

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7299788号  
(P7299788)

(45)発行日 令和5年6月28日(2023.6.28)

(24)登録日 令和5年6月20日(2023.6.20)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 F 214/18 (2006.01) C 0 8 F 214/18  
G 0 2 B 1/04 (2006.01) G 0 2 B 1/04

請求項の数 10 (全24頁)

(21)出願番号	特願2019-141642(P2019-141642)	(73)特許権者	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22)出願日	令和1年7月31日(2019.7.31)	(74)代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(65)公開番号	特開2021-24900(P2021-24900A)	(74)代理人	100143236 弁理士 間中 恵子
(43)公開日	令和3年2月22日(2021.2.22)	(72)発明者	川満 昇一 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
審査請求日	令和4年7月20日(2022.7.20)	(72)発明者	杉本 直哉 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		審査官	小森 勇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素共重合体、光学用樹脂組成物、及び光学用樹脂成形体

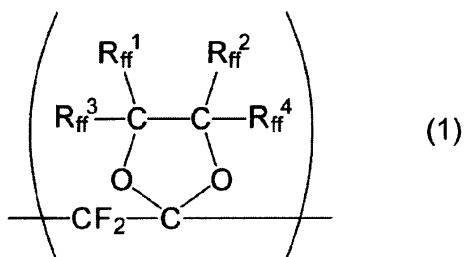
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される構成単位(A)と、  
 下記式(2)で表される構成単位(B)、下記式(3)で表される構成単位(C)、及び下記式(4)で表される構成単位(D)からなる群より選択される少なくとも1つと、  
 を含有する、含フッ素共重合体であって、  
前記含フッ素共重合体が、前記構成単位(B)を含むとき、前記構成単位(B)の含有量が、前記含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し、5~10モル%であり、  
前記含フッ素共重合体が、前記構成単位(C)を含むとき、前記構成単位(C)の含有量が、前記含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し、5~10モル%であり、  
前記含フッ素共重合体が、前記構成単位(D)を含むとき、前記構成単位(D)の含有量が、前記含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し、30~67モル%であり、  
前記含フッ素共重合体を、1cm×6cmおよび厚み100μmのサイズに成形して得られた成形体について、つかみ間隔5cmかつ引張速度10cm/分で引張伸度を測定した場合の引張伸度が、118%以上かつ145%以下である、  
 含フッ素共重合体。

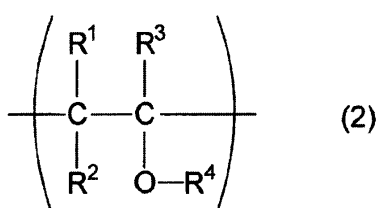
10

## 【化 1】



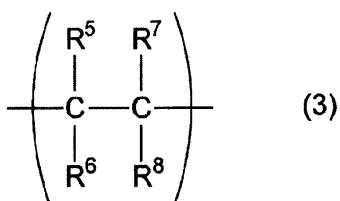
(式(1)中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 $R_{ff}^1$ 及び $R_{ff}^2$ は連結して環を形成してもよい。)

## 【化 2】



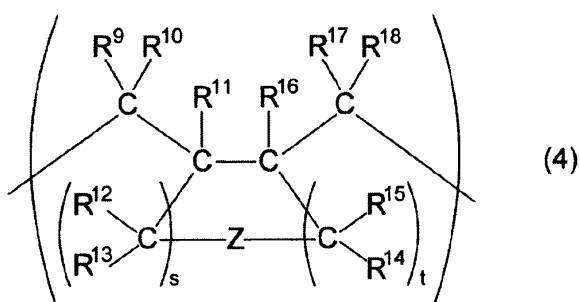
(式(2)中、 $R^1 \sim R^3$ は各々独立に、フッ素原子、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表す。 $R^4$ は、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、環構造を有していてもよい。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。)

## 【化 3】



(式(3)中、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立に、フッ素原子、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、環構造を有していてもよい。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。)

## 【化 4】



10

20

30

40

50

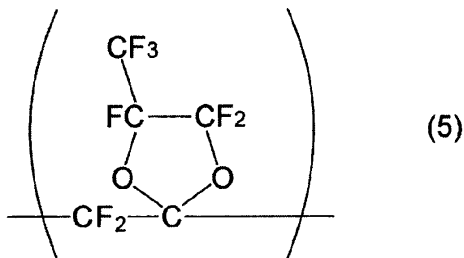
(式(4)中、Zは、酸素原子、単結合、又は $-OC(R^{19}R^{20})O-$ を表し、 $R^9 \sim R^{20}$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1~5のパーフルオロアルコキシ基を表す。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルコキシ基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。 $s$ 及び $t$ はそれぞれ独立に0~5で、かつ $s+t$ が1~6の整数(ただし、Zが $-OC(R^{19}R^{20})O-$ の場合、 $s+t$ は0であってもよい)を表す。)

【請求項2】

前記構成単位(A)が、下記式(5)で表される構成単位を含む、  
請求項1に記載の含フッ素共重合体。

10

【化5】

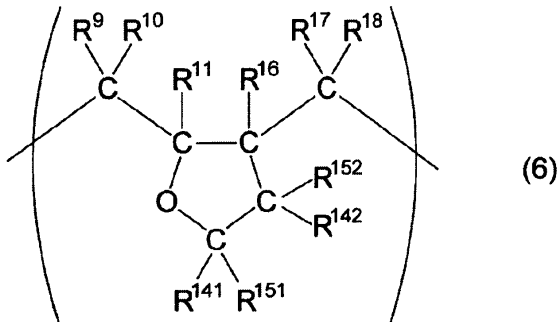


20

【請求項3】

前記構成単位(D)が、下記式(6)で表される構成単位を含む、  
請求項1又は2に記載の含フッ素共重合体。

【化6】



30

(式(6)中、 $R^{141}$ 、 $R^{142}$ 、 $R^{151}$ 、及び $R^{152}$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1~5のパーフルオロアルコキシ基を表す。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルコキシ基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。)

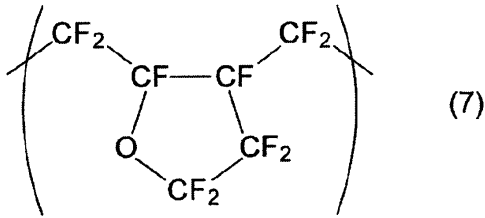
40

【請求項4】

前記構成単位(D)が、下記式(7)で表される構成単位を含む、  
請求項3に記載の含フッ素共重合体。

50

## 【化 7】

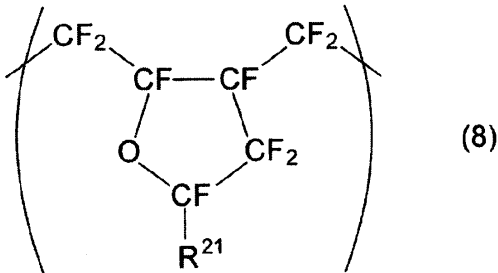


## 【請求項 5】

10

前記構成単位 ( D ) が、下記式 ( 8 ) で表される構成単位を含む、  
請求項 3 又は 4 に記載の含フッ素共重合体。

## 【化 8】



20

( 式 ( 8 ) 中、 $R^{21}$  は、炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基を表す。 )

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の含フッ素共重合体を含む、  
光学用樹脂組成物。

## 【請求項 7】

屈折率調整剤をさらに含む、  
請求項 6 に記載の光学用樹脂組成物。

30

## 【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の光学用樹脂組成物を含む、  
光学用樹脂成形体。

## 【請求項 9】

光伝送体である、  
請求項 8 に記載の光学用樹脂成形体。

## 【請求項 10】

前記光伝送体が、プラスチック光ファイバーである、  
請求項 9 に記載の光学用樹脂成形体。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、含フッ素共重合体と、当該含フッ素共重合体を含む光学用樹脂組成物及び光学用樹脂成形体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

含フッ素重合体は、プラスチック光ファイバー（以下、「POF」と記載する。）や露光部材などの光学部材用の材料として、幅広い分野で利用される有用な物質である。

## 【0003】

例えば、特許文献 1 には、POF の材料として好適に使用される、実質的に C - H 結合

50

を有しない非結晶性の含フッ素重合体として、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体が記載されている。このような含フッ素重合体は、例えば、含フッ素脂肪族環構造を有する単体を重合することによって得ることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2003-98365号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

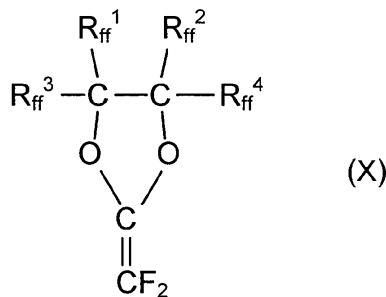
【0005】

近年、光学部材には高い耐熱性が求められることが多い。したがって、光学部材用の材料として用いられる含フッ素重合体には、高い耐熱性を有することが望まれる。

【0006】

上述の、主鎖に含フッ素脂肪族環構造を有する含フッ素重合体について、下記式(X)で表されるパーフルオロ(1,3-ジオキサラン)構造を有する単体を重合することによって得られる含フッ素重合体は、高い耐熱性を有することができる。

【化18】



(式(X)中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1~7のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1~7のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 $R_{ff}^1$ 及び $R_{ff}^2$ は連結して環を形成してもよい。)

【0007】

しかし、本発明者らによる検討の結果、上記式(X)で表されるパーフルオロ(1,3-ジオキサラン)構造を有する単体を重合することによって得られる含フッ素重合体は、高いガラス転移温度を有しており耐熱性に優れているものの、熱分解しやすいという点において改善の余地があった。

【0008】

そこで、本発明は、上記式(X)で表されるパーフルオロ(1,3-ジオキサラン)構造を有する単体を重合することによって得られる含フッ素重合体について、耐熱性を大きく低下させることなく熱分解しやすい点が改善された、熱分解しにくく、かつ高い耐熱性を有する含フッ素重合体を提供することを目的とする。さらに、本発明は、そのような含フッ素重合体が用いられた、熱分解しにくく、かつ高い耐熱性を有する光学用樹脂組成物及び光学用樹脂成形体を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の態様に係る含フッ素共重合体は、  
 下記式(1)で表される構成単位(A)と、  
 下記式(2)で表される構成単位(B)、下記式(3)で表される構成単位(C)、及び下記式(4)で表される構成単位(D)からなる群より選択される少なくとも1つと、  
 を含有する。

10

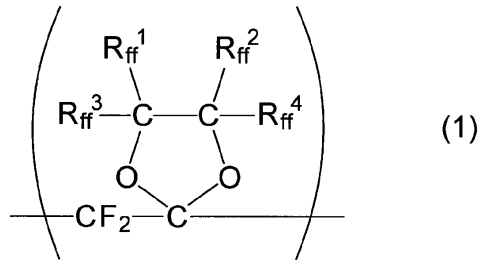
20

30

40

50

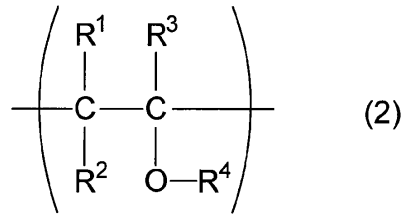
## 【化 1】



(式(1)中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 $R_{ff}^1$ 及び $R_{ff}^2$ は連結して環を形成してもよい。)

10

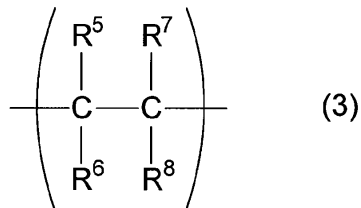
## 【化 2】



(式(2)中、 $R^1 \sim R^3$ は各々独立に、フッ素原子、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表す。 $R^4$ は、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、環構造を有していてもよい。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。)

20

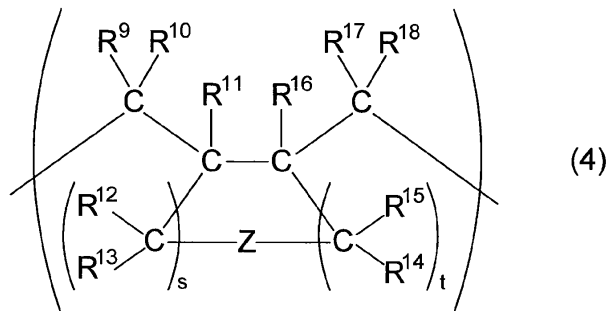
## 【化 3】



(式(3)中、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立に、フッ素原子、又は炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、環構造を有していてもよい。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。)

30

## 【化 4】



(式(4)中、 $Z$ は、酸素原子、単結合、又は $-OC(R^{19}R^{20})O-$ を表し、 $R^9 \sim R^{18}$

40

50

<sup>0</sup>は各々独立に、フッ素原子、炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基、又は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルコキシ基を表す。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルコキシ基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。*s* 及び *t* はそれぞれ独立に 0 ~ 5 であつ *s* + *t* が 1 ~ 6 の整数 (ただし、*Z* が -OC(R<sup>19</sup>R<sup>20</sup>)O- の場合、*s* + *t* は 0 であってもよい) を表す。)

【0010】

本発明の第 2 の態様に係る光学用樹脂組成物は、上記第 1 の態様に係る含フッ素共重合体を含む。

10

【0011】

本発明の第 3 の態様に係る光学用樹脂組成物は、上記第 2 の態様に係る光学用樹脂組成物を含む。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、熱分解しにくく、かつ高い耐熱性を有する含フッ素樹脂共重合体を提供することができる。また、本発明によれば、熱分解しにくく、かつ高い耐熱性を有する光学用樹脂組成物及び光学用樹脂成形体も提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

(実施形態 1)

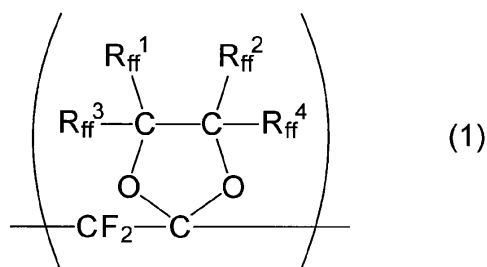
本発明の含フッ素共重合体の実施形態について説明する。

20

【0014】

本実施形態の含フッ素共重合体は、下記式 (1) で表される構成単位 (A) と、下記式 (2) で表される構成単位 (B)、下記式 (3) で表される構成単位 (C)、及び下記式 (4) で表される構成単位 (D) からなる群より選択される少なくとも 1 つと、を含有する。

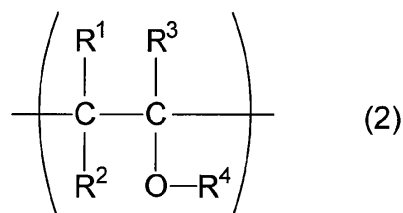
【化 1】



30

(式 (1) 中、 $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$  は各々独立に、フッ素原子、炭素数 1 ~ 7 のパーフルオロアルキル基、又は炭素数 1 ~ 7 のパーフルオロアルキルエーテル基を表す。 $R_{ff}^1$  及び  $R_{ff}^2$  は連結して環を形成してもよい。)

【化 2】



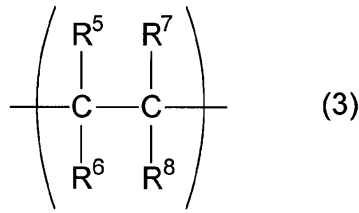
40

(式 (2) 中、 $R^1 \sim R^3$  は各々独立に、フッ素原子、又は炭素数 1 ~ 7 のパーフルオロアルキル基を表す。 $R^4$  は、炭素数 1 ~ 7 のパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、環構造を有していてもよい。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲ

50

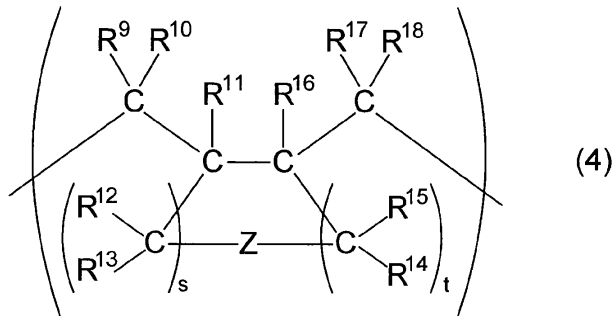
ン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。)

【化3】



(式(3)中、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立に、フッ素原子、又は炭素数1~7のパーフルオロアルキル基を表す。パーフルオロアルキル基は、環構造を有していてもよい。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。)

【化4】



(式(4)中、Zは、酸素原子、単結合、又は $-OC(R^{19}R^{20})O-$ を表し、 $R^9 \sim R^{20}$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1~5のパーフルオロアルコキシ基を表す。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルコキシ基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。 $s$ 及び $t$ はそれぞれ独立に0~5でかつ $s+t$ が1~6の整数(ただし、Zが $-OC(R^{19}R^{20})O-$ の場合、 $s+t$ は0であってもよい)を表す。)

【0015】

本実施形態の含フッ素共重合体には、構成単位(A)に加えて、構成単位(B)、構成単位(C)、及び構成単位(D)からなる群より選択される少なくとも1つが含まれる。このような構造を有することにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位(A)のみからなる含フッ素重合体と比較して熱分解しにくいという特性を有することができる。詳しくは、本実施形態の含フッ素共重合体が、構成単位(A)のみからなる含フッ素重合体であれば解重合により分解してしまうような高温に曝された場合でも、構成単位(B)、構成単位(C)、及び/又は構成単位(D)によって解重合の進行がブロックされることにより、熱分解しにくくなると考えられる。また、構成単位(A)のみからなる含フッ素重合体は、ガラス転移温度が高く、高い耐熱性を有する。これに対し、本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位(A)に加えて構成単位(B)、構成単位(C)、及び/又は構成単位(D)をさらに含むものの、構成単位(A)のみからなる含フッ素重合体と比較してガラス転移温度が大きく低下することはない。したがって、本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位(A)のみからなる含フッ素重合体と同程度の高い耐熱性を維持できる。このように、本実施形態の含フッ素共重合体は、熱分解しにくいという特性に加えて、高い耐熱性も有することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 6 】

本実施形態の含フッ素共重合体は、さらに、高い機械的強度（例えば、高い引張強度）も実現できる。

## 【 0 0 1 7 】

本実施形態の含フッ素共重合体は、さらに、高い透明性も実現できる。構成単位（A）のみからなる含フッ素重合体は、高い透明性を有する。これに対し、本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位（A）に加えて構成単位（B）、構成単位（C）、及び/又は構成単位（D）をさらに含むものの、その透明性が大きく低下することはない。したがって、本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位（A）のみからなる含フッ素重合体と同程度の高い透明性を維持できる。

10

## 【 0 0 1 8 】

本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位（A）と、構成単位（B）、構成単位（C）、又は構成単位（D）とを含む二元共重合体であってもよい。本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位（A）と、構成単位（B）、構成単位（C）、及び構成単位（D）からなる群より選ばれる2つとを含む三元共重合体であってもよい。実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位（A）、構成単位（B）、構成単位（C）、及び構成単位（D）を含む四元共重合体であってもよい。

## 【 0 0 1 9 】

以下、各構成単位（A）～（D）について、詳しく説明する。

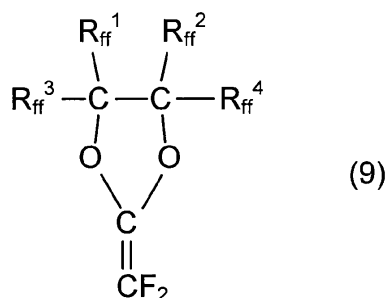
## 【 0 0 2 0 】

（構成単位（A））

構成単位（A）を重合により形成する含フッ素環構造を有する含フッ素単量体は、下記式（9）で表される。なお、式（9）中の $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ は、上記式（1）中の $R_{ff}^1 \sim R_{ff}^4$ とそれぞれ同じである。また、上記式（1）の場合と同様に、 $R_{ff}^1$ 及び $R_{ff}^2$ は連結して環を形成してもよい。

20

## 【 化 9 】



30

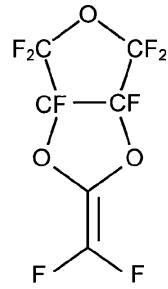
## 【 0 0 2 1 】

上記式（9）で表される含フッ素単量体の具体例として、例えば下記式（9 - A）～（9 - H）で表される化合物が挙げられる。

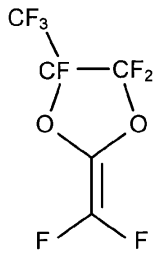
40

50

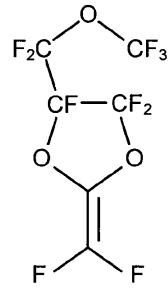
## 【化 1 0】



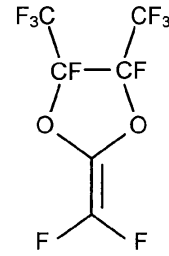
(9-A)



(9-B)

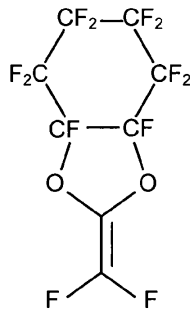


(9-C)

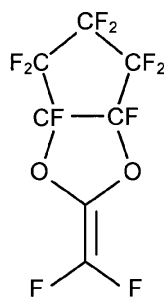


(9-D)

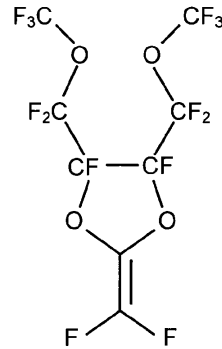
10



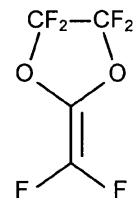
(9-E)



(9-F)



(9-G)



(9-H)

20

## 【 0 0 2 2】

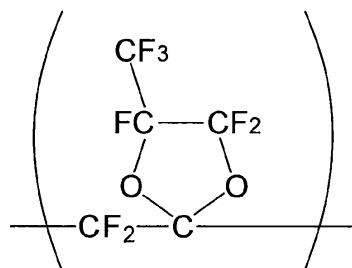
上記式(9-A)~(9-H)で表される化合物のうち、式(9-B)で表される化合物が含フッ素単量体として用いられる場合、本実施形態の含フッ素共重合体は、より高いガラス転移温度を有し得る。したがって、このような含フッ素共重合体は、より高い耐熱性を有することができる。

## 【 0 0 2 3】

式(9-B)で表される化合物が含フッ素単量体として用いられる場合、本実施形態の含フッ素共重合体において、構成単位(A)は、下記式(5)で表される構成単位を含む。

30

## 【化 5】



(5)

40

## 【 0 0 2 4】

本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位(A)として、2種以上の構成単位を含んでいてもよい。

## 【 0 0 2 5】

本実施形態の含フッ素共重合体において、構成単位(A)の含有量は、本実施形態の含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し、20モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましい。構成単位(A)が20モル%以上含まれることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、より高い耐熱性を有することができる。本実施形態の含フッ素共重合体に含まれる構成単位(A)以外の構成単位によっても変化

50

するが、構成単位(A)が20モル%以上含まれる場合、例えば105以上のガラス転移温度を有するような、高い耐熱性を有する含フッ素共重合体を実現し得る。構成単位(A)が40モル%以上含まれることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、さらに高い耐熱性を有することができる。本実施形態の含フッ素共重合体に含まれる構成単位(A)以外の構成単位によっても変化するが、構成単位(A)が40モル%以上含まれる場合、例えば120以上のガラス転移温度を有するような、高い耐熱性を有する含フッ素共重合体を実現し得る。また、構成単位(A)が40モル%以上含まれる場合、本実施形態の含フッ素共重合体は、高い耐熱性に加えて、より高い透明性及び高い機械的強度も有することができる。

【0026】

本実施形態の含フッ素共重合体において、構成単位(A)の含有量は、本実施形態の含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し、95モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましい。構成単位(A)の含有量が95モル%以下であることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、より熱分解しにくくなる。

【0027】

ここで、構成単位(A)の含有量とは、構成単位(A)として2種以上の構成単位が含まれる場合は、構成単位(A)として含まれる全ての構成単位の含有量の合計を意味する。

【0028】

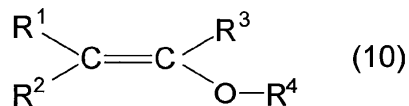
(構成単位(B))

構成単位(B)は、上記式(2)で表される構成を有する。上述のとおり、上記式(2)中の $R^1 \sim R^3$ のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基、及び、 $R^4$ のパーフルオロアルキル基において、フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。しかし、特に好ましくは、構成単位(B)が、 $R^1 \sim R^4$ のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基におけるフッ素原子が他のハロゲン原子によって置換されていない構成を有することである。すなわち、 $R^1 \sim R^3$ がフッ素原子又はパーフルオロアルキル基であり、かつ $R^4$ のパーフルオロアルキル基であることが、特に好ましい。

【0029】

構成単位(B)を重合により形成する含フッ素単量体は、下記式(10)で表される含フッ素ビニルエーテルである。なお、式(10)中の $R^1 \sim R^4$ は、上記式(2)中の $R^1 \sim R^4$ とそれぞれ同じである。

【化11】



【0030】

上述のとおり、上記式(2)と同様に、上記式(10)で表される含フッ素ビニルエーテルにおいて、 $R^1 \sim R^3$ のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基、及び、 $R^4$ のパーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子は、例えば塩素原子である。すなわち、含フッ素ビニルエーテルは、クロロフルオロビニルエーテルであってもよい。

【0031】

単量体として用いられる含フッ素ビニルエーテルに含まれる、フッ素原子以外のハロゲン原子は、2個以下が好ましく、1個以下がより好ましい。最も好ましい含フッ素ビニルエーテルは、 $R^1 \sim R^4$ のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基においてフッ素原子が他のハロゲン原子によって置換されていない構成を有するもの、すなわちパーフルオロビニルエーテルである。

【0032】

単量体として用いられる含フッ素ビニルエーテルの具体例として、例えば、下記式(1

10

20

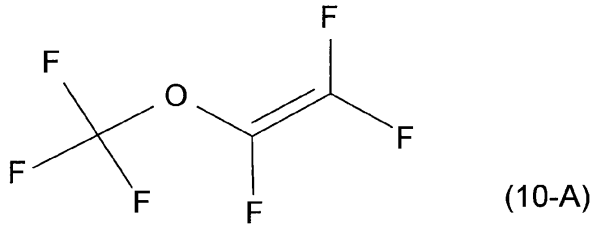
30

40

50

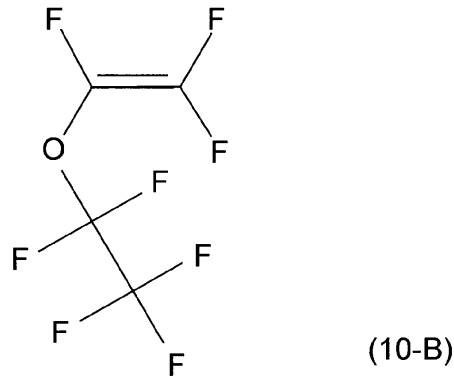
0 - A ) で表されるトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、下記式 ( 1 0 - B ) で表されるペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテル、及び下記式 ( 1 0 - C ) で表されるヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルが挙げられる。

【化 1 2】



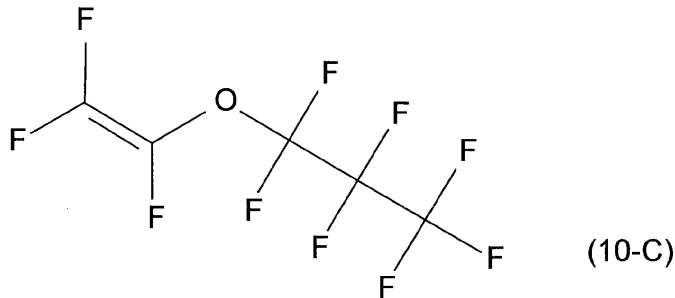
10

【化 1 3】



20

【化 1 4】



30

【 0 0 3 3】

本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位 ( B ) として、2 種以上の構成単位を含んでいてもよい。

【 0 0 3 4】

本実施形態の含フッ素共重合体が構成単位 ( B ) を含む場合、構成単位 ( B ) の含有量は、含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し、5 ~ 1 0 モル % が好ましい。構成単位 ( B ) の含有量が 5 モル % 以上であることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、より熱分解しにくくなる。構成単位 ( B ) の含有量が 1 0 モル % 以下であることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、例えばガラス転移温度 1 2 0 以上を有することができ、より高い耐熱性を維持できる。また、より高い耐熱性を有する含フッ素共重合体を実現するために、構成単位 ( B ) の含有量を 9 モル % 以下としてもよく、8 モル % 以下としてもよい。

40

【 0 0 3 5】

ここで、構成単位 ( B ) の含有量とは、構成単位 ( B ) として 2 種以上の構成単位が含まれる場合は、構成単位 ( B ) として含まれる全ての構成単位の含有量の合計を意味する。

【 0 0 3 6】

50

## (構成単位(C))

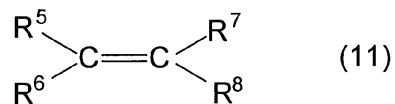
構成単位(C)は、上記式(3)で表される構成を有する。上述のとおり、上記式(3)中の $R^5 \sim R^8$ のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基において、フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。しかし、特に好ましくは、構成単位(C)が、 $R^5 \sim R^8$ のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基におけるフッ素原子が他のハロゲン原子によって置換されていない構成を有することである。すなわち、 $R^5 \sim R^8$ がフッ素原子又はパーフルオロアルキル基であることが特に好ましい。

## 【0037】

構成単位(C)を重合により形成する含フッ素単量体は、下記式(11)で表される含フッ素オレフィンである。なお、式(11)中の $R^5 \sim R^8$ は、上記式(3)中の $R^5 \sim R^8$ とそれぞれ同じである。

10

## 【化15】



## 【0038】

上述のとおり、上記式(3)と同様に、上記式(11)で表される含フッ素オレフィンにおいて、 $R^5 \sim R^8$ のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子は、例えば塩素原子である。すなわち、含フッ素オレフィンは、クロロフルオロオレフィンであってもよい。

20

## 【0039】

単量体として用いられる含フッ素オレフィンに含まれる、フッ素原子以外のハロゲン原子は、2個以下が好ましく、1個以下がより好ましい。最も好ましい含フッ素ビニルエーテルは、 $R^5 \sim R^8$ のフッ素原子又はパーフルオロアルキル基においてフッ素原子が他のハロゲン原子によって置換されていない構成を有するもの、すなわちパーフルオロビニルエーテルである。

## 【0040】

単量体として用いられる含フッ素オレフィンの具体例として、例えば、テトラフルオロエチレン及びクロロトリフルオロエチレンが挙げられる。

30

## 【0041】

本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位(C)として、2種以上の構成単位を含んでいてもよい。

## 【0042】

本実施形態の含フッ素共重合体が構成単位(C)を含む場合、構成単位(C)の含有量は、含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し、5~10モル%が好ましい。構成単位(C)の含有量が5モル%以上であることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、より熱分解しにくくなる。構成単位(C)の含有量が10モル%以下であることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、例えばガラス転移温度120以上を有することができ、より高い耐熱性を維持できる。また、より高い耐熱性を有する含フッ素共重合体を実現するために、構成単位(C)の含有量を9モル%以下としてもよく、8モル%以下としてもよい。

40

## 【0043】

ここで、構成単位(C)の含有量とは、構成単位(C)として2種以上の構成単位が含まれる場合は、構成単位(C)として含まれる全ての構成単位の含有量の合計を意味する。

## 【0044】

## (構成単位(D))

構成単位(D)は、構成単位(B)及び(C)と比較して、より高い耐熱性を含フッ素

50

共重合体に付与し得る。したがって、耐熱性の観点によれば、本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位(D)を含むことが好ましい。

【0045】

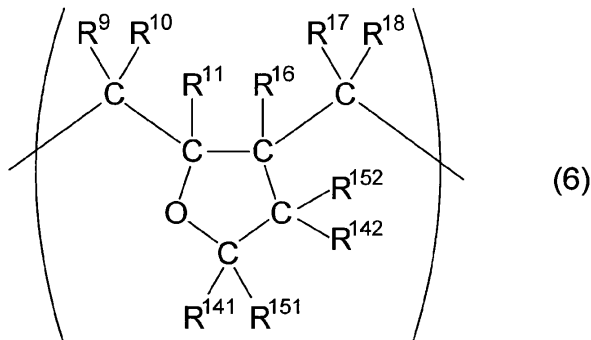
構成単位(D)は、上記式(4)で表される構成を有する。上述のとおり、上記式(4)中の $R^9 \sim R^{20}$ のフッ素原子、パーフルオロアルキル基、又はパーフルオロアルコキシ基において、フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。しかし、特に好ましくは、構成単位(D)が、 $R^9 \sim R^{20}$ のフッ素原子、パーフルオロアルキル基、又はパーフルオロアルコキシ基におけるフッ素原子が他のハロゲン原子によって置換されていない構成を有することである。すなわち、 $R^9 \sim R^{20}$ が、フッ素原子、パーフルオロアルキル基、又はパーフルオロアルコキシ基であることが、特に好ましい。

10

【0046】

構成単位(D)は、下記式(6)で表される構成単位を含んでいてもよい。構成単位(D)は、下記式(6)で表される構成単位であってもよい。なお、下記式(6)で表される構成単位は、上記式(4)においてZが酸素原子、sが0、かつtが2の場合である。

【化6】



20

(式(6)中、 $R^{141}$ 、 $R^{142}$ 、 $R^{151}$ 、及び $R^{152}$ は各々独立に、フッ素原子、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基、又は炭素数1~5のパーフルオロアルコキシ基を表す。フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルキル基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。パーフルオロアルコキシ基におけるフッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。)

30

【0047】

なお、上述のとおり、式(6)中、 $R^{141}$ 、 $R^{142}$ 、 $R^{151}$ 、及び $R^{152}$ のフッ素原子、パーフルオロアルキル基、又はパーフルオロアルコキシ基において、フッ素原子の一部は、フッ素原子以外のハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。しかし、特に好ましくは、式(6)で表される構成単位が、 $R^{141}$ 、 $R^{142}$ 、 $R^{151}$ 、及び $R^{152}$ のフッ素原子、パーフルオロアルキル基、又はパーフルオロアルコキシ基におけるフッ素原子が他のハロゲン原子によって置換されていない構成を有することである。すなわち、 $R^{141}$ 、 $R^{142}$ 、 $R^{151}$ 、及び $R^{152}$ が、フッ素原子、パーフルオロアルキル基、又はパーフルオロアルコキシ基であることが、特に好ましい。

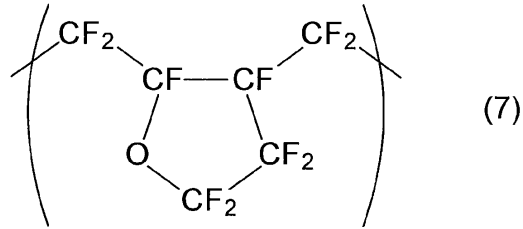
40

【0048】

構成単位(D)は、下記式(7)で表される構成単位を含んでいてもよい。構成単位(D)は、下記式(7)で表される構成単位であってもよい。下記式(7)で表される構成単位は、上記式(6)において $R^9 \sim R^{11}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{141}$ 、 $R^{142}$ 、 $R^{151}$ 、及び $R^{152}$ がフッ素原子の場合である。

50

## 【化 7】



## 【 0 0 4 9】

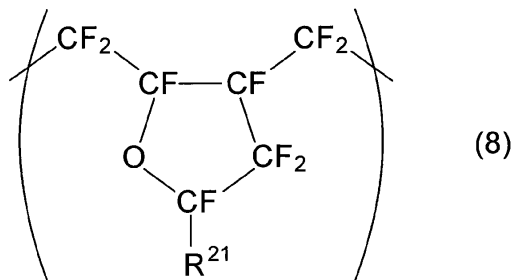
本実施形態の含フッ素共重合体が上記式(7)で表される構成単位を含む場合、より高い耐熱性を実現し得る。

10

## 【 0 0 5 0】

構成単位(D)は、下記式(8)で表される構成単位を含んでいてもよい。構成単位(D)は、下記式(8)で表される構成単位であってもよい。

## 【化 8】



20

(式(8)中、 $R^{21}$ は、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基を表す。)

## 【 0 0 5 1】

炭素数が増加するとガラス転移温度の低下を引き起こすため、上記式(8)中、 $R^{21}$ はメチル基であることが好ましい。

## 【 0 0 5 2】

上記式(8)で表される構成単位は、例えば上記式(7)で表される構成単位よりも、高い耐熱性を本実施形態の含フッ素共重合体に付与し得る。したがって、本実施形態の含フッ素共重合体の耐熱性をさらに向上させるために、構成単位(D)が上記式(8)で表される構成単位を含むことが好ましい。一方、上記式(7)で表される構成単位は、高い耐熱性に加えて、高い機械的強度(例えば、高い引張強度)を本実施形態の含フッ素共重合体に付与し得る。したがって、例えば、耐熱性及び機械的強度のさらなる向上を目的として、構成単位(D)が、上記式(7)で表される構成単位と、上記式(8)で表される構成単位との両方を含んでいてもよい。

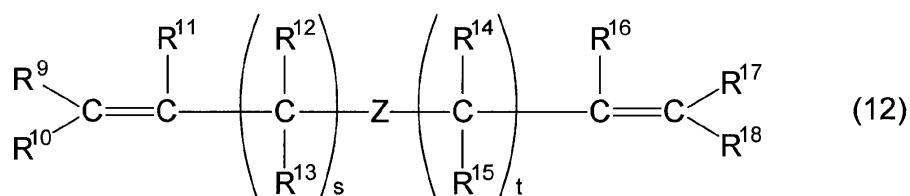
30

## 【 0 0 5 3】

上記式(4)で表される構成単位(D)を環化重合により形成する、重合性二重結合を2個有する含フッ素単量体として、下記式(12)で表される含フッ素ジエン系単量体が挙げられる。なお、式(12)中のZ、 $R^9 \sim R^{20}$ 、s、及びtは、上記式(4)中のZ、 $R^9 \sim R^{20}$ 、s、及びtとそれぞれ同じである。

40

## 【化 1 6】

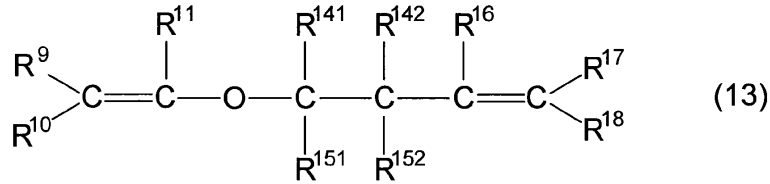


50

## 【 0 0 5 4 】

上記式(6)で表される構成単位を環化重合により形成する、重合性二重結合を2個有する含フッ素単量体として、下記式(13)で表される含フッ素ジエン系単量体が挙げられる。なお、式(13)中の $R^{141}$ 、 $R^{142}$ 、 $R^{151}$ 、及び $R^{152}$ は、上記式(6)中の $R^{141}$ 、 $R^{142}$ 、 $R^{151}$ 、及び $R^{152}$ とそれぞれ同じである。

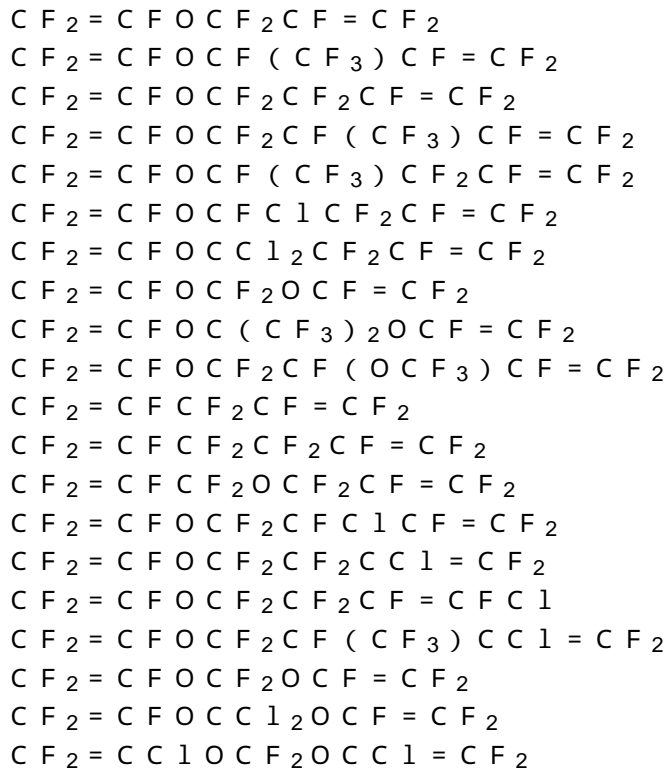
## 【化17】



10

## 【 0 0 5 5 】

上記式(12)又は(13)で表される含フッ素ジエン系単量体の具体例として、例えば下記の化合物が挙げられる。



20

30

## 【 0 0 5 6 】

構成単位(D)が上記式(7)で表される構成単位を含む場合、含フッ素ジエン系単量体として、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF = CF_2$ が用いられる。また、構成単位(D)が上記式(8)で表される構成単位を含む場合、含フッ素ジエン系単量体として、例えば $CF_2 = CFOCF(CF_3)CF_2CF = CF_2$ が用いられる。

40

## 【 0 0 5 7 】

本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位(D)として、2種以上の構成単位を含んでいてもよい。

## 【 0 0 5 8 】

本実施形態の含フッ素共重合体が構成単位(D)を含む場合、構成単位(D)の含有量は、含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し30~67モル%が好ましい。構成単位(D)の含有量が30モル%以上であることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、より熱分解しにくくなる。構成単位(D)の含有量が67モル%以下であることにより、本実施形態の含フッ素共重合体は、例えばガラス転移温度120以上を有することができ、より高い耐熱性を維持できる。より熱分解しにくい含フッ素共重合体を実現す

50

るために、構成単位 (D) の含有量を 35 モル% 以上としてもよい。また、より高い耐熱性を有する含フッ素共重合体を実現するために、構成単位 (D) の含有量を 60 モル% 以下としてもよく、55 モル% 以下としてもよい。

**【0059】**

ここで、構成単位 (D) の含有量とは、構成単位 (D) として 2 種以上の構成単位が含まれる場合は、構成単位 (D) として含まれる全ての構成単位の含有量の合計を意味する。

**【0060】**

高い耐熱性、高い機械的強度、及び高い透明性を有し、かつ熱分解しにくい含フッ素共重合体を実現するために、本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位 (B) ~ (D) から複数の構成単位を組み合わせる含フッ素共重合体は、各構成単位 (B) ~ (D) として、複数種の構成単位を含んでもよい。本実施形態の含フッ素共重合体の好ましい例として、上述の上記式 (7) で表される構成単位と上記式 (8) で表される構成単位とを組み合わせる構成単位 (A) と共に含む含フッ素共重合体の他に、例えば、以下の (i) 及び (ii) も好ましい例として挙げられる。(i) フルオロビニルエーテル (特に、パーフルオロビニルエーテル) を重合させた場合に形成される構成単位 (構成単位 (B) に相当) と、上記式 (7) で表される構成単位 (構成単位 (D) に相当) とを、構成単位 (A) と共に含む含フッ素共重合体 (ii) 構成単位 (C) と、上記式 (7) で表される構成単位 (構成単位 (D) に相当) とを、構成単位 (A) と共に含む含フッ素共重合体

**【0061】**

本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位 (A) ~ (D) 以外の他の構成単位をさらに含んでもよい。しかし、高い耐熱性、高い機械的強度、及び高い透明性を維持しつつ、かつ熱分解しにくいという特性を実現するためには、本実施形態の含フッ素共重合体は、実質的に構成単位 (A) ~ (D) 以外の他の構成単位を含まないことが好ましい。なお、本実施形態の含フッ素共重合体を実質的に構成単位 (A) ~ (D) 以外の他の構成単位を含まないとは、本実施形態の含フッ素共重合体における全構成単位の合計に対し、構成単位 (A) ~ (D) の合計が 95 モル% 以上、好ましくは 98 モル% 以上であることである。

**【0062】**

本実施形態の含フッ素共重合体は、構成単位 (A) を重合により形成する含フッ素単量体と、構成単位 (B)、構成単位 (C)、及び構成単位 (D) からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの構成単位を重合により形成する含フッ素単量体とを、例えば重合開始剤を用いて重合させることによって製造できる。重合開始剤としては、含フッ素重合体の重合に用いられる公知の重合開始剤が用いられ得る。重合開始剤として用いられる化合物は、フッ素化されていることが好ましく、置換基上の水素原子が全てフッ素原子に置換されている、すなわち全フッ素化されていることがより好ましい。好ましい重合開始剤として、例えば、パーフルオロベンゾイルパーオキサイド、パーフルオロヘキシルパーオキサイド、及び  $N_2F_2$  等が挙げられる。重合方法としては、公知の重合方法を用いることができる。例えば、塊状重合、溶液重合、分散重合、乳化重合、及び気相重合等の重合方法を用いることができる。例えば、上記の含フッ素単量体を常法によってラジカル重合し、本実施形態の含フッ素共重合体を製造できる。含フッ素単量体として全フッ素化された化合物を用い、さらに全フッ素化された化合物からなる重合開始剤を用いて、全フッ素化された含フッ素共重合体を製造してもよい。

**【0063】**

なお、本実施形態の含フッ素共重合体のような、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、重合当初の重合体は末端に不安定な官能基を有していることがある。したがって、重合体製造後に、重合体をフッ素でフッ素化する末端安定化処理を行うことが好ましい。

**【0064】**

(実施形態 2)

本発明の光学用樹脂組成物の実施形態について説明する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 5 】

本実施形態の光学用樹脂組成物は、実施形態 1 の含フッ素共重合体を含む。本実施形態の光学用樹脂組成物は、用途に応じて、屈折率を調整するための屈折率調整剤を含んでもよい。例えば、本実施形態の光学用樹脂組成物が、POF の材料、特にコアの屈折率が中心軸対称の分布を有する屈折率分布型 POF のコア材料に用いられる場合、光学用樹脂組成物において屈折率調整剤を拡散させることによって屈折率分布が形成され得る。

## 【 0 0 6 6 】

実施形態 1 で説明したとおり、本実施形態の光学用樹脂組成物に含まれる含フッ素共重合体は、高いガラス転移温度を有することができる。したがって、本実施形態の光学用樹脂組成物は、屈折率調整剤の添加によるガラス転移温度の低下の影響が小さく、高いガラス転移温度を維持することができる。すなわち、本実施形態の光学用樹脂組成物は、所望の屈折率を実現しつつ、かつ高い耐熱性を実現できる。また、ガラス転移温度の低下の影響を考慮しなくてもよいため、屈折率調整剤として使用できる化合物の選択の幅が広がるという効果も得られる。

10

## 【 0 0 6 7 】

本実施形態の光学用樹脂組成物は、用途に応じて、屈折率調整剤以外の他の添加剤を含んでもよい。上述のとおり、本実施形態の光学用樹脂組成物に含まれる含フッ素共重合体は、高いガラス転移温度を有することができる。したがって、本実施形態の光学用樹脂組成物は、他の添加剤が含まれることによってガラス転移温度が低下した場合でも、高いガラス転移温度を維持することができる。

20

## 【 0 0 6 8 】

本実施形態の光学用樹脂組成物のガラス転移温度は、特に限定されないが、105 以上であることが好ましく、120 以上であることがより好ましい。このようなガラス転移温度を有することにより、本実施形態の光学用樹脂組成物は、高い耐熱性を実現できる。なお、本実施形態の光学用樹脂組成物のガラス転移温度の上限は、特に限定されないが、例えば 140 以下であってもよい。

## 【 0 0 6 9 】

実施形態 1 で説明したとおり、本実施形態の光学用樹脂組成物に含まれる含フッ素共重合体は、熱分解しにくい。したがって、本実施形態の光学用樹脂組成物は、例えば加工時に高温に曝される可能性がある用途に用いられる場合であっても、安定した状態及び性質を保つことができる。したがって、本実施形態の光学用樹脂組成物は、幅広い用途に用いることができ、かつ高い信頼性を有する。

30

## 【 0 0 7 0 】

実施形態 1 で説明したとおり、本実施形態の光学用樹脂組成物に含まれる含フッ素共重合体は、高い機械的強度を有することができる。したがって、本実施形態の光学用樹脂組成物は、高い機械的強度を有することができるので、高い機械的強度が求められる用途にも用いることができる。

## 【 0 0 7 1 】

実施形態 1 で説明したとおり、本実施形態の光学用樹脂組成物に含まれる含フッ素共重合体は、高い透明性を有することができる。したがって、本実施形態の光学用樹脂組成物は、高い透明性を有することができるので、高い透明性が求められる用途にも用いることができる。

40

## 【 0 0 7 2 】

(実施形態 3)

本発明の光学用樹脂成形体の実施形態について説明する。

## 【 0 0 7 3 】

本実施形態の光学用樹脂成形体は、実施形態 2 の光学用樹脂組成物を含む。実施形態 2 で説明したように、実施形態 2 の光学用樹脂組成物は、高い耐熱性を維持しつつ、かつ熱分解しにくいという高い安定性も備えている。また、実施形態 2 の光学用樹脂組成物は、屈折率調整剤によって屈折率を所望の範囲に調整することも可能である。したがって、本

50

実施形態の光学用樹脂成形体は、POF及び光導波路用材料等の光伝送体、光学レンズ、並びにプリズム等に好適に用いることができる。本実施形態の光学用樹脂成形体は、光伝送体へ好適に適用でき、特にPOFへ好適に適用できる。

【0074】

本実施形態の光学用樹脂成形体がPOFである場合、本実施形態の光学用樹脂成形体は、含フッ素共重合体に屈折率調整剤が添加された光学用樹脂組成物を含むことが好ましい。この場合、本実施形態の光学用樹脂成形体は、例えば、コアの屈折率が中心軸対称の分布を有する屈折率分布型POFのコア材料に用いられ得る。このような屈折率分布型POFでは、屈折率調整剤を光学用樹脂成形体中で拡散させることによって、屈折率分布が容易に形成される。本実施形態の光学用樹脂成形体は、POFのクラッド材料に用いられ

10

【0075】

本実施形態の光学用樹脂成形体は、例えば、実施形態2の光学用樹脂組成物を、当該光学用樹脂組成物のガラス転移温度から50以上の温度で加熱溶解して所定の形状に成形する工程を含む製造方法によって製造することができる。なお、この光学用樹脂組成物の加熱時に、例えば屈折率調整剤を光学用樹脂組成物内で熱拡散させることにより、屈折率分布を有する光学用樹脂成形体を得ることも可能である。なお、実施形態2で説明したように、本実施形態の光学用樹脂成形体に用いられる光学用樹脂組成物は、熱分解しにくい。したがって、本実施形態の光学用樹脂成形体に用いられる光学用樹脂組成物は、高温の加工プロセスでも使用することが可能である。これにより、本実施形態の光学用樹脂成形体は、高温の加工プロセスが必要となる成形体にも適用できる。

20

【0076】

具体的な成形方法は、用途に応じて適宜決定される。すなわち、それぞれの用途における公知の成形方法を用いることができる。例えば、本実施形態の光学用樹脂成形体がPOFである場合は、光学用樹脂組成物を例えば溶解押出によって紡糸して、ファイバー状に成形することによって成形体が作製される。なお、この溶解押出による紡糸の際に、加熱により屈折率調整剤を光学用樹脂組成物内で拡散させることにより、コアの屈折率が中心軸対称の分布を有する屈折率分布型POFのコアを作製することができる。

【実施例】

【0077】

以下、実施例により、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施例に限定されない。

30

【0078】

(実施例1)

<含フッ素共重合体の作製>

パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサランを24.4gと、パーフルオロ(4-ビニルオキシ-1-ブテン)を27.8gと、1.00Lの1,1,1,2,2,3,4,5,5-デカフルオロペンタン(三井・ケマーズフロプロダクツ社製「パートレルXF」とを、室温で、かつアルゴン雰囲気中で混合した。なお、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサランは、構成単位(A)を重合により形成する含フッ素環構造を有する含フッ素単量体であり、上記式(9-B)で表される。また、パーフルオロ(4-ビニルオキシ-1-ブテン)は、環化重合によって、構成単位(D)である上記式(7)で表される構成単位を形成する含フッ素ジエン系単量体である。本実施例では、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサランとパーフルオロ(4-ビニルオキシ-1-ブテン)とが、1:1のモル比で用いられた。

40

【0079】

アルゴン雰囲気下を維持しながら、混合系中にパーフルオロ過酸化ベンゾイルを0.281g加えて攪拌混合した。混合後、凍結脱気法により系中の溶存酸素を除去した。攪拌しながら、系中を40に加熱し、72時間反応を行った。得られた反応混合物を濃縮し

50

全液量を300 mLとし、濃縮液をクロロホルム3.00 Lに添加して、沈殿物を濾過により回収した。得られた濾物は、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソランとパーフルオロ(4-ビニルオキシ-1-ブテン)との共重合体であり、収量は36.3 g、収率は72.0%であった。すなわち、実施例1の含フッ素共重合体は、1種の構成単位(A)と1種の構成単位(D)とを含む共重合体であり、構成単位(D)の含有量は50モル%であった。

#### 【0080】

<含フッ素共重合体のガラス転移温度>

実施例1の含フッ素共重合体について、ガラス転移温度を測定した。ガラス転移温度の測定条件は、次の通りである。測定試料、すなわち実施例1の含フッ素共重合体の粉体を約5 mg採取し、アルミニウム製容器に入れ、示差走査熱量測定(DSC測定)を行った。装置には、TA Instruments社製の示差走査熱量装置Q-2000が用いられた。温度プログラムは、-80 200 であり、測定速度は10 /minであり、雰囲気ガスはN<sub>2</sub>(50 ml/min)であった。実施例1の含フッ素共重合体のガラス転移温度は、115 であった

10

#### 【0081】

<含フッ素共重合体の熱分解の評価>

実施例1の含フッ素共重合体の熱分解を評価するために、熱重量・示差熱(TG-DTA)測定を行った。実施例1の含フッ素共重合体の粉体を1 mg量り取り、TA Instruments社製の同時熱分析装置SDT650で測定を行ったところ、5%重量減少温度が439 であった。すなわち、実施例1の含フッ素共重合体の熱分解開始温度は、439 であった。

20

#### 【0082】

<含フッ素共重合体の引張伸度>

実施例1の含フッ素共重合体について、引張試験によって引張伸度を測定した。実施例1の含フッ素共重合体を、1 cm x 6 cm、厚み100 μmに成形し、これを測定サンプルとした。測定サンプルについて、島津製作所社製のオートグラフAGX-Vを用い引張伸度を測定したところ、145%であった。なお、引張伸度の測定条件は、つかみ間隔5 cm、引張速度10 cm/分であった。また、引張伸度とは、引張試験前の測定サンプルの長さに対する、引張試験で測定サンプルが切断したときの当該測定サンプルの伸びである。

30

#### 【0083】

<含フッ素共重合体の光透過率>

実施例1の含フッ素共重合体について、光透過率を測定した。実施例1の含フッ素共重合体1 mgを、三井・ケマーズフロロプロダクツ社製のパートレルXF10 mLに溶解し、測定サンプルを調製した。調製した測定サンプルを光路長1 cmの石英セルに導入し、日本分光社製の紫外可視赤外分光光度計V-570を用い光波長850 nmにおける透過率を測定したところ、100%であった。

#### 【0084】

(実施例2)

<含フッ素共重合体の作製>

パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソランを24.4 gと、パーフルオロ(4-ビニルオキシ-4'-メチル-1-ブテン)を32.8 gと、1.00 Lの1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン(三井・ケマーズフロロプロダクツ社製「パートレルXF」)とを、室温で、かつアルゴン雰囲気中で混合した。なお、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソランは、構成単位(A)を重合により形成する含フッ素環構造を有する含フッ素単量体であり、上記式(9-B)で表される。また、パーフルオロ(4-ビニルオキシ-4'-メチル-1-ブテン)は、環化重合によって、構成単位(D)である上記式(8)(R<sup>21</sup>がパーフルオロメチル基)で表される構成単位を形成する含フッ素ジエン系単量体である。本実施例では、パ

40

50

パーフルオロ - 2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソランとパーフルオロ ( 4 - ビニルオキシ - 4 ' - メチル - 1 - プテン ) とが、1 : 1 のモル比で用いられた。

【 0 0 8 5 】

アルゴン雰囲気下を維持しながら、混合系中にパーフルオロ過酸化ベンゾイルを 0 . 2 8 1 g 加えて攪拌混合した。混合後、凍結脱気法により系中の溶存酸素を除去した。攪拌しながら、系中を 4 0 ° に加熱し、7 2 時間反応を行った。得られた反応混合物を濃縮し全液量を 3 0 0 m L とし、濃縮液をクロロホルム 3 . 0 0 L に添加して、沈殿物を濾過により回収した。得られた濾物は、パーフルオロ - 2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソランとパーフルオロ ( 4 - ビニルオキシ - 4 ' - メチル - 1 - プテン ) との共重合体であり、収量は 4 3 . 8 g 、収率は 7 9 . 0 % であった。すなわち、実施例 2 の含フッ素共重合体は、1 種の構成単位 ( A ) と 1 種の構成単位 ( D ) とを含む共重合体であり、構成単位 ( D ) の含有量は 5 0 モル % であった。

10

【 0 0 8 6 】

< 含フッ素共重合体のガラス転移温度 >

実施例 2 の含フッ素共重合体について、実施例 1 と同様の方法でガラス転移温度を測定した。実施例 2 の含フッ素共重合体のガラス転移温度は、1 2 0 ° であった。

【 0 0 8 7 】

< 含フッ素共重合体の熱分解の評価 >

実施例 2 の含フッ素共重合体について、実施例 1 と同様の方法で T G - D T A 測定を行った。実施例 2 の含フッ素共重合体の 5 % 重量減少温度は、4 4 3 ° であった。すなわち、実施例 2 の含フッ素共重合体の熱分解開始温度は、4 4 3 ° であった。

20

【 0 0 8 8 】

< 含フッ素共重合体の引張伸度 >

実施例 2 の含フッ素共重合体について、実施例 1 と同様の方法で引張伸度を測定した。実施例 2 の含フッ素共重合体の引張伸度は、1 1 8 % であった。

【 0 0 8 9 】

< 含フッ素共重合体の光透過率 >

実施例 2 の含フッ素共重合体について、実施例 1 と同様の方法で光透過率を測定した。実施例 2 の含フッ素共重合体の光波長 8 5 0 n m における透過率は、1 0 0 % であった。

【 0 0 9 0 】

( 実施例 3 )

< 含フッ素共重合体の作製 >

パーフルオロ - 2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソランを 1 4 . 6 g と、パーフルオロ ( 4 - ビニルオキシ - 1 - プテン ) を 1 6 . 7 g と、パーフルオロ ( 4 - ビニルオキシ - 4 ' - メチル - 1 - プテン ) を 1 9 . 7 g と、1 . 0 0 L の 1 , 1 , 1 , 2 , 2 , 3 , 4 , 5 , 5 - デカフルオロペンタン ( 三井・ケマーズフロロプロダクツ社製「パートレル X F 」 ) とを、室温で、かつアルゴン雰囲気中で混合した。なお、パーフルオロ - 2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソランは、構成単位 ( A ) を重合により形成する含フッ素環構造を有する含フッ素単量体であり、上記式 ( 9 - B ) で表される。また、パーフルオロ ( 4 - ビニルオキシ - 1 - プテン ) は、環化重合によって、構成単位 ( D ) である上記式 ( 7 ) で表される構成単位を形成する含フッ素ジエン系単量体である。また、パーフルオロ ( 4 - ビニルオキシ - 4 ' - メチル - 1 - プテン ) は、環化重合によって、構成単位 ( D ) である上記式 ( 8 ) (  $R^{21}$  がパーフルオロメチル基 ) で表される構成単位を形成する含フッ素ジエン系単量体である。本実施例では、パーフルオロ - 2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソランと、パーフルオロ ( 4 - ビニルオキシ - 1 - プテン ) と、パーフルオロ ( 4 - ビニルオキシ - 4 ' - メチル - 1 - プテン ) とが、1 : 1 : 1 のモル比で用いられた。

40

【 0 0 9 1 】

アルゴン雰囲気下を維持しながら、混合系中にパーフルオロ過酸化ベンゾイルを 0 . 2 8 1 g 加えて攪拌混合した。混合後、凍結脱気法により系中の溶存酸素を除去した。攪拌

50

しながら、系中を40℃に加熱し、72時間反応を行った。得られた反応混合物を濃縮し全液量を300mLとし、濃縮液をクロロホルム3.00Lに添加して、沈殿物を濾過により回収した。得られた濾物は、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサランと、パーフルオロ(4-ビニルオキシ-1-ブテン)と、パーフルオロ(4-ビニルオキシ-4'-メチル-1-ブテン)との三元共重合体であり、収量は40.9g、収率は72.0%であった。すなわち、実施例3の含フッ素共重合体は、1種の構成単位(A)と2種の構成単位(D)とを含む共重合体であり、構成単位(D)の含有量は66.7モル%であった。

**【0092】**

<含フッ素共重合体のガラス転移温度>

実施例3の含フッ素共重合体について、実施例1と同様の方法でガラス転移温度を測定した。実施例3の含フッ素共重合体のガラス転移温度は、118℃であった。

10

**【0093】**

<含フッ素共重合体の熱分解の評価>

実施例3の含フッ素共重合体について、実施例1と同様の方法でTG-DTA測定を行った。実施例3の含フッ素共重合体の5%重量減少温度は、441℃であった。すなわち、実施例3の含フッ素共重合体の熱分解開始温度は、441℃であった。

**【0094】**

<含フッ素共重合体の引張伸度>

実施例3の含フッ素共重合体について、実施例1と同様の方法で引張伸度を測定した。実施例3の含フッ素共重合体の引張伸度は、131%であった。

20

**【0095】**

<含フッ素共重合体の光透過率>

実施例3の含フッ素共重合体について、実施例1と同様の方法で光透過率を測定した。実施例3の含フッ素共重合体の光波長850nmにおける透過率は、100%であった。

**【0096】**

(比較例1)

<含フッ素重合体の作製>

パーフルオロ(4-ビニルオキシ-1-ブテン)を用いずに、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサランのみを単量体として用いた点以外は、実施例1と同様の方法で、比較例1の含フッ素重合体を作製した。すなわち、比較例1の含フッ素重合体は、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサランを単独重合することによって得られた、1種の構成単位(A)のみを含む重合体であった。

30

**【0097】**

<含フッ素重合体のガラス転移温度>

比較例1の含フッ素重合体について、実施例1と同様の方法でガラス転移温度を測定した。比較例1の含フッ素重合体のガラス転移温度は、135℃であった。

**【0098】**

<含フッ素重合体の熱分解の評価>

比較例1の含フッ素重合体について、実施例1と同様の方法でTG-DTA測定を行った。比較例1の含フッ素重合体の5%重量減少温度は、401℃であった。すなわち、比較例1の含フッ素重合体の熱分解開始温度は、401℃であった。

40

**【0099】**

<含フッ素重合体の引張伸度>

比較例1の含フッ素重合体について、実施例1と同様の方法で引張伸度を測定した。比較例1の含フッ素重合体の引張伸度は、2%であった。

**【0100】**

<含フッ素重合体の光透過率>

比較例1の含フッ素重合体について、実施例1と同様の方法で光透過率を測定した。比較例1の含フッ素重合体の光波長850nmにおける透過率は、100%であった。

50

## 【0101】

実施例1～3及び比較例1の重合体の各評価項目の測定結果を、以下の表1に示す。

## 【0102】

## 【表1】

	ガラス転移温度	熱分解開始温度 (5%重量減少温度)	引張伸度	光透過率 (光波長850nm)
実施例1	115℃	439℃	145%	100%
実施例2	120℃	443℃	118%	100%
実施例3	118℃	441℃	131%	100%
比較例1	135℃	401℃	2%	100%

10

## 【0103】

以上の結果から、本発明の含フッ素共重合体は、熱分解しにくく、かつ高い耐熱性を有することが確認された。さらに、本発明の含フッ素共重合体は、高い機械的強度及び高い透明性も併せて有することも確認された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0104】

本発明によれば、熱分解しにくく、かつ高い耐熱性を有する含フッ素共重合体の実現される。したがって、本発明は、例えば高温での加工プロセスが求められる用途等、例えばPOFのような光学用途へ好適に利用できる。

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-098365(JP,A)  
特開2002-071972(JP,A)  
国際公開第2011/027782(WO,A1)  
特開2005-321685(JP,A)  
特開2006-089624(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08F 14/18 - 214/28  
G02B 1/04  
Caplus/REGISTRY(STN)