

(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/002887 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/18 (2006.01) *C08L 51/00* (2006.01)
C08F 259/08 (2006.01) *H01B 7/02* (2006.01)
C08J 9/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069153
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 2 日(02.07.2015)
- (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 2014-138959 2014 年 7 月 4 日(04.07.2014) JP
特願 2015-104739 2015 年 5 月 22 日(22.05.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 寺田 達也 (TERADA, Tatsuya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 崇 (SATO, Takashi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLUORORESIN COMPOSITION, PRODUCTION METHOD FOR SAME, MOLDED ARTICLE, MOLDED FOAM ARTICLE, AND COATED ELECTRIC WIRE

(54) 発明の名称: フッ素樹脂組成物およびその製造方法、ならびに、成形物、発泡成形物および被覆電線

(57) Abstract: Provided is a fluororesin composition that exhibits superior elongation-deformation characteristics and gives a molded article which exhibits excellent mechanical strength. The fluororesin composition comprises: a copolymer (A) which contains a unit derived from a monomer (a), a unit derived from a monomer (b), and a unit derived from a monomer (c); and a copolymer (B) which contains a unit derived from the monomer (a) and a unit derived from the monomer (b) but substantially no unit derived from the monomer (c). In the copolymer (A), the unit derived from a monomer (a) and the unit derived from a monomer (b) are present at a molar ratio of 20/80 to 80/20; the ratio of the unit derived from a monomer (c) relative to all of the units is 0.2 to 3 mol%; and the MFR is not more than 0.5dg per minute. In the fluororesin composition, the ratio of the copolymer (A) to the total of the copolymer (A) and the copolymer (B) is 4 to 30 mass%, and fish eyes are present in an amount of 200 fish eyes per square meter or less. Monomer (a): Tetrafluoroethylene Monomer (b): Ethylene Monomer (c): A monomer containing two or more polymerizable carbon-carbon double bond

(57) 要約: 伸長変形性に優れ、成形物の力学強度に優れるフッ素樹脂組成物の提供。単量体 (a) 由来の単位と単量体 (b) 由来の単位と単量体 (c) 由来の単位とを含む共重合体 (A) と、単量体 (a) 由来の単位と単量体 (b) 由来の単位とを含み、単量体 (c) 由来の単位を実質的に含まない共重合体 (B) と、を含み、共重合体 (A) は、単量体 (a) 由来の単位と単量体 (b) 由来の単位とのモル比が 20/80 ~ 80/20 で、全単位の合計に対する単量体 (c) 由来の単位の割合が 0.2 ~ 3 モル% で、MFR が 0.5 dg/分以下であり、共重合体 (A) と共重合体 (B) との合計に対する共重合体 (A) の割合が 4 ~ 30 質量% で、フィッシュアイが 200 個/m² 未満であるフッ素樹脂組成物。単量体 (a): テトラフルオロエチレン。単量体 (b): エチレン。単量体 (c): 重合性炭素-炭素二重結合を 2 つ以上有する単量体。

WO 2016/002887 A1

明 細 書

発明の名称：

フッ素樹脂組成物およびその製造方法、ならびに、成形物、発泡成形物および被覆電線

技術分野

[0001] 本発明は、フッ素樹脂組成物およびその製造方法、ならびに、成形物、発泡成形物および被覆電線に関する。

背景技術

[0002] エチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体（以下、E T F E系共重合体という。）は、耐熱性、耐薬品性、耐候性等が優れており、フィルム、発泡体、ボトル、繊維、チューブ、パイプ等の材料として幅広く用いられている。

しかし、E T F E系共重合体には、他の熱可塑性樹脂に比べて、伸長変形性に劣る問題がある。たとえば、ブロー成形、インフレーション成形、フィルム成形（Tダイキャスト成形）においては、成形物の厚さが不均一になりやすい。溶融紡糸においては、繊維の径が不均一になりやすい。フィルム成形（Tダイキャスト成形）においては、ネックイン、変形（波打ち、肌荒れ等）が発生しやすい。溶融発泡成形においては、良好な気泡を形成しにくい。すなわち、気泡が大きく、気泡の大きさが不均一になりやすく、発泡体の比重が高く、空隙率が低く、気泡数密度が低く、発泡倍率が低い。

[0003] E T F E系共重合体のブロー成形性やインフレーション成形性を改善するためには、E T F E系共重合体の溶融張力を高くすればよいことが知られている。

たとえば、特許文献1、2には、E T F E系共重合体に分岐構造を導入することによって、溶融張力を高め、溶融張力を測定する際の荷重（W k g）と溶融張力（X m N）の比（X / W）を0.8以上にすることが開示されている。

しかし、E T F E系共重合体に分岐構造を導入すると、成形物の力学強度（耐折り曲げ性等）が低下する問題がある。また、分岐構造の導入量が多くなると、熔融流動性が低下し、熔融成形できなくなる。そのため、この手法では、伸長変形性をあまり高くすることはできない。

[0004] 非特許文献1には、テトラフルオロエチレンとエチレンとのモル組成がほぼ1 : 1のE T F E系共重合体に、重合時にジビニルモノマーを0.10モル%仕込んで分岐構造を導入したE T F E系共重合体をブレンドすることが開示されている。

しかし、この手法で得られる組成物は伸長変形性が不十分である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2009/096544号

特許文献2：国際公開第2009/096547号

非特許文献

[0006] 非特許文献1：今井悟 他、「E T F Eの長鎖分岐が熔融粘度特性に及ぼす影響に関して」、第19回 プラスチック成形加工学会秋季大会 成形加工シンポジウム'11 予稿集、2011年、p. 347-348

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、伸長変形性に優れ、成形物の力学強度に優れるフッ素樹脂組成物およびその製造方法、該フッ素樹脂組成物の原料として有用な共重合体混合物の製造方法、ならびに該フッ素樹脂組成物を用いた成形物、発泡成形物および被覆電線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] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] 下記共重合体（A）と下記共重合体（B）との非熔融マイクロブレンド物であって、該非熔融マイクロブレンド物中の共重合体（A）と共重合体（

B) の合計量に対する共重合体 (A) の割合が 4 ~ 70 質量%である非溶融ミクロブレンド物からなる、フッ素樹脂組成物。

共重合体 (A) : 下記単量体 (a) に由来する単位と下記単量体 (b) に由来する単位と下記単量体 (c) に由来する単位とを含み、単量体 (a) に由来する単位と単量体 (b) に由来する単位のモル比〔単量体 (a) に由来する単位／単量体 (b) に由来する単位〕が 20 / 80 ~ 80 / 20、かつ、全単位に対する単量体 (c) に由来する単位の割合が 0.2 ~ 3 モル%である、共重合体。

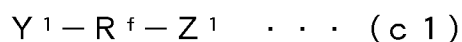
共重合体 (B) : 下記単量体 (a) に由来する単位と下記単量体 (b) に由来する単位を含み、下記単量体 (c) に由来する単位を実質的に含まず、単量体 (a) の単位と単量体 (b) の単位のモル比〔単量体 (a) に由来する単位／単量体 (b) に由来する単位〕が 20 / 80 ~ 80 / 20 である、共重合体。

単量体 (a) : テトラフルオロエチレン。

単量体 (b) : エチレン。

単量体 (c) : 重合性炭素-炭素二重結合を 2 つ以上有する単量体。

[0009] [2] 前記単量体 (c) が下式 (c1) で表される化合物である、[1] に記載のフッ素樹脂組成物。



ただし、 R^f はフルオロアルキレン基であり、 Y^1 および Z^1 はそれぞれ独立に、ビニル基、トリフルオロビニル基またはトリフルオロビニルオキシ基である。

[3] 前記単量体 (c) が、 $CH_2=CH-(CF_2)_{n2}-CH=CH_2$ (ただし、 $n2$ は 4 または 6 である。) で表される化合物である、[1] または [2] に記載のフッ素樹脂組成物。

[4] 前記共重合体 (A) の下記メルトフローレートが 0.5 dg / 分以下である、[1] ~ [3] のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。

メルトフローレート : ASTM D 3159-10 に準じて、温度が 2

97℃、荷重が49Nの条件下で測定した、直径2mm、長さ8mmのオリフィスから10分間に流れ出す共重合体（A）の質量。

〔5〕前記非溶融マイクロブレンド物が、前記共重合体（B）の存在下で、単量体（a）、単量体（b）および単量体（c）を共重合して共重合体（A）を形成して得られた共重合体混合物である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。

〔6〕前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の第1のフッ素樹脂組成物と、前記共重合体（B）とを含み、前記共重合体（A）と前記共重合体（B）の合計に対する前記共重合体（A）の割合が4～30質量%であることを特徴とする第2のフッ素樹脂組成物。

〔7〕前記第2のフッ素樹脂組成物が、前記第1のフッ素樹脂組成物と前記共重合体（B）との溶融混練物である、〔6〕に記載のフッ素樹脂組成物。

[0010] 〔8〕下記共重合体（A）と下記共重合体（B）とを含み、共重合体（A）と下記共重合体（B）の合計量に対する共重合体（A）の割合が4～30質量%であり、下記フィッシュアイが200個/m²未満である、フッ素樹脂組成物。

共重合体（A）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位と下記単量体（c）に由来する単位とを含み、単量体（a）に由来する単位と単量体（b）に由来する単位のモル比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20であり、全単位に対する単量体（c）に由来する単位の割合が0.2～3モル%であり、かつ、下記メルトフローレートが0.5dg／分以下である、共重合体。

共重合体（B）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位を含み、下記単量体（c）に由来する単位を実質的に含まず、単量体（a）の単位と単量体（b）の単位のモル比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20である、

共重合体。

単量体 (a) : テトラフルオロエチレン。

単量体 (b) : エチレン。

単量体 (c) : 重合性炭素-炭素二重結合を2つ以上有する単量体。

メルトフローレート: ASTM D 3159-10に準じて、温度が297℃、荷重が49Nの条件下で測定した、直径2mm、長さ8mmのオリフィスから10分間に流れ出す共重合体 (B) の質量。

フィッシュアイ: 単軸押出装置 (田辺プラスチック機械株式会社製) を用いて、フッ素樹脂組成物を下記のフィルム作製条件にて押出成形して厚さ200μmのフィルムを作製し、前記フィルムの表面から無作為に選択される面積0.25m²の領域中に存在するサイズ0.05mm²以上のフィッシュアイの数を目視で測定し、その数を4倍して1m²当たりのフィッシュアイの数 (個/m²) を算出する。(フィルム作製条件)

温度: C1/C2/C3/ダイ=300℃/300℃/300℃/300℃、

L/D: 25、

シリンダー径: 30mm、

スクリー: フルフライト、

圧縮比: 3.2、

スクリー回転速度: 14rpm、

ダイ幅: 150mm、

エアギャップ: 23mm、

引き取り速度: 1m/分、

ロール温度: 150℃、

吐出量: 3kg/時。

[0011] [9] 下記共重合体 (B) の存在する重合系で、下記単量体 (a)、下記単量体 (b) および下記単量体 (c) を共重合させて下記共重合体 (A) を形成することを特徴とするフッ素樹脂組成物の製造方法。

共重合体（A）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位と下記単量体（c）に由来する単位とを含み、単量体（a）に由来する単位と単量体（b）に由来する単位のモル比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20、かつ、全単位に対する単量体（c）に由来する単位の割合が0.2～3モル%である、共重合体。

共重合体（B）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位を含み、下記単量体（c）に由来する単位を実質的に含まず、単量体（a）の単位と単量体（b）の単位のモル比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20である、共重合体。

単量体（a）：テトラフルオロエチレン。

単量体（b）：エチレン。

単量体（c）：重合性炭素－炭素二重結合を2つ以上有する単量体。

[10] 単量体（a）と単量体（b）を含みかつ単量体（c）を実質的に含まない単量体混合物を重合させて前記共重合体（B）を形成し、引き続き前記共重合体（B）が存在する重合系に単量体（a）と単量体（b）と単量体（c）とを含む単量体混合物を供給して重合を行って前記共重合体（A）を形成する、[9]に記載のフッ素樹脂組成物の製造方法。

[11] フッ素樹脂組成物における、前記共重合体（A）と前記共重合体（B）の合計に対する前記共重合体（A）の割合が4～70質量%である、[9]または[10]に記載のフッ素樹脂組成物の製造方法。

[12] 前記[9]～[11]のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物の製造方法で得られた第1のフッ素樹脂組成物と前記共重合体（B）とを熔融混練し、前記共重合体（A）と前記共重合体（B）の合計に対する前記共重合体（A）の割合が4～30質量%である第2のフッ素樹脂組成物を製造することを特徴とするフッ素樹脂組成物の製造方法。

[0012] [13] 前記[1]～[8]のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物からな

る成形物。

[14] 前記[1]～[8]のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物からなる発泡成形物。

[15] 前記[1]～[8]のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物からなる被覆層を有する被覆電線。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、伸長変形性に優れ、成形物の力学強度に優れるフッ素樹脂組成物およびその製造方法、ならびに該フッ素樹脂組成物を用いた成形物（以下、フッ素樹脂組成物を用いた成形物を単に「成形物」ともいう。）、発泡成形物および被覆電線を提供できる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「単量体」とは、重合性炭素－炭素二重結合を有する化合物である。

「単量体に由来する単位」（「単量体単位」ともいう。）とは、単量体が重合することによって形成された、単量体分子から構成される構成単位であり、単量体分子の一部が分解によって消失していてもよい。

「分岐構造」とは、単位の繰り返しからなる分子鎖が途中で分岐した構造を意味し、単位を構成する単量体の一部であるペンダント基からなる分岐は、分岐構造には含めない。

[0015] <<共重合体>>

本発明における共重合体（A）と共重合体（B）は、いずれも、単量体（a）に由来する単位（以下、「（a）単位」という。）と下記単量体（b）に由来する単位（以下、「（b）単位」という。）を含む共重合体であり、両共重合体は単量体（c）に由来する単位（以下、「（c）単位」という。）の有無ないしその含有量の点で相違する。

[0016] <共重合体（A）>

共重合体（A）は、（a）単位と（b）単位と（c）単位とを含む。共重

合体（A）は、必要に応じて、下記単量体（d）に由来する単位（以下、「（d）単位」という。）を含んでもよい。

[0017] 単量体（a）：

単量体（a）は、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）である。

共重合体（A）が（a）単位を有することによって、成形物の耐熱性、耐候性、耐薬品性、ガスバリア性、燃料バリア性等が優れる。

[0018] 単量体（b）：

単量体（b）は、エチレン（以下、「E」ともいう。）である。

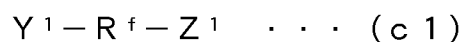
共重合体（B）が（b）単位を有することによって、フッ素樹脂組成物の熔融流動性、成形物の力学強度が優れる。

[0019] 単量体（c）：

単量体（c）は、重合性炭素－炭素二重結合を2つ以上有する単量体である。

（c）単位は、分子鎖の分岐点となる。（c）単位を有することによって、共重合体（A）は分岐構造を有する。共重合体（A）が分岐構造を有することによって、フッ素樹脂組成物の伸長変形性が優れる。

[0020] 単量体（c）としては、下式（c1）で表される化合物が好ましい。



ただし、 R^f はフルオロアルキレン基であり、 Y^1 および Z^1 はそれぞれ独立に、ビニル基、トリフルオロビニル基またはトリフルオロビニルオキシ基である。

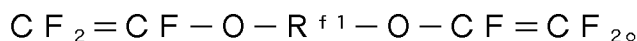
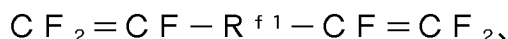
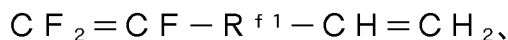
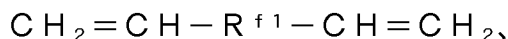
R^f は、成形物の物性が良好である点から、炭素数1～8のフルオロアルキレン基が好ましい。フルオロアルキレン基としては、ポリフルオロアルキレン基が好ましい。

R^f は、共重合体（A）の物性が良好である点から、ペルフルオロアルキレン基が好ましく、炭素数2～8のペルフルオロアルキレン基が好ましく、炭素数4～8のペルフルオロアルキレン基がより好ましく、入手の容易性の点

から、炭素数4または6のペルフルオロアルキレン基が特に好ましい。

Y¹およびZ¹は、共重合性が良好である点から、ビニル基またはトリフルオロビニルオキシ基が好ましい。Y¹およびZ¹は、入手の容易性の点から、同一であることが好ましい。

[0021] 式(c 1)で表される化合物としては、たとえば、下記のものが挙げられる。

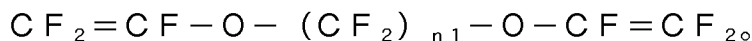
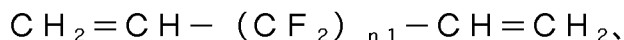


ただし、R^{f1}は炭素数1～8のフルオロアルキレン基である。

R^{f1}の好ましい態様は、R^fの好ましい態様と同様である。

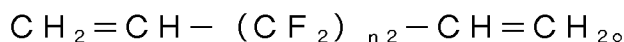
[0022] 単量体(c)は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

単量体(c)としては、入手の容易性の点から、下記のものが好ましい。



ただし、n1は4～8の整数である。

[0023] 単量体(c)としては、下記のもの(以下、単量体(c 1)という。)が特に好ましい。単量体(c 1)が重合性炭素-炭素二重結合がビニル基であるため、その重合性から、(c 1)単位は(a)単位と隣接する確率が高く、(b)単位と隣接する確率は低い。したがって、炭化水素鎖が並ぶ可能性が低く、共重合体(A)は熱的に安定となる。



ただし、n2は4または6である。

[0024] 単量体(d)：

単量体（d）は、単量体（a）、単量体（b）および単量体（c）以外の他の単量体である。

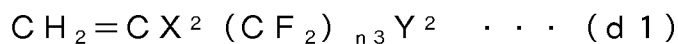
共重合体（A）は、（d）単位を有することが好ましい。

[0025] 単量体（d）は、重合性炭素－炭素二重結合を1つ有するものであることが好ましい。

単量体（d）としては、たとえば、炭化水素系オレフィン（ただし、Eを除く。）、不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン、不飽和基に水素原子を有さないフルオロオレフィン（ただし、TFEを除く。）、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）、ビニルエーテル、ビニルエステル、アクリレート、メタクリレート、酸無水物等が挙げられる。

[0026] 炭化水素系オレフィン（ただし、Eを除く。）としては、プロピレン、ブテン等が挙げられる。

不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィンとしては、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、下式（d1）で表される化合物（以下、単量体（d1）という。）等が挙げられる。



ただし、 X^2 および Y^2 はそれぞれ水素原子またはフッ素原子であり、 $n-3$ は2～10の整数である。

[0027] 不飽和基に水素原子を有さないフルオロオレフィン（ただし、TFEを除く。）としては、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。

ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）等が挙げられる。

ビニルエーテルとしては、アルキルビニルエーテル、（フルオロアルキル）ビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、メチルビニロキシブチルカーボネート等が挙げられる。

ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニル等が挙げられる。

アクリレートやメタクリレートとしては、（ポリフルオロアルキル）アクリレート、（ポリフルオロアルキル）メタクリレート等が挙げられる。

酸無水物としては、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

[0028] 単量体（d）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

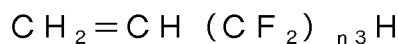
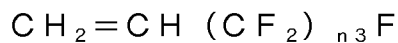
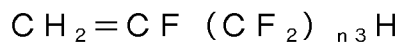
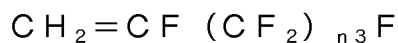
単量体（d）としては、単量体（d 1）が好ましい。共重合体（A）が単量体（d 1）に由来する単位（以下、（d 1）単位という。）を有すると、成形物の力学強度がより優れる。たとえばフッ素樹脂組成物からなる被覆層を有する被覆電線は、被覆層にクラック等が生じにくく、耐久性に優れる。

単量体（d 1）における X^2 は、入手の容易性の点から、水素原子が好ましい。

単量体（d 1）における Y^2 は、熱安定性の点から、フッ素原子が好ましい。

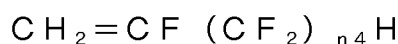
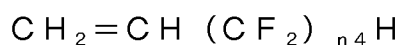
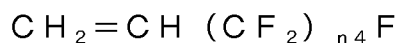
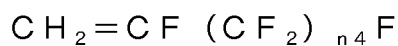
単量体（d 1）における n_3 は、共重合体（A）の物性の点から、2～6の整数が好ましく、2～4の整数がより好ましい。

[0029] 単量体（d 1）の具体例としては、下記のもの挙げられる。



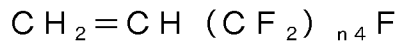
ただし、 n_3 は2～10の整数である。

[0030] 単量体（d 1）としては、下記のもの好ましい。



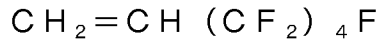
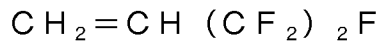
ただし、 n_4 は2～6の整数である。

[0031] 単量体（d 1）としては、下記のものより好ましい。



ただし、 $n-4$ は 2～6 の整数である。

単量体 (d1) としては、下記のものゝ特に好ましい。



[0032] 共重合体 (A) は、(a) 単位と、(b) 単位と、(c) 単位とからなるものでもよく、(a) 単位と、(b) 単位と、(c) 単位と、(d) 単位とからなるものでもよい。

共重合体 (A) としては、(a) 単位と、(b) 単位と、(c) 単位と、(d) 単位とからなる共重合体ゝ好ましい。なかでも、前記 (d) 単位として少なくとも、(d1) 単位を含む共重合体ゝ好ましい。

[0033] 組成：

共重合体 (A) 中の (a) 単位と (b) 単位とのモル比 [(a) 単位 / (b) 単位] は、20 / 80～80 / 20 であり、40 / 60～70 / 30 が好ましく、50 / 50～60 / 40 が特に好ましい。(a) 単位 / (b) 単位が前記範囲の下限値以上であれば、成形物が耐熱性、耐候性、耐薬品性、ガスバリア性、燃料バリア性等の特性に優れる。(a) 単位 / (b) 単位が前記範囲の上限値以下であれば、成形用組成物が溶融流動性に優れ、成形物が力学強度に優れる。

[0034] 共重合体 (A) 中の (c) 単位の含有量は、共重合体 (A) を構成する全単位の合計 (100 モル%) に対して 0.2～3 モル% であり、0.3～2 モル% が好ましく、0.4～1.5 モル% がより好ましく、0.4～1.0 モル% が特に好ましい。(c) 単位の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、成形用組成物の溶融張力が充分に高くなり、伸長変形性に優れる。(c) 単位の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、成形用組成物の溶融流動性、成形物の力学強度等が優れる。

[0035] 共重合体 (A) が (d) 単位を含む場合、共重合体 (A) 中の (d) 単位の含有量は、(a) 単位と (b) 単位との合計 (100 モル%) に対して 0

、0.1～20モル％が好ましく、0.05～15モル％がより好ましく、0.1～10モル％がさらに好ましく、0.1～7モル％が特に好ましい。

共重合体（A）が（d1）単位を含む場合、（d1）単位の割合は、（a）単位と（b）単位との合計に対して0.1～7モル％が好ましく、0.5～5モル％がより好ましく、0.5～3.5モル％がさらに好ましく、0.7～3.5モル％が特に好ましい。

（d）単位の割合が前記範囲の下限值以上であれば、成形物の力学強度がより優れる。たとえば被覆電線の被覆層としたときに、該被覆層が、ストレスクラック等の生じにくい耐久性に優れたものとなる。（d）単位の割合が前記範囲の上限値以下であれば、共重合体（A）の結晶性が高くなるため、共重合体（A）の融点が十分に高くなり、成形物の硬度が十分に高くなる。

[0036] メルトフローレート：

共重合体（A）の下記メルトフローレート（以下、MFRともいう。）は、0.5 dg／分以下であり、0 dg／分であってもよい。共重合体（A）のMFRは、0～0.3 dg／分が好ましく、0～0.1 dg／分がより好ましく、0～0.05 dg／分が特に好ましい。共重合体（A）のMFRが前記の上限値以下であれば、成形用組成物の伸長変形性が優れる。

MFR：ASTM D 3159-10に準じて、温度が297℃、荷重が49 Nの条件下で測定した、直径2 mm、長さ8 mmのオリフィスから10分間に流れ出す共重合体（A）の質量。

[0037] 貯蔵弾性率 G' および損失正接 $\tan \delta$ ：

共重合体（A）は、貯蔵弾性率 G' が $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{25}$ Pa、かつ損失正接 $\tan \delta$ が $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0$ であることが好ましく、貯蔵弾性率 G' が $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{23}$ Pa、かつ損失正接 $\tan \delta$ が $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0$ であることがより好ましく、貯蔵弾性率 G' が $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{21}$ Pa、かつ損失正接 $\tan \delta$ が $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0$ であることが特に好ましい。

損失正接 $\tan \delta$ は、貯蔵弾性率 G' （Pa）に対する損失弾性率 G'' （

P a) の割合 (損失弾性率 G'' / 貯蔵弾性率 G') である。

貯蔵弾性率 G' は弾性率を反映した物性値であり、共重合体 (A) の場合、(c) 単位の含有量 (分岐構造の導入量) が多いほど、貯蔵弾性率 G' が高くなる傾向がある。損失弾性率 G'' は、粘度を反映したポリマー固有の物性値であり、分子量が高くなることで、粘度が上がり、損失弾性率 G'' が高くなる傾向がある。

貯蔵弾性率 G' が前記範囲の下限値以上であり、損失正接 $\tan \delta$ が前記範囲の上限値以下であれば、フッ素樹脂組成物における X/W が高くなり、優れた伸長変形性を付与することができる。

貯蔵弾性率 G' が前記範囲の上限値以下であり、損失正接 $\tan \delta$ が前記範囲の下限値以上であれば、フッ素樹脂組成物の溶融成形時の表面外観荒れ (メルトフラクチャー) が顕在化しにくい。

[0038] <共重合体 (B)>

共重合体 (B) は、(a) 単位と (b) 単位とを含み、(c) 単位を実質的に含まない。共重合体 (B) は、必要に応じて、単量体 (d) に由来する単位を含んでもよい。(c) 単位を実質的に含まないとは、(c) 単位の含有量が多いと溶媒溶解性が低下することより、共重合体 (B) が後述の溶媒に溶解しうる程度まで含有していてもよいことを意味する。前記共重合体 (A) は後述の溶媒に共重合体 (A) 溶解しない程度の含有量の (c) 単位を含む。共重合体 (B) は (c) 単位を含まないことがより好ましい。

[0039] 単量体 (a)、単量体 (b)、単量体 (c)、単量体 (d) はそれぞれ、共重合体 (A) において示したものと同様である。

共重合体 (B) における単量体 (a)、単量体 (b) および単量体 (d) の好ましい態様も共重合体 (A) と同様である。

[0040] 共重合体 (B) は、(a) 単位と、(b) 単位とからなるものでもよく、(a) 単位と、(b) 単位と、(d) 単位とからなるものでもよい。

共重合体 (B) としては、(a) 単位と、(b) 単位と、(d) 単位とからなる共重合体が好ましい。なかでも、前記 (d) 単位として少なくとも、

(d 1) 単位を含む共重合体が好ましい。

[0041] 共重合体 (A) および共重合体 (B) の両方が (d) 単位を有する場合、各共重合体における (d) 単位は同じでも異なってもよい。

混練性を良好にするために融点を近くするという点では、共重合体 (A) が有する (d) 単位と、共重合体 (B) が有する (d) 単位とが同じであることが好ましい。たとえば、共重合体 (A) における (d) 単位が $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ に由来する単位である場合、共重合体 (B) における (d) 単位も $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ に由来する単位であることが好ましい。

[0042] 組成：

共重合体 (B) 中の (a) 単位と (b) 単位とのモル比 [(a) 単位 / (b) 単位]、共重合体 (B) 中の (d) 単位の含有量それぞれの好ましい範囲は、共重合体 (A) における好ましい範囲と同様である。

共重合体 (B) における (a) 単位 / (b) 単位、(d) 単位の含有量はそれぞれ、共重合体 (A) と同じでもよく異なってもよい。

[0043] MFR：

共重合体 (B) の下記 MFR は、1 ~ 1000 dg / 分が好ましく、3 ~ 500 dg / 分がより好ましく、5 ~ 300 dg / 分が特に好ましい。該 MFR は、共重合体 (B) の溶融流動性を表す指標であり、分子量の目安となる。MFR が大きいほど分子量が低く、小さいほど分子量が高い。共重合体 (B) の MFR が前記範囲の下限値以上であれば、組成物 (I) の溶融流動性がより優れる。共重合体 (B) の MFR が前記範囲の上限値以下であれば、組成物 (I) の成形物の力学強度がより優れる。

MFR : ASTM D 3159-10 に準じて、温度が 297℃、荷重が 49 N の条件下で測定した、直径 2 mm、長さ 8 mm のオリフィスから 10 分間に流れ出す共重合体 (B) の質量。

[0044] <共重合体の製造方法>

上記共重合体 (A) および共重合体 (B) は、それぞれ、上記組合せの単量体を重合して製造される。単量体の重合方法としては、特に制限はなく、

たとえば、単量体を反応器に導入し、ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤を用いて共重合させる方法が採用できる。

- [0045] 重合方法の例としては、塊状重合；重合媒体としてフッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素等の有機溶媒を使用する溶液重合；重合媒体として水性媒体及び必要に応じて適当な有機溶媒を使用する懸濁重合；重合媒体として水性媒体及び乳化剤を使用する乳化重合；等が挙げられる。

重合方法としては、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤、重合媒体の存在下に単量体（a）、単量体（b）等の単量体を共重合させる溶液重合が特に好ましい。

重合は、一槽又は多槽式の攪拌型重合装置、管型重合装置等を使用し、回分式又は連続式操作として実施することができる。

- [0046] ラジカル重合開始剤としては、一般に用いられているものを使用できる。

ラジカル重合開始剤としては、半減期が10時間である温度が0～100℃である開始剤が好ましく、20～90℃である開始剤がより好ましい。例えば、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジイソプロピルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート；tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル；イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の非フッ素系ジアシルペルオキシド； $(Z(CF_2)_pCOO)_2$ （ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、pは1～10の整数である。）等の含フッ素ジアシルペルオキシド；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等が挙げられる。

- [0047] 連鎖移動剤としては、一般に用いられているものを使用でき、たとえばメタノール、エタノール等のアルコール；1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロハイドロカーボン；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン

等のハイドロカーボン等が挙げられる。

連鎖移動剤の添加量は、通常、重合媒体に対して、0.01～100質量％程度である。連鎖移動剤の添加量（連鎖移動剤の濃度）を調整することにより、得られる共重合体の分子量を調整できる。連鎖移動剤の添加量が上記範囲内で高くなるほど、低分子量の共重合体を得られる傾向がある。

[0048] 重合媒体としては、フッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素等の有機溶媒、水性媒体等が挙げられる。

溶液重合の重合媒体としては、ハイドロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロカーボン、アルコール等が使用できる。

乳化重合の重合媒体としては、水が使用される。水に、アルコール等の水溶性の有機媒体を添加してもよい。

懸濁重合の重合媒体としては、水が使用される。水に、ハイドロフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロカーボン等の有機媒体を添加してもよい。

[0049] ハイドロフルオロカーボンとしては、1, 1, 2, 2-テトラフルオロシクロブタン、 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CFHCFHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{CF}_3)\text{CFHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等が挙げられる。なかでも、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ （ペルフルオロペンチルジフルオロメタン）が好ましい。

クロロフルオロカーボンとしては、1, 1, 2-トリクロロトリフルオロエタン等が挙げられる。

ハイドロクロロフルオロカーボンとしては、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロ-1, 3-ジクロロプロパン、1-フルオロ-1, 1-ジクロロエタン等が挙げられる。

ハイドロフルオロエーテルとしては、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ 等が挙げられる。

ハイドロカーボンとしては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。

アルコールとしては、メタノール、エタノール等が挙げられる。

[0050] 重合条件は特に限定されるものではないが、重合温度は通常 $0\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、 $20\sim 90^\circ\text{C}$ がより好ましい。重合圧力は $0.1\sim 10\text{MPa}$ が好ましく、 $0.5\sim 3\text{MPa}$ がより好ましい。重合圧力を調整することにより、得られる共重合体の分子量を調整でき、また、溶融粘度も調整できる。重合圧力が上記範囲で高くなるほど、得られる共重合体は低MFR（高分子量）になり、溶融粘度が高くなる傾向がある。

[0051] 共重合体を得るためには、反応器に、初期仕込みとして単量体（a）と単量体（b）とを、単量体（a）／単量体（b）＝ $95/5\sim 30/70$ のモル比で仕込み、重合の進行に伴い（圧力が低下するため）、圧力が一定となるように、目的の組成での単量体（a）と単量体（b）との混合ガスを連続的に仕込むことが好ましい。

単量体（c）や単量体（d）の仕込みは、反応前に必要量仕込み、反応の進行に伴い目的の組成となるように連続的に仕込むことが好ましい。

[0052] 《フッ素樹脂組成物》

本発明のフッ素樹脂組成物は、前記共重合体（A）と前記共重合体（B）との非溶融ミクロブレンド物からなるフッ素樹脂組成物（「第1のフッ素樹脂組成物」ともいう。以下、「組成物（X）」という。）、および、該組成物（X）と前記共重合体（B）とを含むフッ素樹脂組成物（「第2のフッ素樹脂組成物」ともいう。以下、「組成物（Y）」という。）である。

組成物（X）は成形用の樹脂組成物として溶融成形により各種成形物の製造に使用することができる。また、組成物（X）をいわゆるマスターバッチとして用い、共重合体（B）と混合して、新たな樹脂組成物である組成物（Y）とするために使用することもできる。

[0053] <組成物（X）とその製造方法>

本発明の組成物（X）は、共重合体（A）と共重合体（B）との非溶融ミクロブレンド物であって、該非溶融ミクロブレンド物中の共重合体（A）と共重合体（B）の合計量に対する共重合体（B）の割合が4～70質量%である、非溶融ミクロブレンド物からなる。

非溶融ミクロブレンド物とは、共重合体（A）と共重合体（B）とが溶融過程を経ることなく混合されている状態の混合物であって、両共重合体を実質的に均一に分布している混合物をいう。「実質的に」均一とは少なくとも一方が微粒子状で存在してもよいことを意味する。具体的には、共重合体（A）と共重合体（B）からなる微粒子の集合物、共重合体（A）の微粒子と共重合体（B）の微粒子の混合物、共重合体（B）からなる連続相中に共重合体（A）が微粒子状で分散しているもの（微粒子を含む連続相は粒状等の形状をなす）、などが挙げられる。非溶融ミクロブレンド物はまた共重合体（A）と共重合体（B）の均一な混合物であってもよい。

[0054] 共重合体（A）、共重合体（B）はいずれも溶媒溶解性が低く、特に共重合体（A）は後述の特定の溶媒にも溶解しがたいことより、共重合体溶液を使用して非溶融ミクロブレンド物を得ることは困難である。また、共重合体の微粒子からなる粉体を混合して均一な混合粉体とすることは、一般的に粉体の特性上困難である。

一方、前記共重合体の製造においては、共重合体の微粒子や膨潤した粒子が重合媒体に分散した分散液が得られる。懸濁重合や乳化重合の場合に限らず、溶液重合においても、生成する共重合体は重合媒体中に微粒子として析出することがある。溶液重合においては生成する共重合体は重合媒体に膨潤した粒子となることが少なくない。したがって、共重合体（A）の微粒子が重合媒体に分散した分散液と共重合体（B）の微粒子や膨潤粒子が重合媒体に分散した分散液とを混合し、混合分散液から重合媒体を除去して2種の共重合体の均一なまたは実質的に均一なブレンド物とすることができる。

[0055] さらに、一方の共重合体が存在する重合系で単量体の重合を行って他方の

共重合体を形成することにより非溶融マイクロブレンド物を製造することができる。すなわち、一方の共重合体の微粒子や膨潤した粒子が重合媒体に分散した分散液中で他方の共重合体を形成することにより、両共重合体が共存する微粒子や膨潤粒子が重合媒体中に存在する分散液を製造することができ、また、両共重合体それぞれの微粒子や膨潤粒子が重合媒体中に共存する分散液を製造することができる。この分散液から重合媒体を除去して、微粒子状、粒子状、塊状等のマイクロブレンド物が得られる。特に、共重合体（A）の溶媒溶解性が低いことより、共重合体（B）の微粒子や膨潤した粒子が重合媒体に分散した分散液中で単量体を重合して共重合体（A）を形成して非溶融マイクロブレンド物を製造することが好ましい。この好ましい態様については後述する。

[0056] なお、上記共重合体の微粒子とは、従来の方法で共重合体（A）や共重合体（B）を溶液重合、懸濁重合、乳化重合等により製造した場合に通常重合媒体中に形成される共重合体微粒子にほぼ等しい微粒子をいい、その平均粒径は $300\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、膨潤粒子とはその微粒子が重合媒体を含んで膨潤している状態の粒子であり、その粒子径は様々でありその測定も困難であるが、膨潤粒子を凝集させることなく重合媒体を除去すれば上記微粒子と同程度の微粒子となると考えられる。

[0057] 組成物（X）中の共重合体（A）と共重合体（B）との合計に対する共重合体（A）の含有量は、 $4\sim70$ 質量％であり、 $10\sim60$ 質量％が好ましく、 $20\sim40$ 質量％がより好ましい。共重合体（A）の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、組成物（Y）を作製する際に、任意の割合で共重合体（A）の含量を決定しブレンドすることが可能となる。共重合体（A）の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、組成物（Y）を作製する際に、共重合体（A）を細かく微分散することが可能であり、高い X/W と優れた力学強度を両立することが可能となる。

[0058] なお、共重合体（A）と共重合体（B）との合計に対する共重合体（A）

の割合が前記の範囲内であるかどうかは、組成物（X）に、共重合体（B）を溶解し、共重合体（A）を溶解しない溶媒を添加し、共重合体（A）と共重合体（B）とを分離することによって確認できる。

すなわち、共重合体（A）と共重合体（B）とでは、（c）単位を含む共重合体（A）の方が、溶媒への溶解性が低い。たとえば共重合体（B）は、イソホロン、3',5'-ビス（トリフルオロメチル）アセトフェノン、その他含フッ素ベンゾニトリル、含フッ素安息香酸、含フッ素安息香酸エステル、含フッ素ニトロベンゼン、含フッ素フェニルアルキルアルコール、含フッ素フェノール、含フッ素フェノールのエステル、含フッ素芳香族ケトンなどいずれかの溶媒に溶解する。対して共重合体（A）は、前記の溶媒に溶解せず、不溶分（ゲル分）として残る。そのため、共重合体（A）と共重合体（B）とを分離できる。

このようにして分離した共重合体（A）の質量と、前記の溶媒に溶解した共重合体（B）の質量とから、共重合体（A）と共重合体（B）との合計に対する共重合体（A）の割合を求めることができる。

[0059] <組成物（X）の好ましい製造方法>

前記のように、組成物（X）は、共重合体（A）と共重合体（B）の一方の共重合体が存在する重合系で単量体の重合を行って他方の共重合体を形成することにより製造することが好ましい。より好ましくは、共重合体（B）が存在する重合系で単量体の重合を行って共重合体（A）を形成することにより製造する。

共重合体（B）が存在する重合系は、共重合体（B）を単量体の重合により製造して得られた、共重合体（B）の微粒子や膨潤粒子が重合媒体に分散している分散液を使用することが好ましい。この共重合体（B）分散液に共重合体（A）を形成するための単量体と必要により重合開始剤等を加えて重合を行って共重合体（A）を形成し、得られた共重合体（A）と共重合体（B）の微粒子や膨潤粒子（これら粒子は、個々には、共重合体（A）と共重合体（B）の両者からなる粒子であっても、一方の共重合体のみからなる粒

子であってもよい)を含む分散液から重合媒体を除去して、微粒子状、粒子状、塊状等の組成物(X)を得る。

[0060] より具体的には、たとえば、まず前記共重合体の製造方法に従い、共重合体(B)の分散液を製造する。重合方法は溶液重合が好ましい。溶液重合により、共重合体(B)の膨潤粒子が重合媒体に分散した分散液が得られる。この分散液に、必要によりラジカル重合開始剤や連鎖移動剤を添加し、共重合体(A)を製造するための単量体を導入して重合を行い、共重合体(A)を形成する。

共重合体(B)を形成するための重合と共重合体(A)を形成するための重合とは別々に行ってもよく、連続して行ってもよい。重合工程が単純化されることより、重合を連続的に行うことが好ましい。たとえば、溶液重合により共重合体(B)の分散液を先ず製造し、得られた分散液が存在する重合装置内で、引き続き、得られた分散液に共重合体(A)を形成する単量体を導入して重合を行い、共重合体(A)を形成する。連続して重合を行う場合は、共重合体(B)を製造するために使用するラジカル重合開始剤や連鎖移動剤の量を共重合体(A)を製造するために必要となる量を加えた量とすることにより、ラジカル重合開始剤や連鎖移動剤を新たに添加することなく共重合体(A)を形成することもできる。

[0061] <<成形用組成物>>

組成物(X)は、成形用組成物として成形物の製造に使用できる。また、組成物(X)に各種配合剤を配合して、成形用組成物として成形物の製造に使用できる。

組成物(X)を含む成形用組成物から成形物を製造する場合、通常、成形用組成物を溶融混練して成形する。組成物(X)のみを成形に使用する場合には、混練することなく溶融成形することもできる。しかし、組成物(X)のみを成形に使用する場合であっても溶融混練して成形することが好ましい。

配合剤は熱溶融性の樹脂であってもよい。熱溶融性の樹脂は共重合体(B

）であってもよい。組成物（X）と共重合体（B）と任意に他の配合剤とともに熔融混練して成形し、成形物を製造することができる。また、組成物（X）と共重合体（B）を熔融混練してペレット状等の形状の成形用材料とし、その成形用材料を成形用組成物として使用して成形物を製造することもできる。

前記組成物（Y）は、組成物（X）と共重合体（B）を熔融混練して製造された成形用材料として使用される組成物である。

[0062] 組成物（Y）は、組成物（X）中の共重合体（B）と熔融混練により配合した共重合体（B）とを含む。両者を区別する場合、以下、組成物（X）中の共重合体（B）を「共重合体（B 1）」、熔融混練により配合した共重合体（B）を「共重合体（B 2）」という。

共重合体（B 1）と共重合体（B 2）はいずれも共重合体（B）の範疇の共重合体であるが、両者は異なってもよい。たとえば、単量体単位の種類や組成が異なってもよく、MFR等の物性が異なってもよい。しかし、組成物（Y）の熔融流動性、伸長変形性等の物性および成形物の力学強度等の物性が良好であるためには共重合体（B 1）と共重合体（B 2）はほぼ同じ物性を有していることが好ましく、そのためには単量体単位の種類や組成がほぼ同じであることが好ましい。

[0063] 組成物（Y）中の共重合体（A）と共重合体（B）との合計に対する共重合体（A）の割合は、4～30質量%であり、5～25質量%が好ましく、6～20質量%がより好ましい。共重合体（A）の割合が前記範囲の下限值以上であれば、組成物（Y）の伸長変形性が優れる。共重合体（A）の割合が前記範囲の上限値以下であれば、組成物（Y）の熔融流動性、力学物性が良好であって優れた伸長変形性を有する。

組成物（X）は組成物（Y）の原料となることより、成形用組成物として使用される場合よりも共重合体（A）の含有量が高くてもよい。しかし、組成物（X）を成形用組成物として使用する場合は、共重合体（A）と共重合体（B）の合計に対する共重合体（A）の割合が4～30質量%の組成物（

X) が使用される。成形用組成物として使用される組成物 (X) における共重合体 (A) の割合は、5 ~ 25 質量% がより好ましく、6 ~ 20 質量% が特に好ましい。

なお、成形用組成物として使用される、組成物 (X) を含む組成物 (Y) 以外の組成物、組成物 (Y)、および、組成物 (Y) を含む組成物を、合わせて、以下、「組成物 (Z)」という。

組成物 (Z) の物性としては、下記フィッシュアイ数、 X/W 、MIT 折り曲げ寿命のいずれか、好ましくはその2以上を満たすことが好ましい。

[0064] <フィッシュアイ>

組成物 (Z) は、下記フィッシュアイが200個/ m^2 未満であり、100個/ m^2 未満がより好ましく、50個/ m^2 未満が特に好ましい。

該フィッシュアイは、魚の目のような形状の樹脂塊であり、組成物 (Z) 中での共重合体 (A) の分散状態を示す指標である。フィッシュアイの数が少ないほど、共重合体 (A) が微細かつ均一に組成物 (Z) 中に分散していることを示す。

該フィッシュアイが前記の上限値以下であれば、共重合体 (A) が十分に微細かつ均一に組成物 (Z) 中に分散しているため、組成物 (Z) の成形物が力学強度に優れる。

[0065] フィッシュアイ：単軸押出装置（田辺プラスチック機械株式会社製）を用いて、組成物 (Z) を下記のフィルム作製条件にて押出成形して厚さ200 μm のフィルムを作製し、前記フィルムの表面から無作為に選択される面積0.25 m^2 の領域中に存在するサイズ0.05 mm^2 以上のフィッシュアイの数を目視で測定し、その数を4倍して1 m^2 当たりのフィッシュアイの数（個/ m^2 ）を算出する。（フィルム作製条件）

温度：C1 / C2 / C3 / ダイ = 300°C / 300°C / 300°C / 300°C、

L / D : 25、

シリンダー径：30 mm、

スクリー：フルフライト、
圧縮比：3.2、
スクリー回転速度：14 rpm、
ダイ幅：150 mm、
エアギャップ：23 mm、
引き取り速度：1 m/分、
ロール温度：150℃、
吐出量：3 kg/時 (h)。

なお、上記のフィルム作成過程でフィッシュアイを低減させる部材（たとえば、焼結フィルターなど）の使用やフィッシュアイとなりうる成分を除去する操作等を行うことなく、上記記載の押出条件で実施するものとする。

[0066] 本発明においては、組成物（Z）が組成物（X）と共重合体（B）との熔融混合で製造されることにより、共重合体（A）と共重合体（B）とを単純に熔融混合する場合に比べて、共重合体（A）と共重合体（B）とがより均一に混合され、フィッシュアイの数が少なくなる。

[0067] X/W

組成物（Z）の熔融張力 X （N）と該熔融張力 X を測定する際の荷重 W （N）との比（ X/W ）は、 $4.0 \times 10^{-5} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ [N/N] であることが好ましく、 $4.5 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ [N/N] がより好ましく、 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.7 \times 10^{-4}$ [N/N] が特に好ましい。

X/W が前記範囲の下限値以上であれば、組成物（Z）の伸長変形性がより優れ、上限値以下であれば、組成物（I）の熔融成形性、組成物（Z）の成形物の力学強度等がより優れる。

X/W は、共重合体（A）中の（c）単位の含有量、共重合体（A）と共重合体（B）との合計に対する共重合体（A）の割合等によって調整できる。たとえば共重合体（A）中の（c）単位の含有量が前記の範囲内であれば、（c）単位の含有量が多いほど、 X/W が大きくなる傾向がある。また、共重合体（A）と共重合体（B）との合計に対する共重合体（A）の割合が

多いほど、 X/W が大きくなる傾向がある。

[0068] <M I T 折り曲げ寿命>

組成物（Z）は、下記M I T 折り曲げ寿命が5 0 0 0～3 0 万回であることが好ましく、1 万～3 0 万回が特に好ましい。該M I T 折り曲げ寿命が前記範囲の下限值以上であれば、組成物（Z）の成形物が力学強度（特に耐折り曲げ性）に優れる。

M I T 折り曲げ寿命：組成物（Z）からなる幅12.5 mm、厚さ0.220～0.236 mmの短冊状の測定試料を作製し、ASTM D-2176に準じて、折り曲げ試験機M I T-D（東洋精機社製）を用い、荷重：12.25 N（1.25 kg）、折り曲げ角度：±135度、室温の条件で、測定試料の折り曲げ試験を行い、該測定試料が破断するまでの折り曲げ回数をM I T 折り曲げ寿命とする。

組成物（Z）のM I T 屈曲回数は、共重合体（A）中の（c）単位の含有量や分子量、共重合体（B）の分子量、組成物（Z）中の共重合体（A）の含有量、共重合体（A）、（B）中に含まれる（d）単位の含有量等によって調整できる。

[0069] 組成物（Z）は、本発明の効果を損なわない範囲において、配合剤を含んでいてもよい。組成物（X）の場合、組成物（X）に配合剤（ただし、共重合体（B）以外のもの）を配合して組成物（Z）とすることができる。組成物（Y）の場合、組成物（X）と共重合体（B）を溶融混練して組成物（Y）を製造する際に、配合剤を配合して配合剤を含む組成物（Z）とすることができる。また、組成物（Y）に配合剤（ただし、共重合体（B）以外のもの）を配合して組成物（Z）とすることができる。配合剤は、組成物（X）、組成物（X）と共重合体（B）、または組成物（Y）を、溶融混練しつつ混合して均一に配合することが好ましい。成形用組成物の形状としては、粉体やペレット状等の粒状体が挙げられる。

配合剤としては、共重合体（A）、共重合体（B）以外の溶融成形性を有する樹脂、添加剤等が挙げられる。

溶融成形性を有する樹脂としては、共重合体（A）および共重合体（B）以外のE T F E系共重合体、E T F E系共重合体以外の熱可塑性フッ素樹脂、末端基にアミノ基を有するポリアミド系樹脂（P A 1 1, P A 1 2, P A 6 1 2, P A 6, P A 6 6, P A 6 T, P A 9 T等）およびそのエラストマー、水酸基を有するポリエステル系樹脂（P E T, P B T等）、水酸基を有するポリビニリアルコール系樹脂、エポキシ基を有するエチレンーグリシジルメタアクリレート系共重合体等が挙げられる。

添加剤としては、顔料、紫外線吸収剤、充填剤、架橋剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、核剤、発泡剤、油剤、染料等が挙げられる。

[0070] 組成物（Z）を製造するための溶融混練は、公知の方法により行うことができる。たとえば、公知の混練機により、所望の配合量で組成物（X）と共重合体（B）と、必要により配合剤とを溶融混練する方法が挙げられる。

混練機としては、インターナルミキサー、一軸混練機、二軸混練機、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機等が挙げられる。中でも、二軸押出機、多軸押出機等の押出成形機が好ましい。

溶融混練温度は、すべての樹脂成分（共重合体（A）および共重合体（B））、並びにそれら以外の溶融成形性の樹脂が配合されている場合はその樹脂）が溶融する温度であればよく、混練する樹脂成分の種類に応じて適宜設定できる。溶融混練温度は、典型的には、260～360℃であり、270～340℃が好ましい。

[0071] 組成物（X）や組成物（Y）は、いったん組成物（Z）とすることなく成形物の製造に使用することができる。たとえば、溶融混練していない組成物（X）を必要により配合剤とともに溶融混練過程を有する成形装置で成形して、結果的に溶融混練された組成物（X）からなる成形物を製造することができる。また、溶融混練していない組成物（X）と共重合体（B）と必要により配合剤とともに溶融混練過程を有する成形装置で成形して成形物を製造することができる。この場合は、成形装置内で組成物（X）と共重合体（B）とが溶融混練され、結果的に組成物（Y）からなる成形物が製造される。

上記の場合も、成形装置内の溶融混練過程前の混合物全体を組成物としてみれば、組成物（Z）とみなすことができる。

また、組成物（Z）の組成と当該組成物（Z）の成形物の組成は通常同一である。しかし、成形の過程で消失する成分がある場合には両者は異なることがある。たとえば、溶融混練時にガス化するまたは分解してガスを発生する発泡剤を使用した場合、通常発泡成形物を構成する材料（気泡中のガスを除く）の組成と組成物（Z）の組成とは異なる。逆に、溶融成形時に溶融物にガスを混入して発泡成形物を製造する場合には、発泡成形物を構成する材料（気泡中のガスを除く）の組成と組成物（Z）の組成とは同一である。

このように、組成物（Z）の組成と成形物の組成が異なることはあるが、発泡剤等の消失する添加剤の有無を除けば、両者の組成は通常同一である。特に、共重合体（A）と共重合体（B）の相対的な割合は変化しない。

[0072] 上記組成物（Z）および成形物である組成物中の共重合体（A）と共重合体（B）との合計の含有量は、組成物の総質量に対し、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%が特に好ましい。共重合体（A）と共重合体（B）との合計の含有量が前記の下限值以上であれば、共重合体（A）と共重合体（B）とからなる樹脂の特性を損なうことなく他の樹脂や配合剤の特性を発現することができる。

共重合体（A）と共重合体（B）との合計の含有量の上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。

[0073] <作用効果>

以上説明した本発明の成形用組成物にあっては、共重合体（A）と共重合体（B）とを含み、共重合体（A）と共重合体（B）との合計に対する共重合体（A）の割合が4～30質量%であり、所定の手順で測定されるフィッシュアイが200個/m²未満であるため、伸長変形性と力学強度（耐折り曲げ性等）とを共に優れたものとすることができる。

[0074] 伸長変形性に優れるため、伸長変形を伴う各種成形において成形用組成物を用いることで、良好な成形物を得ることができる。

たとえば、成形用組成物の溶融発泡時に伸ばされた部分は、粘度が大きくなるため伸びすぎず、伸びていない部分は、粘度が低いため伸ばされる。その結果、溶融発泡成形において、良好な気泡を形成しやすい。すなわち、気泡が小さく、気泡の大きさが不均一になりにくく、発泡成形物の比重が低く、空隙率が高く、気泡数密度が高く、発泡倍率が高い発泡成形物が得られる。

また、ブロー成形、インフレーション成形、フィルム成形（Ｔダイキャスト成形）においては、成形物の厚さが均一になりやすい。溶融紡糸においては、繊維の径が均一になりやすい。フィルム成形（Ｔダイキャスト成形）においては、ネックイン、変形（波打ち、肌荒れ等）が発生しにくい。

[0075] 《成形物》

成形物の形状等は、特に限定されない。具体例としては、電線被覆材、発泡成形物、フィルム、シート、ベルト、チューブ、ホース、タンク、ボトル、離型フィルム、浮遊材等の軽量構造材、クッション等の緩衝材、電氣的絶縁材、断熱材、遮音材等が挙げられる。中でも、電線被覆材、発泡成形物が好ましい。より具体的な用途として、下記に限定されるものではないが、高周波機器用、医療用、ブロードバンド用、移動通信体用のアンテナ線用、ケーブルテレビ用の同軸ケーブルや、車載用、航空機用、ファクトリーオートメーション用のワイヤーハーネス部材などが挙げられる。また、半導体及び液晶パネル製造装置用のロボット機器などの生産設備機器間を接続するための産業用ワイヤーハーネス部材や、マルチメディア関連の産業機器装置の内部配線および機器間接続用のワイヤーハーネス部材も挙げられる。なお、電線被覆材として用いられる場合、本発明の成形物は、芯線を覆うように形成される。発泡成形物を電線被覆材として用いて発泡電線被覆材としてもよい。

[0076] 組成物（Ｚ）は、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により成形することができる。得られた成形体の形状はシート状、繊維状、膜状、チューブ状など特に限定されな

い。また、繊維は、モノフィラメント、マルチフィラメントなど特に形状は限定されない。また得られた成形体を延伸して多孔体とすることもできる。また得られた成形体上にコーティングを形成したり他の樹脂等で積層構造を形成することもできる。

前記成形体から得られた繊維を織物、不織物、フェルト、編物など布状にすることもできる。得られた布は、そのまま衣類などに用いることができるだけでなく、防護衣料等の複合積層体や電解膜等の基材として用いることもできる。基材として用いる場合は多孔体であることが好ましい。

[0077] 前記成形体の具体的な用途は、衣類等であれば例えば、特表2012-525288号公報に記載された耐火性保護衣料等に用いられる柔軟性生地複合体の熱安定性対流バリア、特表2012-519535号公報に記載された化学防護スーツに用いられる耐久性化学防護材料の多孔性支持層、特表2012-526937号公報に記載された単一壁の軽量テント構造体の外側フィルム面のラミネートなどが挙げられる。

また、膜等の基材としては、特開2014-005471号公報に記載された燃料電池や電解槽に用いられる膜電極アセンブリの膜の多孔質支持体、特表2014-513734号公報に記載された衣類等に用いる帯電防止被膜の非導電性基材や該非導電性層を含むケーブル、特表2014-525847号公報に記載された電子ワイヤ及びケーブル等医学デバイスに用いられる親水コーティングを形成された延伸フルオロポリマーなどが挙げられる。また、成形体から得られた繊維を、特表2012-512770号公報の段落[0017][0018]等に記載された用途に用いることもできる。

[0078] 本発明の成形物は、前記組成物（Z）等を溶融成形して得られる。

溶融成形方法としては、射出成形、押し出し成形、ブロー成形、インフレーション成形、プレス成形、トランスファ成形、カレンダー成形等の公知の溶融成形法が挙げられる。溶融成形法は溶融発泡成形法であってもよい。

[0079] 以上説明した本発明の成形物にあっては、力学強度（耐折り曲げ性等）が良好である。また、生産性も良好である。

[0080] 《発泡成形物》

本発明の発泡成形物は、前記成形された組成物からなる発泡成形物である。

発泡成形物の形状等は、特に限定されない。具体例としては、前述の成形物で挙げたものが挙げられる。中でも、発泡成形物を電線被覆材として用いて、発泡電線被覆材としたものが好ましい。

本発明の発泡成形物は、前記組成物（Z）等を溶融発泡成形して得られる。

溶融発泡成形法としては、公知の溶融発泡成形法が挙げられる。

[0081] 以上説明した本発明の発泡成形物にあっては、力学強度（耐折り曲げ性等）が良好である。また、形成される気泡が良好なものである。また、生産性も良好である。

[0082] 《被覆電線》

本発明の被覆電線は、前記成形された組成物からなる被覆層を有するものである。

被覆電線としては、たとえば、芯線と、その表面を被覆する、前記成形された組成物からなる被覆層とを有するものが挙げられる。

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。

芯線の断面直径は、 $10\mu\text{m}$ ～ 3mm が好ましい。

被覆層の厚さは、 $5\mu\text{m}$ ～ 2mm が好ましい。

被覆電線の断面直径は、 $20\mu\text{m}$ ～ 5mm が好ましい。

電線は、溶融押出成形法、溶融発泡押出成形法等の公知の方法で製造できる。たとえば、前記組成物（Z）等を溶融させ、芯線の周りに押し出して、前記芯線の表面を被覆する被覆層を形成することにより被覆電線が得られる。

[0083] 以上説明した本発明の被覆電線にあっては、被覆層がサーマルストレスク

ラック耐性に優れ、かつ被覆層の力学強度（耐折り曲げ性等）が良好である。また、生産性も良好である。

また、被覆層が溶融発泡成形法により形成されたもの、すなわち発泡電線被覆材である場合には、被覆層に形成される気泡が良好なものである。被覆層が発泡電線被覆材である被覆電線（発泡被覆電線）は、車載用、航空機用、ファクトリーオートメーション用のワイヤーハーネス部材などとして用いるのが好ましい。

実施例

[0084] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。

各例で使用した評価方法を以下に示す。

[0085] 〔評価方法〕

<共重合体の組成>

溶融NMR測定および全フッ素含有量測定から共重合体中の各単位のリモル比を求めた。ただし、(c)単位を含む共重合体の含有量を測定する場合、上記測定に加え、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いて、共重合体の組成（各単位の含有量）を求めた。

[0086] <融点>

SII DSC 6220型示差走査熱量計装置（セイコー電子社製）を用いて10℃/minの速度で昇温したときの融解ピーク（℃）を測定し、その測定値を融点とした。

[0087] <MFR>

ASTM D 3159-10に準じて、温度が297℃、荷重が49N（5kg）の条件下で、直径2mm、長さ8mmのオリフィスから10分間に流れ出す樹脂成分の質量を測定した。

[0088] <不溶成分含量評価>

各例で得た組成物（樹脂成分のみを溶融混練して得た組成物1～6）を、該組成物の濃度が0.1質量%となるようにイソホロンに添加し200℃に

加熱して溶解させた。得られた溶液を、フィルターろ過し、溶液中の不溶成分を回収した。該不溶成分を180℃15時間で乾燥させ、乾燥後の不溶成分の質量を測定した。その測定値と、イソホロンに添加した組成物の質量とから、組成物中の不溶成分含量（質量％）を求めた。

[0089] <共重合体（A）のMFR>

上記の不溶成分含量評価に記載の方法で得られた不溶成分のMFRを測定した。その値を共重合体（A）のMFRとした。

[0090] <共重合体（A）の粘弾性>

上記の不溶成分含量評価に記載の方法で得られた不溶成分（共重合体A）を、共重合体（A）の融点+55℃、10MPaの圧力で、厚み1mmのプレスフィルムを作製した。得られたプレスフィルムを直径25mmの円盤状に切り抜き、評価サンプルとした。

評価サンプルについて、回転型レオメータ（RHEOMETER CSM（BOHLIN製））を用いて、共重合体（A）の融点+65℃における貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、損失正接 $\tan \delta$ を測定した。評価サンプルのフィクスチャーとして、直径が25mmの平行円盤を使用し、フィクスギャップは1.0mmとした。粘弾性は、測定樹脂の融点+65℃において、周波数0.11Hzで測定した。

[0091] <X/W>

溶融張力Xの測定は、キャピログラフ（東洋精機製作所社製）を用い、直径1mm、長さ10mmで流入角90度のコーン付ダイスを使用し、以下の手順で行った。

各例で得た核剤配合組成物（樹脂成分のみからなる組成物に核剤を添加したもの）を300℃でプレス成形し、厚さ1mmのシートを作製した。そのシートを5mm角程度に細かく切断したものの10gを、核剤配合組成物の融点+50℃に設定したバレルに挿入した。次に上部よりピストンを挿入して、核剤配合組成物が溶融しバレル温度が核剤配合組成物の融点+50℃で安定するまで5分間放置した。次にピストンを速度5mm/minで降下さ

せ、ピストンにかかる荷重が一定になるまで待ち、荷重が一定になった後、引取り装置の引取り速度を 3 m/min とし、ダイスより流出した核剤配合組成物のストランドを切れないようにゆっくりと引取り装置に導き、ストランドを引き落としした。このときにかかる引き落とし強度を 1 分間測定した。測定された引き落とし強度について、測定期間中の平均値を算出し、その値を溶融張力 $X \text{ (mN)}$ とした。

前記溶融張力 X と、その測定の際にピストンにかかる荷重が一定になったときの荷重 $W \text{ (N)}$ とから、 $X/W \text{ [N/N]}$ の値を算出した。

[0092] <発泡状態評価>

下記に示す発泡試験装置を用い、下記に示す発泡成形条件（押出条件）1～6のいずれかにより、各例で得た核剤配合組成物の発泡電線成形を行って被覆電線を作製した。すなわち、核剤配合組成物を溶融発泡させ、芯線（芯線径：0.5 mm、材質：銅）の周りに押し出して、該芯線の表面を被覆する被覆層を形成した。

得られた被覆層（発泡成形物）の切断面を目視で観察し、気泡の形状およびその分布状態の均一性により発泡状態を評価した。

[0093] （発泡試験装置）

押出機のシリンダー径：50 mm、

押出機の L/D ：33、

押出機のダイ幅：3.0 mm、

押出機のチップ：1.5 mm、

押出機のランド：7.0 mm。

[0094] （発泡成形条件1）

温度：C1/C2/C3/C4/C5/アダプター/ヘッド/ダイ = $310^\circ\text{C}/320^\circ\text{C}/320^\circ\text{C}/310^\circ\text{C}/310^\circ\text{C}/300^\circ\text{C}/280^\circ\text{C}/280^\circ\text{C}$ 、

スクリー回転速度：13 rpm、

発泡剤種：二酸化炭素

発泡剤流量：18 mL／分、

樹脂圧力：15 MPa、

樹脂温度：310℃、

コーン長：20 mm。

[0095] （発泡成形条件2）

温度：C1／C2／C3／C4／C5／アダプター／ヘッド／ダイ＝310℃／320℃／320℃／310℃／310℃／300℃／280℃／280℃、

スクリー回転速度：30 rpm、

発泡剤種：二酸化炭素

発泡剤流量：18 mL／分、

樹脂圧力：15 MPa、

樹脂温度：310℃、

コーン長：20 mm。

[0096] （発泡成形条件3）

温度：C1／C2／C3／C4／C5／アダプター／ヘッド／ダイ＝310℃／320℃／320℃／310℃／310℃／300℃／280℃／280℃、

スクリー回転速度：13 rpm、

発泡剤種：二酸化炭素

発泡剤流量：27 mL／分、

樹脂圧力：15 MPa、

樹脂温度：310℃、

コーン長：20 mm。

[0097] （発泡成形条件4）

温度：C1／C2／C3／C4／C5／アダプター／ヘッド／ダイ＝310℃／320℃／320℃／310℃／310℃／300℃／280℃／280℃、

スクリー回転速度：13 rpm、

発泡剤種：二酸化炭素

発泡剤流量：18 mL/分、

樹脂圧力：7 MPa、

樹脂温度：310℃、

コーン長：20 mm。

[0098] (発泡成形条件5)

温度：C1/C2/C3/C4/C5/アダプター/ヘッド/ダイ=310℃/320℃/320℃/310℃/310℃/300℃/270℃/270℃、

スクリー回転速度：13 rpm、

発泡剤種：二酸化炭素

発泡剤流量：18 mL/分、

樹脂圧力：15 MPa、

樹脂温度：310℃、

コーン長：20 mm。

[0099] (発泡成形条件6)

温度：C1/C2/C3/C4/C5/アダプター/ヘッド/ダイ=310℃/320℃/320℃/310℃/310℃/300℃/300℃/300℃、

スクリー回転速度：13 rpm、

発泡剤種：二酸化炭素

発泡剤流量：18 mL/分、

樹脂圧力：15 MPa、

樹脂温度：310℃、

コーン長：20 mm。

[0100] <フィッシュアイ評価>

各例で得た核剤配合組成物を、単軸押出装置（田辺プラスチック機械株

式会社製)を用いて、下記のフィルム作製条件にて押出成形して厚さ200 μm のフィルムを作製した。該フィルムの表面から無作為に面積0.25 m^2 の領域を選択し、該領域中に存在するサイズ0.05 mm^2 以上のフィッシュアイの数を目視で測定した。その数を4倍して1 m^2 当たりのフィッシュアイの数(個/ m^2)を算出した。

前記で測定されるフィッシュアイは、不溶分によるものと考えられる。フィルム表面にサイズ0.05 mm^2 以上のフィッシュアイ(樹脂の塊)による凹凸が形成されていると外観が損なわれることに加え、力学強度の低下が懸念される。

[0101] (フィルム作製条件)

温度: C1/C2/C3/ダイ=300°C/300°C/300°C/300°C、

L/D: 25、

シリンダー径: 30 mm、

スクリー: フルフライト、

圧縮比: 3.2、

スクリー回転速度: 14 rpm、

ダイ幅: 150 mm、

エアギャップ: 23 mm、

引き取り速度: 1 m/分、

ロール温度: 150°C、

吐出量: 3 kg/時。

[0102] <MIT折り曲げ寿命>

各例で得た第二の組成物からなる幅12.5 mm、厚さ0.220~0.236 mmの短冊状の測定試料を作製し、ASTM D-2176に準じて、折り曲げ試験機MIT-D(東洋精機社製)を用い、荷重: 12.25 N(1.25 kg)、折り曲げ角度: ± 135 度、室温の条件で、測定試料の折り曲げ試験を行った。該測定試料が破断するまでの折り曲げ回数をMIT

折り曲げ寿命（回）とした。

[0103] 〔製造例 1：組成物（X-1）の製造〕

21 L の攪拌機付き圧力容器に、脱気後、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ （以下、 C_6H と記す。）の 19.3 kg、メタノールの 0.20 kg、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ （以下、PFBEと記す。）の 0.083 kg、テトラフルオロエチレン（以下、TFEと記す。）の 2.3 kg およびエチレン（以下、Eと記す。）の 0.13 kg を室温において仕込んだ。ついで 66℃ に昇温させ、 α -ブチルペルオキシピバレート（10 時間半減期温度 55℃）の 2 質量％溶液（溶媒： C_6H ）の 80 mL を仕込み、重合を開始させた。重合の進行に伴い圧力が低下するため、圧力が一定になるように TFE と E との混合ガス（TFE/E = 54/46 モル比）を連続的に仕込んだ。また前記混合ガス（TFE と E との合計モル量を 100 モル％とした場合）に対して 1.5 モル％の割合で PFBE を連続的に仕込んだ。重合開始後の前記混合ガスの仕込み量が 1 kg になった時点で $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ （以下、「ジエン」と記す。）の 0.0195 kg を添加し、以降、前記混合ガスに対して 0.6 モル％に相当する比率でジエンを連続的に仕込んだ。仕込んだ混合ガス量が 1.5 kg になった時点で内温を室温まで冷却し、未反応ガスを空放し、圧力容器を開放した。圧力容器の内容物を C_6H で洗浄し、ガラスフィルタでろ過し、乾燥させて組成物（X-1）の 1.5 kg を得た。

組成物（X-1）（共重合体（A）および共重合体（B）を含む。）における TFE 単位/E 単位/PFBE 単位/ジエン単位のモル比は 54.0/46.0/1.53/0.20 であった。融点は 257℃ で、MFR は 5 dg/分であった。

尚、得られた組成物（X-1）は可溶溶媒に浸潤させると、可溶成分と不溶成分とに分けられた。その内の不溶成分をフィルター濾過により回収し乾燥させた。不溶成分を熱分解ガスクロマトグラフィーにより組成分析を行った結果、不溶成分（共重合体（A））における TFE 単位/E 単位/PFB

E単位／ジエン単位のモル比は54.0／46.0／1.53／0.60であった。また、該不溶成分のMFRは0 dg／分であった。

[0104] 〔製造例2：共重合体（B－1）の製造〕

21 Lの攪拌機付き圧力容器に、脱気後、C6Hの19.3 kg、メタノールの0.195 kg、PFBEの0.083 kg、TFEの2.3 kgおよびEの0.13 kgを室温において仕込んだ。ついで66℃に昇温させ、t-ブチルペルオキシピバレート（10時間半減期温度55℃）の2質量％溶液（溶媒：C6H）の80 mLを仕込み、重合を開始させた。重合の進行に伴い圧力が低下するため、圧力が一定になるようにTFEとEとの混合ガス（TFE／E＝54／46モル比）を連続的に仕込んだ。また前記混合ガス（TFEとEの合計モル量を100モル％とした場合）に対して1.5モル％の割合でPFBEを連続的に仕込んだ。仕込んだ混合ガス量が1.5 kgになった時点で内温を室温まで冷却し、未反応ガスを空放し、圧力容器を開放した。圧力容器の内容物をC6Hで洗浄し、ガラスフィルタでろ過し、乾燥させて共重合体（B－1）の1.5 kgを得た。

共重合体（B－1）におけるTFE単位／E単位／PFBE単位のモル比は54.0／46.0／1.50であった。融点は155℃で、MFRは34 dg／分であった。

[0105] 〔製造例3：共重合体（A－a）の製造〕

21 Lの攪拌機付き圧力容器に、脱気後、C6Hの19.3 kg、メタノールの0.20 kg、PFBEの0.083 kg、ジエンの0.0020 kg、TFEの2.3 kgおよびEの0.13 kgを室温において仕込んだ。ついで66℃に昇温させ、t-ブチルペルオキシピバレート（10時間半減期温度55℃）の2質量％溶液（溶媒：C6H）の80 mLを仕込み、重合を開始させた。重合の進行に伴い圧力が低下するため、圧力が一定になるようにTFEとEとの混合ガス（TFE／E＝54／46モル比）を連続的に仕込んだ。前記混合ガスに対して1.5モル％の割合でPFBEを連続的に仕込んだ。前記混合ガスに対して0.1モル％に相当する比率でジエンを連

続的に仕込んだ。仕込んだ混合ガス量が1.5 kgになった時点で内温を室温まで冷却し、未反応ガスを空放し、圧力容器を開放した。圧力容器の内容物をC6Hで洗浄し、ガラスフィルタでろ過し、乾燥させて共重合体(A-a)の1.5 kgを得た。

共重合体(A-a)におけるTFE単位/E単位/PFBE単位/ジエン単位のモル比は54.0/46.0/1.53/0.06であった。融点は256℃で、MFRは0 dg/分であった。

[0106] [製造例4：共重合体(A-b)の製造]

21 Lの攪拌機付き圧力容器に、脱気後、C6Hの19.3 kg、メタノールの0.20 kg、PFBEの0.083 kg、ジエンの0.0016 kg、TFEの2.3 kgおよびEの0.13 kgを室温において仕込んだ。ついで66℃に昇温させ、t-ブチルペルオキシピバレート(10時間半減期温度55℃)の2質量%溶液(溶媒：C6H)の80 mLを仕込み、重合を開始させた。重合の進行に伴い圧力が低下するため、圧力が一定になるようにTFEとEとの混合ガス(TFE/E=54/46モル比)を連続的に仕込んだ。前記混合ガスに対して1.5モル%の割合でPFBEを連続的に仕込んだ。前記混合ガスに対して0.07モル%に相当する比率でジエンを連続的に仕込んだ。仕込んだ混合ガス量が1.5 kgになった時点で内温を室温まで冷却し、未反応ガスを空放し、圧力容器を開放した。圧力容器の内容物をC6Hで洗浄し、ガラスフィルタでろ過し、乾燥させて共重合体(A-b)の1.5 kgを得た。

共重合体(A-b)におけるTFE単位/E単位/PFBE単位/ジエン単位のモル比は54.0/46.0/1.53/0.05であった。融点は257℃で、MFRは2 dg/分であった。

[0107] [製造例5：共重合体(A-c)の製造]

21 Lの攪拌機付き圧力容器に、脱気後、C6Hの19.3 kg、メタノールの0.20 kg、PFBEの0.083 kg、ジエンの0.0195 kg、TFEの2.3 kgおよびEの0.13 kgを室温において仕込んだ。

ついで66℃に昇温させ、t-ブチルペルオキシピバレート（10時間半減期温度55℃）の2質量%溶液（溶媒：C6H）の80mLを仕込み、重合を開始させた。重合の進行に伴い圧力が低下するため、圧力が一定になるようにTFEとEとの混合ガス（TFE/E=54/46モル比）を連続的に仕込んだ。前記混合ガスに対して1.5モル%の割合でPFBEを連続的に仕込んだ。前記混合ガスに対して0.6モル%に相当する比率でジエンを連続的に仕込んだ。仕込んだ混合ガス量が1.5kgになった時点で内温を室温まで冷却し、未反応ガスを空放し、圧力容器を開放した。圧力容器の内容物をC6Hで洗浄し、ガラスフィルタでろ過し、乾燥させて共重合体（A-c）の1.5kgを得た。

共重合体（A-c）におけるTFE単位/E単位/PFBE単位/ジエン単位のモル比は54.0/46.0/1.53/0.60であった。融点は253℃で、MFRは0dg/分であった。

[0108] 〔実施例1〕

ラボプラストミル（東洋精機製作所製、LABO PLASTOMILL、ローラミキサ：R-30）を用い、組成物（X-1）と共重合体（B-1）とを、表2に記載のブレンド比率でドライブレンドし、300℃、100rpmで10分間溶融混練して組成物（組成物1）を得た。

次いで、ラボプラストミル（東洋精機製作所製、LABO PLASTOMILL、ローラミキサ：R-30）を用い、前記組成物1の100質量部と、核剤として窒化ホウ素（昭和電工株式会社製：UHP-S1）の1質量部とをドライブレンドし、300℃、100rpmで10分間溶融混練して核剤配合組成物を得た。

[0109] 〔実施例2〕

ブレンド比率を表2に示すように変更した以外は実施例1と同様にして組成物（組成物2）および核剤配合組成物を得た。

[0110] 〔比較例1〕

組成物（X-1）の代わりに共重合体（A-a）を用い、ブレンド比率を

表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして組成物（組成物 3）および核剤配合組成物を得た。

[0111] 〔比較例 2〕

組成物（X-1）の代わりに共重合体（A-b）を用い、ブレンド比率を表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして組成物（組成物 4）および核剤配合組成物を得た。

[0112] 〔比較例 3〕

組成物（X-1）の代わりに共重合体（A-c）を用い、ブレンド比率を表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして組成物（組成物 5）および核剤配合組成物を得た。

[0113] 〔比較例 4〕

組成物（X-1）と共重合体（B-1）とのブレンド比率を表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして組成物（組成物 6）および核剤配合組成物を得た。

[0114] 表 1 に、組成物（X-1）、共重合体（B-1）、（A-a）～（A-c）それぞれの組成と MFR を示す。

表 2 に、各例での共重合体のみからなる組成物 1～6 におけるブレンド比率、組成物中の共重合体（A）と共重合体（B）との質量比（A：B）の推定値、実際に測定した組成物中の不溶成分含量、不溶成分の組成、MFR、貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および損失正接 $\tan \delta$ を示す。

表 3 に、各例で得た核剤を配合した組成物の X/W、発泡状態、フィッシュアイ、MIT 折り曲げ寿命の評価結果を示す。

[0115] ここで、A：B の推定値は、組成物（X-1）を用いた例においては、下記式により求められる共重合体（A）と共重合体（B）の質量と、前記ブレンド比率とから求めた。組成物（X-1）の代わりに共重合体（A-a）～（A-c）を用いた例においては、共重合体（A-a）～（A-c）と共重合体（B-1）との質量比をそのまま A：B の値とした。

（共重合体（A）の質量）＝（組成物（X-1）の質量）× {（ジエンを

添加した時点以降に仕込んだ T F E と E の総質量) / (重合開始後に仕込んだ T F E と E の総質量) }

(共重合体 (B) の質量) = (組成物 (X-1) の質量) - (共重合体 (A) の質量)

[0116] [表1]

	組成(モル比)				MFR
	TFE	E	PFBE	ジエン	dg/min
組成物(X-1)	54.0	46.0	1.53	0.20	5
共重合体(B-1)	54.0	46.0	1.50	—	34
共重合体(A-a)	54.0	46.0	1.53	0.06	0
共重合体(A-b)	54.0	46.0	1.53	0.05	2
共重合体(A-c)	54.0	46.0	1.53	0.60	0

[0117]

[表2]

	組成物	ブレンド比率[質量比] (A:Bの推定値)	不溶成分 含量 (質量%)	不溶成分(共重合体(A))								損失正接 $\tan \delta$ (=G''/G')
				組成(モル比)			MFR dg/min	貯蔵 弾性率G' Pa	損失 弾性率G''			
									Pa			
				TFE	E	PFBE	ジエン					
実施例1	組成物1	X-1:B-1=21:79 (A:B=7:93)	6.5	54.0	46.0	1.53	0.60	0	3.3×10^{19}	1.7×10^{18}	5.2×10^{-2}	
実施例2	組成物2	X-1:B-1=30:70 (A:B=10:90)	10	54.0	46.0	1.50	0.60	0	3.3×10^{18}	1.7×10^{18}	5.2×10^{-2}	
比較例1	組成物3	A-a:B-1=7:93 (A:B=7:93)	6.3	— (=A-a)					4.5×10^4	2.8×10^4	6.2×10^{-1}	
比較例2	組成物4	A-b:B-1=10:90 (A:B=10:90)	<0.1	— (=A-b)					4.0×10^4	2.4×10^4	6.1×10^{-1}	
比較例3	組成物5	A-c:B-1=7:93 (A:B=7:93)	6.7	— (=A-c)					3.2×10^{19}	1.7×10^{18}	5.3×10^{-2}	
比較例4	組成物6	X-1:B-1=9:91 (A:B=3:97)	2.8	54.0	46.0	1.50	0.60	0	3.3×10^{18}	1.7×10^{18}	5.2×10^{-2}	

[0118]

[表3]

	組成[質量比]	荷重W [N]	溶融張力X [mN]	X/W [N/N]=[10^{-5}]	発泡状態評価 条件	結果	フィッシュアイ 個/cm ²	MIT [回]
実施例1	組成物1:核剤=100:1	221	14	6.3×10^{-5}	1~6	全て均一	0	20000
実施例2	組成物2:核剤=100:1	245	20	8.2×10^{-5}	1	均一	0	17000
比較例1	組成物3:核剤=100:1	186	7	3.8×10^{-5}	1~6	全て不均一	90	20000
比較例2	組成物4:核剤=100:1	202	7	3.5×10^{-5}	1	不均一	0	25000
比較例3	組成物5:核剤=100:1	196	11	5.6×10^{-5}	1	均一	45000	9000
比較例4	組成物6:核剤=100:1	181	7	3.9×10^{-5}	1	不均一	0	17000

[0119] 組成物(X-1)と共重合体(B-1)とをブレンドして得た実施例1～2の核剤配合組成物は、X/Wが大きく、発泡状態評価の結果が均一であり、伸長変形性に優れていた。また、フィッシュアイの数が少なかった。また

、M I T 折り曲げ寿命が多く、力学強度に優れていた。フィッシュアイの数が少なく、力学強度に優れていたのは、分岐構造が導入された E T F E（共重合体（A））の組成物中での分散状態が良好であるためと推測される。

組成物（X－1）の代わりに、ジエンを最初から仕込んで重合を行って得た共重合体（A－a）、（A－b）を用いた比較例 1～2 の核剤配合組成物は、実施例 1～2 に比べて、X／W が小さく、発泡状態評価の結果が不均一であり、伸長変形性に劣っていた。

組成物（X－1）の代わりに、ジエンの割合を増やした以外は共重合体（A－a）、共重合体（A－b）と同様にして得た共重合体（A－c）を用いた比較例 3 の核剤配合組成物は、フィッシュアイの数が多かった。また、実施例 1～2 に比べて、M I T 折り曲げ寿命が少なく、力学強度に劣っていた。

組成物（X－1）と共重合体（B－1）とを、不溶成分含量が 2.8 質量％となるようにブレンドして得た比較例 4 の核剤配合組成物は、実施例 1～2 に比べて、X／W が小さく、発泡状態評価の結果が不均一であり、伸長変形性に劣っていた。

[0120] なお、2014 年 7 月 4 日に出願された日本特許出願 2014－138959 号および 2015 年 5 月 22 日に出願された日本特許出願 2015－104739 号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記共重合体（A）と下記共重合体（B）との非溶融マイクロブレンド物であって、該非溶融マイクロブレンド物中の共重合体（A）と共重合体（B）の合計量に対する共重合体（A）の割合が4～70質量％である非溶融マイクロブレンド物からなる、フッ素樹脂組成物。

共重合体（A）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位と下記単量体（c）に由来する単位とを含み、単量体（a）に由来する単位と単量体（b）に由来する単位のモル比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20、かつ、全単位に対する単量体（c）に由来する単位の割合が0.2～3モル％である、共重合体。

共重合体（B）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位を含み、下記単量体（c）に由来する単位を実質的に含まず、単量体（a）の単位と単量体（b）の単位のモル比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20である、共重合体。

単量体（a）：テトラフルオロエチレン。

単量体（b）：エチレン。

単量体（c）：重合性炭素－炭素二重結合を2つ以上有する単量体。

[請求項2] 前記単量体（c）が下式（c1）で表される化合物である、請求項1に記載のフッ素樹脂組成物。



ただし、 R^f はフルオロアルキレン基であり、 Y^1 および Z^1 はそれぞれ独立に、ビニル基、トリフルオロビニル基またはトリフルオロビニルオキシ基である。

[請求項3] 前記単量体（c）が、 $CH_2=CH-(CF_2)_{n2}-CH=CH_2$ （ただし、 $n2$ は4または6である。）で表される化合物である、請求

項 1 または 2 に記載のフッ素樹脂組成物。

[請求項4] 前記共重合体 (A) の下記メルトフローレートが 0.5 dg/分 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のフッ素樹脂組成物。

メルトフローレート: ASTM D 3159-10 に準じて、温度が 297°C 、荷重が 49 N の条件下で測定した、直径 2 mm 、長さ 8 mm のオリフィスから 10 分間に流れ出す共重合体 (A) の質量。

[請求項5] 前記非溶融ミクロブレンド物が、前記共重合体 (B) の存在下で、単量体 (a)、単量体 (b) および単量体 (c) を共重合して共重合体 (A) を形成して得られた共重合体混合物である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のフッ素樹脂組成物。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の第 1 のフッ素樹脂組成物と、前記共重合体 (B) とを含み、前記共重合体 (A) と前記共重合体 (B) の合計に対する前記共重合体 (A) の割合が $4 \sim 30 \text{ 質量\%}$ であることを特徴とする第 2 のフッ素樹脂組成物。

[請求項7] 前記第 2 のフッ素樹脂組成物が、前記第 1 のフッ素樹脂組成物と前記共重合体 (B) との溶融混練物である、請求項 6 に記載のフッ素樹脂組成物。

[請求項8] 下記共重合体 (A) と下記共重合体 (B) とを含み、共重合体 (A) と下記共重合体 (B) の合計量に対する共重合体 (A) の割合が $4 \sim 30 \text{ 質量\%}$ であり、下記フィッシュアイが 200 個/m^2 未満である、フッ素樹脂組成物。

共重合体 (A) : 下記単量体 (a) に由来する単位と下記単量体 (b) に由来する単位と下記単量体 (c) に由来する単位とを含み、単量体 (a) に由来する単位と単量体 (b) に由来する単位のモル比〔単量体 (a) に由来する単位/単量体 (b) に由来する単位〕が $20/80 \sim 80/20$ であり、全単位に対する単量体 (c) に由来する単位の割合が $0.2 \sim 3 \text{ モル\%}$ であり、かつ、下記メルトフローレートが 0.5 dg/分 以下である、共重合体。

共重合体（B）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位を含み、下記単量体（c）に由来する単位を実質的に含まず、単量体（a）の単位と単量体（b）の単位のマール比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20である、共重合体。

単量体（a）：テトラフルオロエチレン。

単量体（b）：エチレン。

単量体（c）：重合性炭素－炭素二重結合を2つ以上有する単量体。

メルトフローレート：ASTM D 3159－10に準じて、温度が297℃、荷重が49Nの条件下で測定した、直径2mm、長さ8mmのオリフィスから10分間に流れ出す共重合体（B）の質量。

フィッシュアイ：単軸押出装置（田辺プラスチック機械株式会社製）を用いて、フッ素樹脂組成物を下記のフィルム作製条件にて押出成形して厚さ200μmのフィルムを作製し、前記フィルムの表面から無作為に選択される面積0.25m²の領域中に存在するサイズ0.05mm²以上のフィッシュアイの数を目視で測定し、その数を4倍して1m²当たりのフィッシュアイの数（個／m²）を算出する。

（フィルム作製条件）

温度：C1／C2／C3／ダイ＝300℃／300℃／300℃／300℃、

L／D：25、

シリンダー径：30mm、

スクリー：フルフライト、

圧縮比：3.2、

スクリー回転速度：14rpm、

ダイ幅：150mm、

エアギャップ：23mm、

引き取り速度：1 m／分、

ロール温度：150℃、

吐出量：3 kg／時。

[請求項9] 下記共重合体（B）の存在する重合系で、下記単量体（a）、下記単量体（b）および下記単量体（c）を共重合させて下記共重合体（A）を形成することを特徴とするフッ素樹脂組成物の製造方法。

共重合体（A）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位と下記単量体（c）に由来する単位とを含み、単量体（a）に由来する単位と単量体（b）に由来する単位のモル比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20、かつ、全単位に対する単量体（c）に由来する単位の割合が0.2～3モル％である、共重合体。

共重合体（B）：下記単量体（a）に由来する単位と下記単量体（b）に由来する単位を含み、下記単量体（c）に由来する単位を実質的に含まず、単量体（a）の単位と単量体（b）の単位のモル比〔単量体（a）に由来する単位／単量体（b）に由来する単位〕が20／80～80／20である、共重合体。

単量体（a）：テトラフルオロエチレン。

単量体（b）：エチレン。

単量体（c）：重合性炭素－炭素二重結合を2つ以上有する単量体。

[請求項10] 単量体（a）と単量体（b）を含みかつ単量体（c）を実質的に含まない単量体混合物を重合させて前記共重合体（B）を形成し、引き続き前記共重合体（B）が存在する重合系に単量体（a）と単量体（b）と単量体（c）とを含む単量体混合物を供給して重合を行って前記共重合体（A）を形成する、請求項9に記載のフッ素樹脂組成物の製造方法。

[請求項11] フッ素樹脂組成物における、前記共重合体（A）と前記共重合体（

B)の合計に対する前記共重合体(A)の割合が4～70質量%である、請求項9または10に記載のフッ素樹脂組成物の製造方法。

[請求項12] 請求項9～11に記載のフッ素樹脂組成物の製造方法で得られた第1のフッ素樹脂組成物と前記共重合体(B)とを熔融混練し、前記共重合体(A)と前記共重合体(B)の合計に対する前記共重合体(A)の割合が4～30質量%である第2のフッ素樹脂組成物を製造することを特徴とするフッ素樹脂組成物の製造方法。

[請求項13] 請求項1～8のいずれか一項に記載のフッ素樹脂組成物からなる成形物。

[請求項14] 請求項1～8のいずれか一項に記載のフッ素樹脂組成物からなる発泡成形物。

[請求項15] 請求項1～8のいずれか一項に記載のフッ素樹脂組成物からなる被覆層を有する被覆電線。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/18(2006.01)i, C08F259/08(2006.01)i, C08J9/12(2006.01)i, C08L51/00(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)

C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-183466 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2006-052399 A (Solvay Solexis S.p.A.), 23 February 2006 (23.02.2006), entire text & US 2006/0025529 A1 & EP 1621558 A2	1-15
A	WO 2009/096547 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text & US 2010/0204423 A1 & EP 2239282 A1	1-15

☒ 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
26 August 2015 (26.08.15)

Date of mailing of the international search report
08 September 2015 (08.09.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069153

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 2012-021054 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), entire text (Family: none)	1-15
A	WO 2001/018824 A1 (JUDD WIRE, INC.), 15 March 2001 (15.03.2001), entire text & AU 1105801 A	1-15
A	JP 62-093806 A (Raychem Corp.), 30 April 1987 (30.04.1987), entire text & US 5059483 A & EP 222507 A1	1-15
A	JP 03-231952 A (Hitachi Cable, Ltd.), 15 October 1991 (15.10.1991), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 07-033938 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 03 February 1995 (03.02.1995), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2011-052063 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd., Sumitomo Electric Fine Polymer Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text & US 2011/0213089 A1 & WO 2011/024610 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L27/18(2006.01)i, C08F259/08(2006.01)i, C08J9/12(2006.01)i, C08L51/00(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（I P C））

Int.Cl. C08K3/00 - 13/08, C08L1/00-101/14, C08C19/00 - 19/44, C08F6/00 - 246/00, C08F301/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2003-183466 A (旭硝子株式会社) 2003. 07. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2006-052399 A (ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エー.) 2006. 02. 23, 全文 & US 2006/0025529 A1 & EP 1621558 A2	1-15

☒ 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

2 6 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

5 5 7 9

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
A	WO 2009/096547 A1 (旭硝子株式会社) 2009.08.06, 全文 & US 2010/0204423 A1 & EP 2239282 A1	1-15
A	JP 2012-021054 A (旭硝子株式会社) 2012.02.02, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2001/018824 A1 (JUDD WIRE, INC.) 2001.03.15, 全文 & AU 1105801 A	1-15
A	JP 62-093806 A (レイケム・コーポレーション) 1987.04.30, 全文 & US 5059483 A & EP 222507 A1	1-15
A	JP 03-231952 A (日立電線株式会社) 1991.10.15, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 07-033938 A (住友電気工業株式会社) 1995.02.03, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2011-052063 A (住友電気工業株式会社, 住友電工ファインポリマー株式会社) 2011.03.17, 全文 & US 2011/0213089 A1 & WO 2011/024610 A1	1-15