

(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
2011年6月9日(09.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/068129 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/18 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) C08K 5/06 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071505
- (22) 国際出願日: 2010年12月1日(01.12.2010)
- (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 2009-275757 2009年12月3日(03.12.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 射矢 健 (IRUYA, Ken) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 崇 (SATO, Takashi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12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17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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: PROCESS FOR PRODUCING FLUOROCOPOLYMER NANOCOMPOSITE

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法

(57) Abstract: Provided are a process for producing a fluorocopolymer nanocomposite comprising a fluorocopolymer and fine inorganic particles dispersed therein to a high degree, and a process for producing a molded fluororesin. The process for producing a fluorocopolymer nanocomposite comprising a fluorocopolymer and fine inorganic particles comprises: heating a mixture (A) comprising a fluorocopolymer comprising repeating units based on tetrafluoroethylene and repeating units based on ethylene, fine inorganic particles, and a solvent in which the fluorocopolymer can dissolve at ordinary or an elevated pressure at a temperature not higher than the melting point of the fluorocopolymer, to at least a temperature at which the fluorocopolymer dissolves in the solvent; and subsequently removing the solvent. The process for molded-fluororesin production comprises using the fluorocopolymer nanocomposite to produce a molded object.

(57) 要約: 無機微粒子の分散性に優れる、含フッ素共重合体と無機微粒子とを含む含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法およびフッ素樹脂成形物の製造方法の提供。テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位とエチレンに基づく繰返し単位とを有する含フッ素共重合体と、無機微粒子と、常圧または加圧下において前記含フッ素共重合体の融点以下の温度で該含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒とを含む混合物(A)を、含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱し、次いで溶媒を除去する含フッ素共重合体と無機微粒子とを含む含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法および該含フッ素共重合体ナノコンポジットを使用して成形物を製造するフッ素樹脂成形物の製造方法。

WO 2011/068129 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題の対策として様々な用途において気体や液体を透過させないバリアー性材料が求められている。例えば、一般にフッ素樹脂と呼ばれる含フッ素共重合体は、燃料のバリアー性に優れることから燃料ホースの材料として採用されている。含フッ素共重合体は、耐熱性、耐薬品性が高く、屈折率や誘電率が小さいという特徴がある。一方、含フッ素共重合体は、今後、法規制や性能向上のために求められるような、より高い水蒸気のバリアー性が必ずしも充分でない。また、弾性率が低いので耐摩耗性が充分でない。

含フッ素共重合体の水蒸気バリアー性を高めるために、従来、水蒸気バリアー性に優れる他の材料を含フッ素共重合体と積層したり、含フッ素共重合体の膜厚を厚くする方法が採用されていた。

[0003] 含フッ素共重合体の弾性率や硬度を高める方法として、含フッ素共重合体に硬い充填剤を混合する方法が有効とされている。該充填剤としては、目的に合わせて、例えば、カーボンナノチューブ、クレーなどの繊維や微粒子などの各種の有機および無機の充填剤が用いられる（特許文献1を参照）。また、上記の水蒸気バリアー性を向上する方法としても充填剤の配合が有効とされている（特許文献2を参照）。

[0004] 含フッ素共重合体に無機微粒子を配合する方法には、粉体混合、熔融混練などの方法が用いられる。一般に、無機微粒子は、一次粒子が凝集して大きな粒子径の二次粒子を形成することが多い。一次粒子径の小さい無機微粒子の場合、従来の配合方法では、二次粒子を、含フッ素共重合体と熔融混練中に一次粒子のレベルに微分散させ均一に混合することが困難であった。一方、一次粒子径の比較的大きな無機微粒子の場合、二次粒子を形成していても

、含フッ素共重合体と溶融混練する過程のせん断エネルギーによって二次粒子が崩れ易く一次粒子の状態として分散できる。また、含フッ素共重合体への無機微粒子の分散性向上のため、無機微粒子の表面を種々の疎水性化合物で被覆することが知られている（特許文献3および4を参照）。しかしながら、クレーやモンモリロナイトといった鱗片状の充填剤では、鱗片一枚一枚を剥がして、その表面に疎水性化合物を被覆することは困難であり、その分散性が充分でなかった。

[0005] 無機微粒子の分散性が充分でないと、無機微粒子を配合した含フッ素共重合体は、透明性が低下し、光透過性が低下する場合があった。

[0006] そこで、無機微粒子などの充填剤を含フッ素共重合体中に容易に、かつ均一に分散する技術の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-274060号公報

特許文献2：特開2001-114966号公報

特許文献3：特開2007-162029号公報

特許文献4：特開平7-112126号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記の背景の下、本発明の目的は、含フッ素共重合体と無機微粒子とを混合する技術において、含フッ素共重合体中の無機微粒子の分散性を高め、弾性率が高く、光透過性に優れ、水蒸気バリアー性に代表される特異的な特性を有するフッ素樹脂成形物を製造するための混合技術を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の構成を有する含フッ素共重合体と無機微粒子とを含む含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法およびフッ素樹脂成形物の製造

方法を提供する。

[1] テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位とエチレンに基づく繰返し単位とを有する含フッ素共重合体と、無機微粒子と、常圧または加圧下において前記含フッ素共重合体の融点以下の温度で該含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒とを含む混合物(A)を、含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱し、次いで溶媒を除去することを特徴とする含フッ素共重合体と無機微粒子とを含む含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[2] 前記混合物(A)における、含フッ素共重合体と無機微粒子の合計量と、溶媒の量との質量比((含フッ素共重合体+無機微粒子)/溶媒)が、 $1/99 \sim 90/10$ である、前記[1]に記載の含フッ素共重合体のナノコンポジットの製造方法。

[3] 前記混合物(A)が、無機微粒子を予め溶媒に分散させて得られる分散液と含フッ素共重合体との混合物である、前記[1]または[2]に記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[4] 前記混合物(A)における溶媒量が、混合物(A)中の含フッ素共重合体の全量を溶解しうる量以上である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[5] 前記含フッ素共重合体における、(テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位)/(エチレンに基づく繰返し単位)のモル比が $90/10 \sim 35/65$ であり、かつ、全繰返し単位に対して、テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位とエチレンに基づく繰返し単位の合計量が80モル%超である、前記[1]～[4]のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[6] 前記無機微粒子の平均粒子径が $0.1 \text{ nm} \sim 3 \text{ }\mu\text{m}$ である、前記[1]～[5]のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[7] 前記溶媒が、含フッ素芳香族化合物、カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物、およびハイドロフルオロアルキルエーテルからなる群から選

ばれる少なくとも一種である、前記 [1] ~ [6] のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[8] 前記含フッ素共重合体ナノコンポジットが、含フッ素共重合体に対し、無機微粒子を0.1~30質量%含有する、前記 [1] ~ [7] のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[9] 前記混合物 (A) の加熱温度が、含フッ素共重合体の融点未満の温度である前記 [1] ~ [8] のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[10] 前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の製造方法で製造された含フッ素共重合体ナノコンポジットを成形して、含フッ素共重合体ナノコンポジットの成形物を製造することを特徴とするフッ素樹脂成形物の製造方法。

[11] 前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載の製造方法で製造された含フッ素共重合体ナノコンポジットの成形を、溶媒を除去しながら行うことを特徴とするフッ素樹脂成形物の製造方法。

[12] 前記フッ素樹脂成形物がフッ素樹脂フィルムである、前記 [10] または [11] に記載のフッ素樹脂成形物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の含フッ素共重合体と無機微粒子とを含む含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法によれば、含フッ素共重合体中に無機微粒子を高度に分散できる。

本発明のフッ素樹脂成形物の製造方法によれば、含フッ素共重合体ナノコンポジットから、弾性率が高く、透明性に優れ、水蒸気バリアー性に優れるフッ素樹脂成形物を簡便かつ確実に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の製造方法について詳細に説明する。なお、本明細書において、含フッ素共重合体ナノコンポジットとは、含フッ素共重合体中に無機微粒子が分散された、無機微粒子含有含フッ素共重合体を意味する。また、フッ素樹脂成形物とは含フッ素共重合体ナノコンポジットを成形して得た成形

物を意味する。

[0012] (含フッ素共重合体の共重合組成)

本発明における含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」と称する場合がある。）に基づく繰返し単位とエチレン（以下、「E」と称する場合がある。）に基づく繰返し単位を含有する含フッ素共重合体である。含フッ素共重合体中の（TFEに基づく繰返し単位）／（Eに基づく繰返し単位）のモル比は、90／10～35／65が好ましく、80／20～45／55がより好ましく、75／25～55／45が最も好ましい。TFEに基づく繰返し単位の含有量がこの範囲より少ないと、含フッ素共重合体の耐熱性、耐候性、耐薬品性、薬液透過防止性等が低下する場合がある。一方、TFEに基づく繰返し単位の含有量がこの範囲より多いと、機械的強度、溶融成形性等が低下する場合がある。この範囲にあると、含フッ素共重合体は、耐熱性、耐候性、耐薬品性、薬液透過防止性、機械的強度、溶融成形性等に優れる。

[0013] 本発明の含フッ素共重合体は、上記TFEに基づく繰返し単位およびEに基づく繰返し単位に加えて、その本質的な特性を損なわない範囲で他のモノマーに基づく繰返し単位を含んでもよい。ただし、全繰返し単位に対して、TFEに基づく繰返し単位およびEに基づく繰返し単位の合計量は80モル%超が好ましい。

[0014] 他のモノマーとしては、プロピレン、ブテン、イソブテン等の α -オレフィン類； $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ （ここで、XおよびYは独立に水素原子またはフッ素原子であり、nは2～8の整数である。）で表される化合物（以下、「FAE」という。）；フッ化ビニリデン（VDF）、フッ化ビニル（VF）、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン（HFIB）等の不飽和基に水素原子を有する、炭素数2～4のフルオロオレフィン（ただし、前記 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ を除く。）；ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）

(PEVE)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)(PBVE)等のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(PAVE)等のパーフルオロオレフィン(ただし、TFEを除く。)等が挙げられる。他のモノマーは1種または2種以上を用いることができる。

[0015] 含フッ素共重合体における他のモノマーに基づく繰返し単位の含有量は、含フッ素共重合体の全繰返し単位の合計に対して、0.01~20モル%であることが好ましく、0.1~15モル%であることがより好ましく、0.4~10モル%であることがさらに好ましい。

[0016] 他のモノマーとしては、FAEが好ましい。前記式中のnが2未満であると含フッ素共重合体の特性が不十分で、例えば、成形物にストレスクラックが発生する。式中のnが8を超えると重合反応性の点で不利になる。ここで、ストレスクラックとは、成形物が、ストレス下において割れる等の破壊現象である。

[0017] FAEの具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_8\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_5\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_8\text{H}$ 等が挙げられる。

[0018] FAEとしては、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ で表される化合物がより好ましい。その場合、式中のnは、 $n=2\sim 6$ であると、その成形物が耐ストレスラック性に優れるのでさらに好ましく、 $n=2\sim 4$ が最も好ましい。また、FAEは1種または2種以上を用いることができる。

[0019] 含フッ素共重合体におけるFAEに基づく繰返し単位の含有量は、含フッ素共重合体の全繰返し単位の合計量に対して、0.01~10モル%が好ま

しく、0.1～7モル%がより好ましく、0.4～4モル%が最も好ましい。FAEの含有量が上記の範囲より少ないと、含フッ素共重合体から成形される成形物の耐ストレスクラック性が低く、前記の範囲を超えると、含フッ素共重合体の機械的強度が低下する場合がある。

[0020] (含フッ素共重合体の製造方法)

本発明における含フッ素共重合体の製造方法としては、特に制限はなく、テトラフルオロエチレン、エチレン、および必要に応じて他のモノマーを、一般に用いられているラジカル重合開始剤、連鎖移動剤、および重合媒体の存在下に共重合させる重合方法が採用できる。重合方法としては、それ自身公知の、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および必要に応じて適当な有機溶剤を使用する懸濁重合；重合媒体として水性媒体および乳化剤を使用する乳化重合が挙げられる。特に、溶液重合が好ましい。反応器は、一槽ないし多槽式の攪拌型重合装置、管型重合装置等を使用し、回分式または連続式操作として実施することができる。

[0021] ラジカル重合開始剤としては、10時間半減期温度が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；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート；tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル；イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の非フッ素系ジアシルパーオキシド； $(Z(CF_2)_pCOO)_2$ （ここで、Zは水素原子、フッ素原子または塩素原子であり、pは1～10の整数である。）等の含フッ素ジアシルパーオキシド；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。

[0022] ラジカル重合開始剤の使用量は、重合媒体に対して0.0001～1.0

質量%が好ましく、0.0005~0.5質量%がより好ましく、0.001~0.1質量%が最も好ましい。

[0023] 重合媒体としては、上記したようにフッ化炭化水素、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。

[0024] 含フッ素共重合体と重合媒体の質量比（含フッ素共重合体/重合媒体）は、1/99~80/20が好ましく、2/98~60/40がより好ましく、5/95~50/50が最も好ましい。

[0025] 連鎖移動剤としては、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 hidrocarbon；ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の hidrocarbon等が挙げられる。連鎖移動剤の使用量は、通常重合媒体に対して、0.01~100質量%程度が好ましく、0.05~70質量%がより好ましく、0.1~50質量%が最も好ましい。連鎖移動剤の使用量を調節することによって、含フッ素共重合体の分子量を制御できる。連鎖移動性の低い連鎖移動剤は、連鎖移動剤としてだけでなく、重合媒体としても使用することができる。

[0026] 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0~100°Cが好ましく、20~90°Cがより好ましい。重合圧力は0.1~10MPaが好ましく、0.5~3MPaがより好ましい。重合圧力が上記範囲で高くなるほど得られる含フッ素共重合体の分子量が増大する傾向を示すので、重合圧力で分子量を調節することもできる。重合時間は重合温度および重合圧力等により変わりうるが、通常1~30時間が好ましく、2~10時間がより好ましい。

[0027] 重合反応終了時における重合媒体に対する含フッ素共重合体の含有量（濃度）は、通常0.03~0.2g/cm³程度であり、この範囲であると重合時の系の攪拌や重合熱の除去等が容易で好ましい。また、この濃度により含フッ素共重合体の分子量を調整することもできる。上記の重合条件を適宜選

定することにより、含フッ素重合体の分子量、および、分子量と密接に関係する含フッ素共重合体の熔融粘度を制御することができる。

[0028] (無機微粒子)

本発明における無機微粒子は、含フッ素共重合体において向上させたい特性に合わせて適宜選定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、シリカ、ゼオライト、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化スズ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、およびジルコニア等や、カーボン、カーボンナノチューブ、チタン白、および顔料被覆マイカ等の顔料、雲母、クレー、マイカ、タルク、モンモリロナイト、およびカオリン等の鱗片状の無機微粒子等が挙げられる。水蒸気バリアー性を改良する場合、無機微粒子としては、雲母、クレー、マイカ、タルク、モンモリロナイト、およびカオリン等の鱗片状の無機微粒子が好ましい。含フッ素共重合体への無機微粒子の分散性を高めるためにフルオロ炭化水素基等の直鎖または側鎖を有するカップリング剤で表面処理を行った無機微粒子を用いることが好ましい。また、無機微粒子の形状は、特に限定されず、それ自身公知のものがいづれも使用可能である。

[0029] 無機微粒子の平均粒子径は、0.1 nm~3 μmが好ましく、1 nm~2 μmがより好ましく、10 nm~1 μmが最も好ましい。無機微粒子の平均粒子径が、3 μmより大きくなるとフッ素樹脂成形物の透明性が低下する。この範囲にあると、フッ素樹脂成形物は透明性に優れる。ここで、平均粒子径とは、無機微粒子が二次粒子径を形成している場合には二次粒子径をいう。

[0030] 無機微粒子が鱗片状の場合、その厚みとしては、0.1 nm~1 μmが好ましく、0.3 nm~0.2 μmがより好ましく、0.5 nm~0.1 μmが最も好ましい。アスペクト比としては、3~1000が好ましく、5~700がより好ましく、10~500が最も好ましい。

- [0031] 無機微粒子の含有量としては、含フッ素共重合体に対し、0.1～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、1～10質量%が最も好ましい。
- [0032] (含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒)
本発明における含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒とは、常圧または加圧下において前記含フッ素共重合体の融点以下の温度で該含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒である。該溶媒としては、上記含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒であれば特に制限されないが、含フッ素芳香族化合物、カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物、およびハイドロフルオロアルキルエーテルからなる群から選ばれる一種以上の溶媒が好ましい。
- [0033] 該溶媒は、常温では上記含フッ素共重合体を溶解できないものが多いが、少なくとも含フッ素共重合体の融点より低い温度に加熱することにより含フッ素共重合体を溶解でき、透明で均一な含フッ素共重合体の溶液を与える。該溶媒としては、含フッ素共重合体の融点以下の温度で、含フッ素共重合体を1質量%以上溶解できる溶媒が好ましい。該溶媒が含フッ素共重合体を溶解できる量は、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上が最も好ましい。
- [0034] 含フッ素共重合体を溶解しうる含フッ素芳香族化合物の融点は、230℃以下が好ましく、200℃以下がより好ましく、180℃以下がより好ましい。融点がこの範囲にあると含フッ素共重合体を溶解する時の取扱い性に優れる。また、含フッ素芳香族化合物中のフッ素含有量（(フッ素原子量×分子中のフッ素原子数)×100/分子量）は、5～75質量%が好ましく、9～75質量%がより好ましく、12～75質量%が最も好ましい。この範囲にあると、含フッ素共重合体の溶解性に優れる。
- [0035] 含フッ素芳香族化合物の具体例として、含フッ素ベンゾニトリル、含フッ素安息香酸およびそのエステル、含フッ素多環芳香族化合物、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およびそのエステル、含フッ素芳香族ケトン、含フッ素芳香族エーテル、含フ

ッ素芳香族スルホニル化合物、含フッ素ピリジン化合物、含フッ素芳香族カーボネート、ペルフルオロアルキル置換ベンゼン、ペルフルオロベンゼン、安息香酸のポリフルオロアルキルエステル、フタル酸のポリフルオロアルキルエステルおよびトリフルオロメタンスルホン酸のアリールエステル等が挙げられる。前記含フッ素芳香族化合物は、少なくとも2つ以上のフッ素原子を有する含フッ素芳香族化合物が好ましい。含フッ素芳香族化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0036] 含フッ素芳香族化合物のうちでさらに好ましい例として、ペンタフルオロベンゾニトリル、2, 3, 4, 5-テトラフルオロベンゾニトリル、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゾニトリル、2, 4, 5-トリフルオロベンゾニトリル、2, 4, 6-トリフルオロベンゾニトリル、3, 4, 5-トリフルオロベンゾニトリル、2, 3-ジフルオロベンゾニトリル、2, 4-ジフルオロベンゾニトリル、2, 5-ジフルオロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、3, 4-ジフルオロベンゾニトリル、3, 5-ジフルオロベンゾニトリル、4-フルオロベンゾニトリル、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル、2-(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル、3-(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル、4-(トリフルオロメチル)ベンゾニトリル、2-(トリフルオロメトキシ)ベンゾニトリル、3-(トリフルオロメトキシ)ベンゾニトリル、4-(トリフルオロメトキシ)ベンゾニトリル、(3-シアノフェニル)サルファ ペンタフルオリド、(4-シアノフェニル)サルファ ペンタフルオリド、ペンタフルオロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸エチル、2, 4-ジフルオロ安息香酸メチル、3-(トリフルオロメチル)安息香酸メチル、4-(トリフルオロメチル)安息香酸メチル、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸メチル、ペルフルオロビフェニル、ペルフルオロナフタレン、ペンタフルオロニトロベンゼン、2, 4-ジフルオロニトロベンゼン、(3-ニトロフェニル)サルファ ペンタフルオリド、ペンタフルオロベンジルアルコール、1-(ペンタフルオロフェニル)エタノール、酢酸ペンタフルオロフェニル、プロ

パン酸ペンタフルオロフェニル、ブタン酸ペンタフルオロフェニル、ペンタン酸ペンタフルオロフェニル、ペルフルオロベンゾフェノン、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゾフェノン、2', 3', 4', 5', 6'-ペンタフルオロアセトフェノン、3', 5'-ビス(トリフルオロメチル)アセトフェノン、3'-(トリフルオロメチル)アセトフェノン、2, 2, 2-トリフルオロアセトフェノン、ペンタフルオロアニソール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)アニソール、デカフルオロジフェニルエーテル、4-ブromo-2, 2', 3, 3', 4', 5, 5', 6, 6'-ノナフルオロジフェニルエーテル、ペンタフルオロフェニルスルホニルクロリド、ペンタフルオロピリジン、3-シアノ-2, 5, 6-トリフルオロピリジン、ビス(ペンタフルオロフェニル)カーボネート、ベンゾトリフルオリド、4-クロロベンゾトリフルオリド、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、安息香酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、安息香酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、安息香酸2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、安息香酸3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチル、フタル酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、トリフルオロメタンスルホン酸4-アセチルフェニル等が挙げられる。

[0037] 含フッ素共重合体を溶解しうるカルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物の融点は、220°C以下であることが好ましく、50°C以下がより好ましく、20°C以下が最も好ましい。また、上記カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物の沸点は、上記含フッ素共重合体を溶解する温度以上であることが好ましい。

[0038] ただし、本発明において、上記含フッ素共重合体の溶解を自然発生圧力下で行う場合には、カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物の沸点が、溶解温度未満のカルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物も適用可能である。ここで、「自然発生圧力」とは、溶媒と含フッ素共重合体の混合物が密閉容器中で自然に示す圧力を意味する。より低沸点のカルボニル基を1個以上

有する脂肪族化合物を使用する場合には、自然発生圧力が大きくなるため、安全性、利便性の観点から、カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物の沸点は、室温以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、80℃以上が最も好ましい。また、上記カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物の沸点の上限は、特に制限されないが、コーティングによる薄膜形成等に用いる場合には、乾燥しやすさ等の観点から220℃以下が好ましい。

[0039] 上記カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物としては、炭素数3~10の環状ケトン、鎖状ケトン等のケトン類、鎖状エステル、グリコール類のモノエーテルモノエステル等のエステル類、およびカーボネート類からなる群から選ばれる一種以上であるものが好ましい。カルボニル基の数は、1個または2個が好ましい。

[0040] 上記1個以上のカルボニル基を有する脂肪族化合物の分子構造は特に制限されない。例えば、炭素骨格は直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、主鎖、または側鎖を構成する炭素-炭素結合間にエーテル性酸素を有していてもよく、炭素原子に結合する水素原子の一部がフッ素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよい。これらのうちでも、上記カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物としては環状ケトンがより好ましい。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0041] 本発明における前記カルボニル基を1個以上有する脂肪族化合物の、さらに好ましい具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0042] 上記環状ケトンとしては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、4-tert-ブチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、イソホロン。

[0043] 上記鎖状ケトンとしては、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、メチルイソプロピルケトン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、2-ノナノン、ジイソブチルケトン、

2-デカノン。

- [0044] 上記鎖状エステルとしては、ギ酸エチル、ギ酸イソペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸2-エチルヘキシル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸ペンチル、アジピン酸ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)、シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペルフルオロペンタン酸エチル。
- [0045] 上記グリコール類のモノエーテルモノエステルとしては、酢酸2-メトキシエチル、酢酸2-エトキシエチル、酢酸2-ブトキシエチル、1-メトキシ-2-アセトキシプロパン、1-エトキシ-2-アセトキシプロパン、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル。
- [0046] 上記カーボネートとしては、ビス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル)カーボネート、ビス(2, 2, 2-トリフルオロエチル)カーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート。
- [0047] 含フッ素共重合体を溶解しうるハイドロフルオロアルキルエーテルの具体例としては、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロポキシ)ペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-4-(トリフルオロメチル)ペンタン等。これらのうちでも、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-4-(1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロポキシ)ペンタンが好ましい。
- [0048] 上記含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。二種以上を用いると相分離の速さを制御することができる場合がある。
- [0049] 本明細書において、含フッ素共重合体の融点または液体の沸点まで、含フッ素共重合体を溶解も膨潤もしない溶媒を非溶媒と定義する。本発明の製造方法において、含フッ素共重合体の溶解性を損なわない範囲内で、含フッ素共重合体溶液中に非溶媒を含有させてもよい。

[0050] (含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法)

本発明の製造方法における混合物(A)は、含フッ素共重合体、無機微粒子、および溶媒の混合物であり、それらの成分が均一に混合していることが好ましい。混合物(A)における溶媒の含有量は、含フッ素共重合体の全量を溶解しうる量以上を用いることが好ましい。含フッ素共重合体の一部を溶解しうる量以上でもよく、この場合、溶媒は、無機微粒子の分散媒として作用する。含フッ素共重合体と無機微粒子の合計量と溶媒の量との質量比((含フッ素共重合体+無機微粒子)/溶媒)は、1/99~90/10が好ましく、5/95~80/20がより好ましく、15/85~70/30がさらに好ましく、20/80~50/50が最も好ましい。

[0051] 含フッ素共重合体、無機微粒子、および溶媒を混合して混合物(A)を得る方法には、一般的な混練機、分散機、および粉体混合機を使用できる。混合物(A)が、高粘度の混合物である場合には混練機を用いることが好ましく、低粘度の混合物である場合には分散機を用いることが好ましい。また、含フッ素共重合体または無機微粒子を溶媒へ分散させるため、超音波等を用いてもよい。なお、上記無機微粒子は、予め、溶媒または含フッ素共重合体に混合して使用することが好ましい。本発明の製造方法においては、特に予め溶媒に無機微粒子を分散させた分散液を使用することが好ましい。予め溶媒に無機微粒子を分散させた後に、含フッ素共重合体を溶解すると、分散し難い無機微粒子の分散性を高めることができる。より短時間で混合し、均一な混合物(A)を得るためには、溶媒と含フッ素共重合体、さらに添加される無機微粒子等の成分を、混練機を用いて混練することが好ましい。混練装置の具体例としては、バンバリーミキサー、加圧ニーダーといったバッチ式の混練装置、攪拌装置のついた圧力容器等、押出機、ニーダー等の混練・押出の両機能を有する装置等を挙げることができる。

[0052] 加圧下に混合する場合には、上記攪拌装置のついた圧力容器、例えば、攪拌機付きオートクレーブ等の装置が用いられる。攪拌翼の形状としては、マリンプロペラ翼、パドル翼、アンカー翼、タービン翼等が挙げられる。また

、一軸または二軸押出機等の混練・押出の両機能を有する装置を用いる場合には、含フッ素共重合体と溶媒、無機微粒子の成分を各々独立したフィーダーや添加装置から定量的に一軸または二軸押出機に供給し、押出成形機中で混練することで、混合物（A）を製造できる。

[0053] 分散機としては、一般的な分散機が用いられる。例えば、ビーズミル（ダイノーミル、シンマルエンタープライズ社製）TKラボディスパー、TKフィルミックス、TKパイプラインミクサー、TKホモミックラインミル、TKホモジェッター、TKユニミキサー、TKホモミックラインフロー、TKアジホモディスパー（以上、特殊機化工業社製）、ホモジナイザー・ポリトロン（セントラル科学貿易社製）、ホモジナイザー・ヒストロン（日音医理科機器製作所社製）、バイオミキサー（日本精機製作所社製）、ターボ型攪拌機（小平製作所社製）、ウルトラディスパー（浅田鉄鋼社製）、エバラマイルザー（荏原製作所社製）、超音波装置または超音波洗浄機（アズワン社製）等が挙げられる。

[0054] 無機微粒子の凝集を崩すために一般的な粉体混合機を使用してもよい。例えば、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー、V型混合機、二重円錐混合機、リボン型混合機、短軸ローター型混合機、タービン型混合機、ハイスピードミキサー、スーパーミキサー、タンブラーミキサー等が挙げられる。

[0055] 本発明において、混合物（A）を含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱し、次いで溶媒を除去して含フッ素共重合体と無機微粒子とを含む含フッ素共重合体ナノコンポジットを得る。含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度とは、含フッ素共重合体が溶解すれば特に限定されないが、溶媒が揮発しない温度が好ましい。含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱することで、含フッ素共重合体と溶媒とは透明で均一な溶液を形成する。本発明においては、かかる温度への加熱によって、混合物（A）は、無機微粒子を含有するので、無機微粒子が分散した液体を形成する。

[0056] 含フッ素共重合体の溶媒への溶解の可否は、使用する溶媒の種類と温度のみに依存し、圧力には影響されない。したがって、混合物（A）が、所定の

温度に到達すれば、その際の圧力は、特に制限はない。耐熱温度の低い無機微粒子を用いる場合、無機微粒子や表面処理剤が熱によって分解する温度未満が好ましい。含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度は、特に、含フッ素共重合体の融点未満の温度が好ましく、含フッ素共重合体の融点温度よりも20°C以上低い温度が好ましい。

[0057] 本発明において、含フッ素共重合体、無機微粒子、および溶媒を混合して混合物（A）を得る工程と含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱する工程とを、同時に行ってもよく、別々に行ってもよい。通常、混合物（A）を得た後、加熱することが好ましい。

[0058] 本発明において、混合物（A）を含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱し、組成物（A）を得、ついで組成物（A）から溶媒を除去することが好ましい。ここで、組成物（A）とは、混合物（A）を、含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱して得られた、含フッ素共重合体と、無機微粒子と、溶媒とが均一に分散した状態の混合物をいう。

[0059] 溶媒の除去方法としては、特に限定されない。例えば、分子量が小さく容易に揮発する溶媒であれば、乾燥による除去でもよく、組成物（A）中の溶媒と相溶性のある溶媒（抽出媒体）を用いた抽出による除去でもよい。なかでも抽出による除去が好ましい。抽出に用いる抽出媒体は、含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒に対して相溶性があり、かつ含フッ素共重合体の溶解性が低い溶媒である。具体的には、高級アルコール、アセトン、含フッ素共重合体の非溶媒などの単独または2種以上の溶媒を用いることが好ましい。これらのうちでも、抽出媒体として含フッ素共重合体の非溶媒を用いることがより好ましい。

[0060] 抽出を実施するための装置としては、一般的に固体抽出（リーチング）を実施しうる装置であれば、特に限定されない。機械的またはエアリフト等の攪拌手段を備えた槽型抽出器、浸漬型抽出器、貫流型抽出器、塔型抽出器、回転室型抽出器等が好適に使用される。抽出操作は、回分操作、半回分操作、連続操作のいずれで実施することもできる。なお、連続操作の場合は、常

法にしたがい、向流多段抽出操作とすることが好ましい。

[0061] 抽出温度は、通常、室温～当該溶剤の沸点未満の温度が採用される。また、抽出時間は、抽出溶剤の種類、成形物に対する抽出溶剤の使用量、成形物の形状、大きさ、成形物中の溶剤可溶性樹脂の含量、抽出操作の形態、抽出装置の種類等によって適宜選択できる。抽出時間は、0.1～50時間が好ましく、1～30時間がより好ましく、5～20時間が最も好ましい。

[0062] また、組成物（A）から溶媒を除去する時に、混練・押出の両機能を有する装置を用いた場合には、該組成物（A）を押出し、ストランド状、またはペレット状にした後に、乾燥および上記抽出等により溶媒を除去して、含フッ素共重合体ナノコンポジットを作製することが好ましい。また、混合物（A）を混練し、加熱しながら溶媒を除去してもよい。上記装置のうちで一軸や二軸の押出機、ニーダー等の混練・押出の両機能を有する装置を用いて、組成物（A）を調製し、同時に押出機先端のベント口部から溶媒を揮発により除去して、含フッ素共重合体ナノコンポジットを作製してもよい。この方法で組成物（A）から除去できる溶媒が、含フッ素共重合体の融点よりも沸点が低い溶媒であれば、溶媒の除去を行いながら溶融混練を行うことで、含フッ素共重合体ナノコンポジットを連続的に製造することが可能となる。

[0063] （フッ素樹脂成形物の製造方法）

本発明のフッ素樹脂成形物の製造方法は、含フッ素共重合体ナノコンポジットを成形して含フッ素共重合体ナノコンポジットの成形物を製造するフッ素樹脂成形物の製造方法、または混合物（A）を含有フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱した後、溶媒を除去しながら含フッ素共重合体ナノコンポジットの成形物を製造するフッ素樹脂成形物の製造方法である。

[0064] 溶媒を抽出で除去して得られる含フッ素共重合体ナノコンポジットには、溶媒が存在していた部分が空隙として存在する。含フッ素共重合体ナノコンポジットを成形する場合、この空隙を埋め、さらに所望の形状に成形するために、再度押出機や、インジェクション成形機、熱プレス成形機等で可塑化、混練、溶融後に成形を行う。成形を行う前に空隙部に水や抽出に使用した

溶媒等が残留している可能性もあるため、予備乾燥を行い、成形することが好ましい。

[0065] 含フッ素共重合体ナノコンポジットを成形するには、押出機、熱プレス機など、種々の機械を用いることができる。例えば、押出機を使用した成形の場合、含フッ素共重合体ナノコンポジットを可塑化、混練、熔融させる温度は、含フッ素共重合体ナノコンポジットのペレットを、少なくとも当該含フッ素共重合体の融点以上、好ましくは融点+20℃以上の温度で、かつ、含フッ素共重合体の分解温度未満の温度において成形することが好ましい。適当なダイと組み合わされた押出機により、熔融押出成形して、フッ素樹脂成形物が得られる。すなわち、上記押出機に供給された含フッ素共重合体ナノコンポジットのペレットは、当該押出機の単軸または二軸スクリー部で、可塑化、混練、熔融され、押出機に直結されたダイに供給され、所望の形状のフッ素樹脂成形物に成形される。

[0066] 無機微粒子を高濃度に添加し、上記手法で作製した含フッ素共重合体ナノコンポジットのペレットを、いわゆるマスターバッチとして使用し、新たに含フッ素共重合体と該ペレットを混合し成形して成形物を製造してもよい。

[0067] 混合物(A)を含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱して得た組成物(A)から溶媒を除去しながらフッ素樹脂成形物を製造する方法としては、例えば、一軸や二軸の押出機、ニーダー等の混練・押出の両機能を有する装置を用いて、組成物(A)を製造し、同時に押出機先端のベント口部から溶媒を揮発により除去して、フッ素樹脂成形物を作製してもよい。この方法では、含フッ素共重合体の融点よりも沸点が低い溶媒を使用することが好ましい。

[0068] 成形装置に装着するダイとしては、フッ素樹脂成形物の形状に応じて適宜選択すればよい。フッ素樹脂成形物がチューブ、パイプ、中空糸等の中空管である場合は、当該中空管の内径、外径、管厚み等のサイズに応じた、ダイ径の円環状ダイ(中空ダイまたはパイプ用ダイ)を使用することが好ましい。かかる円環状ダイとしては、ストレートダイ、クロスヘッドダイ、オフセ

ットダイ等が使用される。円環状ダイより押し出された中空管は、通常水槽中に浸漬され冷却される。また、フッ素樹脂成形物がフィルムやシート等の平膜の場合は、その厚みに応じたTダイ（またはフラットダイ）を使用することが好ましい。押出機でペレットから可塑化、混練、熔融された含フッ素共重合体ナノコンポジットは、Tダイに供給され、広幅化されて先端の隙間から押出され、引き取られるとともに、キャストロール等で冷却固化してフィルム、シート等のフッ素樹脂成形物が得られる。なお、成形物が、比較的厚いシートのような場合は、押出成形以外に、カレンダー成形やプレス成形によって製造することも可能である。なかでもフッ素樹脂成形物は、フッ素樹脂フィルムであることが好ましい。

[0069] 本発明におけるフッ素樹脂成形物の弾性率は、200～500MPaが好ましく、200～400MPaがより好ましく、200～350MPaが最も好ましい。

[0070] （作用効果）

本発明の製造方法によれば、含フッ素共重合体中の無機微粒子の分散性を高めることができる。また、無機微粒子以外の各種充填剤の分散も可能である。

本発明の製造方法によれば、従来、含フッ素共重合体の融点以上の温度では、混合することのできなかつた、耐熱温度の低い充填剤を含フッ素共重合体に混合することができる。また、熔融混練ではせん断エネルギーにより解砕される充填剤であっても、溶媒を使用することにより、含フッ素共重合体組成物の熔融粘度が低下できることから、解砕を抑制した状態で含フッ素共重合体への分散が容易となる。

[0071] また、本発明の製造方法に係る混合技術は、含フッ素共重合体中に含まれる充填剤の除去にも利用することができる。含フッ素共重合体中に含まれる充填剤を除去するには、含フッ素共重合体と充填剤を含む複合物を、含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒と混合し、必要に応じ加熱し、含フッ素共重合体を溶媒に溶解させた後、目の細かいフィルター等を用いて充填剤を除去で

きる。フィルター等で充填剤を除去できない場合には、含フッ素共重合体と充填剤の比重差を利用し、遠心分離等で充填剤を除去できる。この除去では、充填剤だけでなく、ゴミや、溶媒に溶解しない物質を分離する技術としても利用でき、充填剤等を含まない含フッ素共重合体を再生できる。

実施例

[0072] 以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0073] なお、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（以下、E T F Eという。）のメルトインデックス値（M I）、透湿度、透明性および弾性率は、以下の方法により測定した。

（メルトインデックス値（M I））

A S T M D 3 1 5 9 - 9 8 に準拠し、メルトインデクサー（タカラ工業社製）を用いて、297℃で測定した。

（透湿度）

J I S L 1 0 9 9 に準拠し、塩化カルシウム法（A-1法）で測定した。厚さ約0.1mmのフィルムについて測定し、結果を0.1mmに換算した。

（透明性）

目視により、厚さ約0.1mmのフッ素樹脂成形物中に、無機微粒子（斑点状）が確認できないものを○（良）、無機微粒子（斑点状）が確認できるものを×（不良）とする。

（弾性率）

I S O 5 2 7 - 1 （J I S K 7 1 6 1）に準拠し、東洋精機社製ストログラフを使用して引張弾性率を測定した。サンプル厚さ1mm、歪み0.5～0.7mm間で測定した。

[0074] [実施例1]

ガラス容器に、液温が60℃の2,6-ジフルオロベンゾニトリル350g、および無機質微粒子としてクレー（クニミネ工業社製：N a n o f i l

15 平均粒子径：25 μm 、層間挿入物質：塩化ジメチルジステアリルアンモニウム)を0.5 wt%となるように1.75 g混入し、60°Cの湯浴中で超音波振動をかけて分散液を得た。

複合型混練押出機IMC-1973型(井元製作所社製)を使用して、混練槽にてETFE樹脂100質量部に対して、クレーが3.5質量部となるように、ETFE(旭硝子社製：Fluon(登録商標)LM-720AP、融点：225°C、メルトインデックス値：18.7(297°C))を50gと、前記のクレーを分散させた2,6-ジフルオロベンゾニトリル溶液351.75gを190°Cで10分間混合後、押出しによりストランド状の成形物を得た。組成物中のETFE/クレー/2,6-ジフルオロベンゾニトリルの質量比は、100/3.5/696.5であった。ストランドの直径は、約5mmであった。

上記組成物のストランドを、耐圧容器中で液温が60°Cのアセトンに1時間浸漬して、2,6-ジフルオロベンゾニトリルを抽出した後、乾燥させ、含フッ素共重合体ナノコンポジットを得た。

得られた含フッ素共重合体ナノコンポジットを、ダイシン機械社製の熱プレス機を使用して280°Cでプレスしてフィルム状のフッ素樹脂成形物に成形し、得られたフィルムの透湿度および弾性率の測定を行った。結果を表1に記す。

[0075] [実施例2]

液温が60°Cの2,6-ジフルオロベンゾニトリルに、分散させるクレーを1.0質量%となる量に変更した以外は実施例1と同様に、混合して、ストランド状の組成物を得た。組成物中のETFE/クレー/2,6-ジフルオロベンゾニトリルの質量比は、100/3.5/346.5であった。

[0076] 次いで、ストランドから溶媒の抽出、乾燥、成形を実施例1と同様に行いフィルム状のフッ素樹脂成形物を得た。得られたフィルムの透湿度および弾性率の測定を行った。結果を表1に記す。

[0077] [比較例1]

ETFE（旭硝子社製：Fluon（登録商標）LM-720AP）を280℃でダイシン機械社製の熱プレスでフィルム状のフッ素樹脂成形物に成形し、透湿度および弾性率の測定を行った。結果を表1に記す。

[0078] [比較例2]

東洋精機社製ラボプラストミルを使用し、ETFEに対して、クレーが3.5質量%となるように、ETFE（旭硝子社製：Fluon（登録商標）LM-720AP）の28.95gと、クレー（クニミネ工業社製：Nanofill15）の1.05gを240℃で10分間混練して含フッ素共重合体ナノコンポジットを得た。得られた含フッ素共重合体ナノコンポジットは、280℃でダイシン機械社製の熱プレスでフィルム状のフッ素樹脂成形物に成形し、得られたフィルムの透湿度および弾性率の測定を行った。結果を表1に記す。

[0079] [比較例3]

東洋精機社製ラボプラストミルを使用し、ETFEに対して、クレーが3.5質量%となるように、ETFE（旭硝子社製：Fluon（登録商標）LM-720AP）のパウダータイプと、クレー（クニミネ工業社製：Nanofill15）の2.6-ジフルオロベンゾニトリル分散液を25℃で10分間混合した以外は比較例2と同様にして混合物を得た。次いで、混合物を耐圧容器中で液温が60℃のアセトンに1時間浸漬して、2.6-ジフルオロベンゾニトリルを抽出した後、乾燥させた。得られたETFEとクレーの混合物を280℃でダイシン機械社製の熱プレスでフィルム状のフッ素樹脂成形物に成形したが、透明なフィルムは得られなかった。

[0080] [比較例4]

液温が25℃のノルマルヘキサンに、無機微粒子としてクレー（クニミネ工業社製：Nanofill15 平均粒子径：25μm、層間挿入物質：塩化ジメチルジステアリルアンモニウム）を0.5質量%となる量で混入し、25℃の水浴中で超音波振動をかけて分散して、分散液を得た。

[0081] 複合型混練押出機IMC-1973型（井元製作所社製）を使用して、E

T F Eに対して、クレーが3.5質量%となるように、E T F E（旭硝子社製：F l u o n（登録商標）L M - 7 2 0 A P）と、クレーのノルマルヘキサン分散液を50℃で10分間混合したが、E T F Eとノルマルヘキサン分散液が分離し、組成物を作ることができなかった。

[0082] [表1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
クレー（質量%）	3.5	3.5	無し	3.5	3.5
透湿度 （g/m ² day）	4.87	5.50	7.88	12.35	—
透湿度 （g・0.1mm/m ² day）	4.70	3.34	6.89	5.95	—
弾性率（MPa）	280.3	209.1	190.7	240.4	—
透明性	○	○	○	×	×

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の製造方法で得られた、テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位とエチレンに基づく繰返し単位とを有する含フッ素共重合体中に無機微粒子が分散した含フッ素共重合体ナノコンポジットは、弾性率が高く、透明性が高く、且つ水蒸気のバリアー性の高い材料である。また、本発明の製造方法は、含フッ素共重合体の融点まで温度を上げると変性するような充填剤を、含フッ素共重合体に分散させる技術として有用である。この方法で製造されたフッ素樹脂成形物は、耐薬品性や、耐熱性、耐候性等を要求し、更に水蒸気のバリアー性を求められる用途に好ましく使用できる。具体例としては、燃料ホース、チューブ、太陽電池バックシート、保護フィルム、離型フィルム、農業用フィルム等が挙げられる。

なお、2009年12月3日に出願された日本特許出願2009-275757号の明細書、特許請求の範囲、及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] テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位とエチレンに基づく繰返し単位とを有する含フッ素共重合体と、無機微粒子と、常圧または加圧下において前記含フッ素共重合体の融点以下の温度で該含フッ素共重合体を溶解しうる溶媒とを含む混合物（A）を、含フッ素共重合体が溶媒に溶解する温度以上に加熱し、次いで溶媒を除去することを特徴とする含フッ素共重合体と無機微粒子とを含む含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。
- [請求項2] 前記混合物（A）における、含フッ素共重合体と無機微粒子の合計量と、溶媒の量との質量比（（含フッ素共重合体＋無機微粒子）/溶媒）が、 $1/99 \sim 90/10$ である、請求項1に記載の含フッ素共重合体のナノコンポジットの製造方法。
- [請求項3] 前記混合物（A）が、前記無機微粒子を予め溶媒に分散させて得られた分散液と含フッ素共重合体との混合物である、請求項1または2に記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。
- [請求項4] 前記混合物（A）における溶媒量が、混合物（A）中の含フッ素共重合体の全量を溶解しうる量以上である、請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。
- [請求項5] 前記含フッ素共重合体における、（テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位）/（エチレンに基づく繰返し単位）のモル比が、 $90/10 \sim 35/65$ であり、かつ、全繰返し単位に対して、テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位とエチレンに基づく繰返し単位の合計量が80モル%超である、請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。
- [請求項6] 前記無機微粒子の平均粒子径が $0.1 \text{ nm} \sim 3 \mu\text{m}$ である、請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。
- [請求項7] 前記溶媒が、含フッ素芳香族化合物、カルボニル基を1個以上有す

る脂肪族化合物、および、ハイドロフルオロアルキルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1～6 のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[請求項8] 前記含フッ素共重合体ナノコンポジットが、含フッ素共重合体に対し、無機微粒子を 0.1～30 質量%含有する、請求項 1～7 のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[請求項9] 前記混合物 (A) の加熱温度が、含フッ素共重合体の融点未満の温度である、請求項 1～8 のいずれかに記載の含フッ素共重合体ナノコンポジットの製造方法。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法で製造された含フッ素共重合体ナノコンポジットを成形して、含フッ素共重合体ナノコンポジットの成形物を製造することを特徴とするフッ素樹脂成形物の製造方法。

[請求項11] 請求項 1～9 のいずれかに記載の製造方法で製造された含フッ素共重合体ナノコンポジットの成形を、溶媒を除去しながら行うことを特徴とするフッ素樹脂成形物の製造方法。

[請求項12] 前記フッ素樹脂成形物がフッ素樹脂フィルムである、請求項 10 または 11 に記載のフッ素樹脂成形物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/18(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/06(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)

C08L27/18, C08F214/26, C08J5/18, C08K3/00, C08K5/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-107498 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), claims; paragraphs [0007], [0008] (Family: none)	1-12
Y	JP 07-112126 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 May 1995 (02.05.1995), claims; paragraphs [0002], [0003], [0051] to [0056] & US 5498657 A	1-12
Y	JP 2002-069258 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 March 2002 (08.03.2002), entire text (Family: none)	1-12

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
09 February, 2011 (09.02.11)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2011 (01.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071505

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/081845 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), entire text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L27/18(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/06(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. C08L27/18, C08F214/26, C08J5/18, C08K3/00, C08K5/06

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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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)

WPI

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
Y	JP 2004-107498 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 04. 08, 特許請求の範囲、段落【0007】及び【0008】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 07-112126 A (旭硝子株式会社) 1995. 05. 02, 特許請求の範囲、段落【0002】、【0003】及び【0051】 - 【0056】 & US 5498657 A	1-12

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、一般的な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

09.02.2011

国際調査報告の発送日

01.03.2011

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)	4 J	4 1 6 5
車谷 治樹		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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	JP 2002-069258 A (旭硝子株式会社) 2002.03.08, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2009/081845 A1 (旭硝子株式会社) 2009.07.02, 全文 (ファミリーなし)	1-12