に使用される電線の被覆材；電話、無線機、コンピュータ、データ通信機器等の通信用機器に使用される電線の被覆材；鉄道車両、自動車、航空機、船舶等で使用される電線の被覆材に使用できる。特に耐熱性が要求される用途に適用でき、上記ロボット、電動機、発電機、変圧器等の電気機器に使用する電線の被覆材として特に好適である。

請求の範囲

[請求項1]

下記式（1）を満たし、かつ、

フーリエ変換赤外分光法で測定された $-CF_2H$ 基、 $-CF_2CH_2COF$ 基、 $-COF$ 基、 $-COOH$ 基、 $-CF_2COOH$ 基の二量体と CF_2CH_2COOH 基の単量体、 $-COOCH_3$ 基、 $-CONH_2$ 基及び $-CH_2OH$ 基に由来する振動のピーク強度が下記式（2）を満たすことを特徴とするエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体。

$$75 \leq \tan \delta (60) / \tan \delta (5) \times 100 \leq 225 \quad (1)$$

$\tan \delta (5)$: 空気雰囲気下の $320^\circ C$ における動的粘弾性測定において、測定開始から5分後の損失正接

$\tan \delta (60)$: 空気雰囲気下の $320^\circ C$ における動的粘弾性測定において、測定開始から60分後の損失正接

$$P I_A / (P I_B + P I_C + P I_D + P I_E + P I_F + P I_G + P I_H) \geq 0.60 \quad (2)$$

$P I_A$: $-CF_2H$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_B$: $-CF_2CH_2COF$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_C$: $-COF$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_D$: $-COOH$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_E$: $-CF_2COOH$ 基の二量体と CF_2CH_2COOH 基の単量体に由来する振動のピーク強度

$P I_F$: $-COOCH_3$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_G$: $-CONH_2$ 基に由来する振動のピーク強度

$P I_H$: $-CH_2OH$ 基に由来する振動のピーク強度

[請求項2]

エチレンに基づく重合単位（a）、及び、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位（b）を有し、エチレンに基づく重合単位（a）とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位（b）とのモル%比（a）／（b）が $50 \sim 10 / 50 \sim 90$ である請求項1記載のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体。

- [請求項3] エチレンに基づく重合単位 (a) とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b) とのモル%比 (a) / (b) が 4.4 ~ 4.1 / 5.6 ~ 5.9 である請求項2に記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。
- [請求項4] エチレンに基づく重合単位 (a) とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b) とのモル%比 (a) / (b) が 4.3.5 ~ 4.1.5 / 5.6.5 ~ 5.8.5 である請求項3記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。
- [請求項5] エチレンに基づく重合単位 (a)、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b)、並びにエチレン及びテトラフルオロエチレンと共重合可能な単量体に基づく重合単位 (c) を含む請求項1~4のいずれか一項に記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。
- [請求項6] 重合単位 (c) は、下記一般式 (A1) :
- $$\text{CH}_2 = \text{CXY} \quad (\text{A1})$$
- (式中、Xは、水素原子又はフッ素原子を表す。Yは、フルオロアルキル基を表す。) で表される単量体に基づく重合単位である請求項5記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。
- [請求項7] 一般式 (A1) で表される単量体が、下記一般式 (A2) :
- $$\text{CH}_2 = \text{CX} - (\text{CF}_2)_n \text{Z} \quad (\text{A2})$$
- (式中、X及びZは、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を表す。nは、2~8の整数である。) で表される単量体に基づく重合単位である請求項6記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。
- [請求項8] 前記共重合体の全構成単位に対する前記一般式 (A1) の単量体に由来する構成単位が 0.1 ~ 5.0 モル%である請求項6又は7記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。
- [請求項9] 前記共重合体の全構成単位に対する前記一般式 (A1) の単量体に由来する構成単位が 1.8 ~ 2.8 モル%である請求項6又は7記載の

エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体。

[請求項10] 前記共重合体の全構成単位に対する前記一般式 (A 1) の単量体に由来する構成単位が 1. 8～2. 6 モル%である請求項 6 又は 7 記載のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体。

[請求項11] 前記共重合体の全構成単位に対する前記一般式 (A 1) の単量体に由来する構成単位が 2. 0～2. 6 モル%である、請求項 6 又は 7 記載のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体。

[請求項12] 下記式 (1) を満たし、かつ
エチレンに基づく重合単位 (a)、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b)、並びにエチレン及びテトラフルオロエチレンと共重合可能な単量体に基づく重合単位 (c) を含み、
エチレンに基づく重合単位 (a) とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位 (b) とのモル%比 (a) / (b) が 4. 4～4. 1 / 5. 6～5. 9 であり、

全構成単位に対する重合単位 (c) が 1. 8 モル%以上であることを特徴とするエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体。

$$75 \leq \tan \delta (60) / \tan \delta (5) \times 100 \leq 225 \quad (1)$$

$\tan \delta (5)$: 空気雰囲気下の 320℃における動的粘弾性測定において、測定開始から 5 分後の損失正接

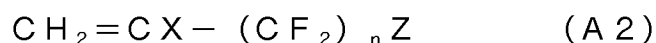
$\tan \delta (60)$: 空気雰囲気下の 320℃における動的粘弾性測定において、測定開始から 60 分後の損失正接

[請求項13] 重合単位 (c) は、下記一般式 (A 1) :



(式中、X は、水素原子又はフッ素原子を表す。Y は、フルオロアルキル基を表す。) で表される単量体に基づく重合単位である請求項 12 記載のエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体。

[請求項14] 一般式 (A 1) で表される単量体が、下記一般式 (A 2) :



(式中、X及びZは、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を表す。nは、2～8の整数である。)で表される単量体に基づく重合単位である請求項13記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。

[請求項15] エチレンに基づく重合単位(a)とテトラフルオロエチレンに基づく重合単位(b)とのモル%比(a)/(b)が43.5～41.5/56.5～58.5である請求項12～14のいずれかに記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。

[請求項16] $^1\text{H-NMR}$ から測定して得られる共重合体の組成分析にて、下記式(3)を満たす請求項1～15のいずれか一項に記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。

(エチレン単位-エチレン単位の結合数) / CF_2 に挟まれたエチレン単位の合計数 ≤ 0.060 (3)

[請求項17] 297℃でのメルトフローレートが0.1～60.0g/10分である請求項1～16のいずれか一項に記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。

[請求項18] 297℃でのメルトフローレートが4.0～45.0g/10分である請求項1～16のいずれか一項に記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体。

[請求項19] 請求項1～18のいずれか一項に記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体を成形して得られることを特徴とする成形品。

[請求項20] フィルム又はシートである請求項19記載の成形品。

[請求項21] 芯線と、請求項1～18のいずれか一項に記載のエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体からなる被覆材とを有することを特徴とする電線。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F214/26 (2006.01)i, C08F210/02 (2006.01)i, C08F214/18 (2006.01)i,
H01B3/44 (2006.01)i, H01B7/02 (2006.01)i

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. C08F214/26, C08F210/02, C08F214/18, H01B3/44, H01B7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	JP 2002-194008 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 10 July 2002, claim 1, paragraphs [0022], [0033], example 3 & US 2004/0030074 A1, claim 1, paragraphs [0022], [0036], example 3 & WO 2002/051875 A1 & EP 1359164 A1	12-20 1-11, 21
X Y	JP 2011-213894 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 27 October 2011, claim 1, paragraphs [0001], [0066], synthesis example 1 (Family: none)	12-21 1-11
Y	WO 2007/089017 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09 August 2007, paragraphs [0024]-[0026] & US 7776970 B2, column 7, line 27 to column 8, line 35 & EP 1985636 A1 & CN 101379095 A	1-11
Y	JP 2000-198813 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 18 July 2000, paragraphs [0029], [0030] & US 6451962 B1, column 4, lines 20-43 & WO 2000/026260 A1 & EP 1170303 A1 & CN 1324368 A	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 January 2019 (22.01.2019)

Date of mailing of the international search report
29 January 2019 (29.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F214/26(2006.01)i, C08F210/02(2006.01)i, C08F214/18(2006.01)i, H01B3/44(2006.01)i, H01B7/02(2006.01)i

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. C08F214/26, C08F210/02, C08F214/18, H01B3/44, H01B7/02

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 請求項の番号
X A	JP 2002-194008 A (ダイキン工業株式会社) 2002.07.10, [請求項 1], 段落[0022], [0033], 実施例 3 & US 2004/0030074 A1, 請求項 1, 段落[0022], [0036], 実施例 3 & WO 2002/051875 A1 & EP 1359164 A1	12-20 1-11, 21
X Y	JP 2011-213894 A (ダイキン工業株式会社) 2011.10.27, [請求項 1], 段落[0001], [0066], 合成例 1 (ファミリーなし)	12-21 1-11

☑ 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 22.01.2019	国際調査報告の発送日 29.01.2019
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 小森 勇 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
	4 J 4770

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 請求項の番号
Y	WO 2007/089017 A1 (ダイキン工業株式会社) 2007. 08. 09, 段落[0024]-[0026] & US 7776970 B2, 第 7 欄第 27 行-第 8 欄 35 行 & EP 1985636 A1 & CN 101379095 A	1-11
Y	JP 2000-198813 A (ダイキン工業株式会社) 2000. 07. 18, 段落[0029], [0030] & US 6451962 B1, 第 4 欄第 20-43 行 & WO 2000/026260 A1 & EP 1170303 A1 & CN 1324368 A	1-11