

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3613024号
(P3613024)

(45) 発行日 平成17年1月26日(2005.1.26)

(24) 登録日 平成16年11月5日(2004.11.5)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 214/26

C O 8 F 214/26

C O 8 F 2/22

C O 8 F 2/22

C O 8 J 3/16

C O 8 J 3/16

C E W

C O 8 J 9/00

C O 8 J 9/00

A

C O 8 J 9/24

C O 8 J 9/24

請求項の数 5 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-243976
 (22) 出願日 平成10年8月28日(1998.8.28)
 (65) 公開番号 特開平11-240917
 (43) 公開日 平成11年9月7日(1999.9.7)
 審査請求日 平成15年11月17日(2003.11.17)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-359779
 (32) 優先日 平成9年12月26日(1997.12.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000044
 旭硝子株式会社
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
 (72) 発明者 神谷 浩樹
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内

審査官 宮本 純

(56) 参考文献 特開平03-179038(JP, A)
 特開昭59-115313(JP, A)
 特開昭61-136543(JP, A)
 特開昭61-136525(JP, A)
 特開昭59-109534(JP, A)
 特開昭60-042446(JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 延伸用テトラフルオロエチレン系共重合体とその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレンと一般式 $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H} - \text{R}^f$ (ただし、 R^f は炭素数が1~10のペルフルオロアルキル基) で表されるフッ素化モノマとの共重合体であって、該フッ素化モノマを初期に一括して添加して製造した、フッ素化モノマに基づく重合単位の含有量が0.005~0.05モル%であり、標準比重が2.155より小さく、2.130以上であることを特徴とする延伸用テトラフルオロエチレン系共重合体。

【請求項2】

フッ素化モノマが(ペルフルオロブチル)エチレンである請求項1に記載の延伸用テトラフルオロエチレン系共重合体。

【請求項3】

テトラフルオロエチレンとフッ素化モノマとの乳化重合により生成する重合体微粒子の、少なくともコア部分が請求項1または2に記載の重合体である延伸用テトラフルオロエチレン系共重合体。

【請求項4】

乳化重合により生成する重合体微粒子のコア部分のフッ素化モノマに基づく重合単位の含有量が、シェル部分のフッ素化モノマに基づく重合単位の含有量よりも大きい構造を有する重合体微粒子から得られる請求項1、2または3に記載の延伸用テトラフルオロエチレン系共重合体からなるファインパウダ。

【請求項5】

請求項 4 に記載の延伸用テトラフルオロエチレン系共重合体からなるファインパウダをペースト押し出し後、250 以上の温度で延伸されたものであることを特徴とするテトラフルオロエチレン系共重合体の多孔質体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はテトラフルオロエチレン系共重合体（以下、PTFE という）のファインパウダおよびその多孔質体に関する。

【0002】

【従来の技術】

10

PTFE のファインパウダは、水性媒体中で乳化剤を使用して重合する、いわゆる乳化重合法によって得られる重合体微粒子を凝集させて製造される。テトラフルオロエチレン（以下、TFE）と、それと共重合可能なコモノマの比較的少量とを共重合して PTFE を変性することは技術的に公知である。また、ファインパウダに適当な助剤を添加してペースト押し出し加工する際の加工性を改良するため、PTFE の変性は有効であることが知られている。

【0003】

特公昭 56 - 26242、特公昭 56 - 26243 には、クロロトリフルオロエチレン（以下、CTFE という）などのコモノマと TFE を使用する変性 PTFE の製造において、実質重合終期に生成する重合体中の CTFE などのコモノマに基づく重合単位の割合を

20

多くなるようにする方法が提案されている。

【0004】

特公昭 59 - 34724 には、変性 PTFE の各種コモノマに基づく重合単位の割合を重合初期に高くする方法が提案されているが、得られる変性 PTFE の標準比重は 2.2 以上であり分子量が低く延伸加工に充分でない。

【0005】

特公昭 56 - 26242 には、重合中、終始コモノマを添加しつつ、かつ初期の段階での添加量を多くする方法が提案されている。この場合、PTFE 中のコモノマに基づく重合単位の割合が多く延伸加工には不十分と推測される。

【0006】

30

また、特公平 3 - 66926 には、 $R^f - CH = CH_2$ （ R^f は炭素数 1 ~ 10 のペルフルオロアルキル基）をコモノマとして PTFE を変性する方法が提案されている。ここでは初期に変性度を大きくなるように、コモノマを重合途中まで連続添加する方法が提案されている。

【0007】

上記の変性は、主にファインパウダのペースト押し出し加工性の改良、例えば押し出し圧の低減などを目的として行われており、コモノマに基づく重合単位の含有割合は 0.5 重量% 以下であるが、実質的には 0.1 重量% 以上と比較的大量に含有している。このため、実質的に熔融成形性を有していないが、かなりの結晶性の低下を伴っている。また、変性された PTFE は、導入されたコモノマ構造による耐熱性が低下する問題がある。さらに、コモノマ構造により分子配向が起こりにくく、そのため延伸時に破断が生じ、実質上延伸多孔質体の製造に使用できない。

40

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は押し出し加工性に優れ、均一な延伸加工が可能で、高強度の多孔質体を得られる延伸用 PTFE を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、TFE と共重合するコモノマに基づく重合単位の導入量を加工性に影響を及ぼさない程度に限定することで延伸加工による均一、かつ高強度の多孔質体製造に適切な

50

変性 P T F E が得られることを見いだした。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、T F E と一般式 $\text{C H}_2 = \text{C H} - \text{R}^f$ (ただし、 R^f は炭素数が 1 ~ 1 0 のペルフルオロアルキル基) で表されるフッ素化コモノマとの共重合体であって、該フッ素化コモノマを初期に一括して添加して製造した、フッ素化コモノマに基づく重合単位の含有量が 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 5 モル%であり、標準比重が 2 . 1 5 5 より小さく、2 . 1 3 0 以上であることを特徴とする延伸用 P T F E を提供する。

また、上記延伸用 P T F E からなるファインパウダをペースト押し出し後、2 5 0 以上の温度で延伸されたものであることを特徴とする P T F E の多孔質体を提供する。

【 0 0 1 1 】

フッ素化コモノマとしては、(ペルフルオロエチル)エチレン、(ペルフルオロブチル)エチレンおよび(ペルフルオロオクチル)エチレンが、得られる P T F E の延伸加工性、延伸加工した加工物の均一性、および機械的強度の点から好ましく、特に、(ペルフルオロブチル)エチレンが好ましい。これらのフッ素化コモノマは、 I R^f で表されるヨウ素化合物に過酸化水素存在下にエチレンを付加し、その後 K O H などの塩基性化合物で脱 H I することにより容易に製造される。

【 0 0 1 2 】

本発明におけるフッ素化コモノマに基づく重合単位の含有量は、延伸加工性の観点から厳密に制御される必要がある。含有量は変性 P T F E 中 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 5 モル%の範囲である。0 . 0 5 モル%を超えるとポリマの結晶性が微妙に低下し、ペースト押し出し圧は低下するが延伸加工性が著しく低下する。また、0 . 0 0 5 モル%未満では、延伸加工品の物性改良など実質的に変性の効果が得られにくい。特に、0 . 0 1 ~ 0 . 0 4 モル%であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明の延伸用 P T F E は、フッ素化コモノマに基づく重合単位の含有量が前記特公平 3 - 6 6 9 2 6 の実施例に記載されている変性 P T F E (0 . 1 7 重量%以上 (0 . 0 6 9 モル%以上に相当)) より実質的に少ない。また、本発明の延伸用 P T F E は、ペースト押し出し加工性が T F E 単独重合体と変わらないことから、従来の変性 P T F E と区別される。

【 0 0 1 4 】

さらに、延伸加工性の点から P T F E の分子量が充分高いことが好ましい。一般に分子量と相関のある重合体の標準比重をもって分子量の尺度としている。すなわち、分子量が高いほど標準比重は小さい値となる。共重合体の場合はその原理上標準比重による分子量は厳密には単独重合体とは異なるが、本発明では、添加するフッ素化コモノマ量が少ないことから便宜上分子量の目安として標準比重を採用している。

【 0 0 1 5 】

本発明の延伸用 P T F E の標準比重は 2 . 1 5 5 より小さく、2 . 1 3 0 以上である。高分子量であることが好ましい。またあまりに高分子量では結晶化度が極端に低下して耐熱性が低下する。

【 0 0 1 6 】

本発明の延伸用 P T F E は、P T F E の製造に通常に使用される乳化重合により製造される。この重合方法は、米国特許第 3 1 4 2 6 6 5 号、第 3 3 9 1 0 9 9 号などに記述されている。

【 0 0 1 7 】

オートクレーブに水、通常の遊離基重合開始剤、凝集物の生成を抑制するためのパラフィンワックスおよび乳化剤を仕込んだ後、攪拌しながら T F E を圧入する。この後、オートクレーブを穏やかに攪拌し、適当な温度および圧力で重合を行う。重合完了時に得られる乳化分散液はそのままでも使用できるが、一般に成形用途には、通常重合体微粒子を公知の方法によって凝集させて得られるファインパウダを使用する。

【 0 0 1 8 】

本発明の延伸用 P T F Eの製造においては、フッ素化コモノマを連続添加や途中添加を行わず、初期に一括して必要量だけ添加する。初期一括添加することで、重合初期に生成する重合体微粒子のコア部分のフッ素化コモノマに基づく重合単位の割合が高く、重合の進行とともに徐々にその割合が低下し、重合終期の重合体微粒子のシェル部では実質的にフッ素化コモノマを含まないホモポリマが生成する。このような構造は、延伸性、延伸加工品の物性の観点で好ましい。

T F Eとフッ素化コモノマとの乳化重合により生成する重合体微粒子の、少なくともコア部分が本発明の延伸用 P T F Eであることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

フッ素化コモノマを連続添加する方法、または重合のある時期まで添加する方法は、フッ素化コモノマに基づく重合単位の割合の比較的高い部分が全体の粒子に占め、ペースト押し出し加工には有利であっても延伸加工に有利なファインパウダが得られにくい。

【 0 0 2 0 】

また、T F Eを初期に一括添加して重合して製造できるが、重合初期に生成する重合体微粒子のコア部のフッ素化コモノマに基づく重合単位の割合を高くするために T F Eを連続添加や途中分割添加し重合して製造することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明において T F Eと共重合可能なフッ素化コモノマを1種または2種以上使用でき、またこれ以外の共重合可能なモノマを併用することもできる。この場合に併用されるモノマは T F Eと共重合する重合性化合物であればその構造は特に限定されないが、得られる変性 P T F Eの耐熱性の観点から、ペルフルオロの重合性化合物が好ましい。

【 0 0 2 2 】

乳化分散液中の重合体微粒子の大きさは、公知の方法で制御できる。例えば、米国特許第 3 3 9 1 0 9 9 号の記載のように、乳化剤の添加を制御することで所望の粒子径が得られる。また、特開昭 6 0 - 7 6 5 1 6 に示されるように重合中の T F E 圧力を変動させることで制御できる。

【 0 0 2 3 】

乳化剤には、連鎖移動に関与しないペルフルオロアルカンカルボン酸の塩またはペルフルオロアルカンスルホン酸の塩を使用できる。特に炭素数 7 ~ 9 のペルフルオロアルカンカルボン酸アンモニウムが好ましく用いられる。

【 0 0 2 4 】

開始剤はジコハク酸ペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシドなどのペルオキシドまたは過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩を単独でまたは併用して用いられる。また、亜硫酸ナトリウムなどの還元剤と共用しレドックス系にして用いられる。

さらに、重合中に、ヒドロキノン、カテコールなどのラジカル捕捉剤を添加したり、亜硫酸アンモニウムなどのペルオキシド分解剤を添加するなどにより重合中のラジカル濃度を調節することもできる。

【 0 0 2 5 】

重合は、通常、温度 5 0 ~ 1 2 0 、圧力 6 ~ 4 0 k g / c m² で行われる。通常、重合体の濃度が 2 0 ~ 4 0 重量%となった時点で系外に未反応モノマを放出し攪拌を停止し重合を終了した後、重合体微粒子を凝集させる。

【 0 0 2 6 】

凝集は公知の方法により行いうる。すなわち、重合体の濃度を 1 0 ~ 2 0 重量%になるように水で希釈した後、激しく攪拌して凝集させる。場合によっては p H を調節してもよく、電解質や水溶性の有機溶剤などの凝集助剤を加えて行ってもよい。その後、適度な攪拌を行うことによって、凝集した重合体を水から分離し、造粒および整粒され、次いで乾燥して、粉末粒子状の重合体すなわちファインパウダが得られる。

【 0 0 2 7 】

乾燥は、通常凝集で得られた湿潤粉末をあまり流動させない状態、好ましくは静置し、真空、高周波、熱風などで行う。ファインパウダは小さな剪断力でも簡単にフィブリル化し

10

20

30

40

50

て、元の重合終了後の結晶構造の状態を失う性質を有する。特に延伸加工用途において、加工性の低下を防止するため、特に高い温度での粉体どうしの接触ないし摩擦は好ましくない。乾燥は10～250、特に100～250で行うことが好ましい。

本発明のファインパウダは、乳化重合により生成する重合体微粒子のコア部分のフッ素化モノマに基づく重合単位の含有量が、シェル部分のフッ素化モノマに基づく重合単位の含有量よりも大きい構造を有する重合体微粒子から得られる本発明の延伸用PTFEからなるファインパウダである。

【0028】

通常の変性PTFEはフッ素化モノマに基づく重合単位の含有量が多いため延伸できず破断するが、本発明のPTFEの多孔質体は、一般的な方法で製造しうる。すなわち、ファインパウダに対して5～20重量%の潤滑剤を添加し、混合した後密閉容器内で十分に熟成する。

10

【0029】

用いられる潤滑剤は、例えばソルベントナフサ、ホワイトオイルなどの石油系溶剤、トルオール類、ケトン類、エステル類などの炭化水素油、シリコンオイル、フッ素オイル、含フッ素化合物などであり、ファインパウダを濡らし、かつ押し出し後容易に押し出し成形体から蒸発除去されるものであればよい。

【0030】

潤滑剤を添加したファインパウダを、1～50 kg/cm²程度の圧力で予備成形したのち、ペースト押し出しする。場合によっては押し出し物をカレンダーリング等によってシート化する。

20

【0031】

押し出しにおいて、ファインパウダ粒子の配向を促進することが重要で、押し出し機のリダクションレシオR/R（バレル面積と押し出しダイの面積比）を充分とることが好ましい。R/R=50～800で行うのがよく、好ましくは、80～200で行われる。このとき、ペーストにかかる圧力を押し出し圧力というが、通常100～1000 kg/cm²である。押し出し圧力が小さいほど押し出し加工性が良好であるが、あまりに小さいと粒子の配向が充分でなく、延伸性が低下する。これらの点からR/Rが設定される。

【0032】

この後、押し出し成形体に含まれる潤滑剤を蒸発除去し、250以上の温度にて2～500倍に延伸することによって好ましい多孔質体得られる。250未満では延伸倍率の小さな多孔質体のみ得られやすく、350以上ではPTFEが融解するため多孔質体得られにくい。

30

本発明の多孔質体は、延伸用PTFEからなるファインパウダをペースト押し出し後、250以上の温度で延伸されたものである。

【0033】

多孔質体は、延伸が均一に行われることが好ましい。均一とは、延伸により成形体全体が均等に延伸されることであり、具体的には、多孔質体の延伸方向の重量分布や孔径分布が均一であることをいう。

【0034】

延伸倍率は特に限定されないが、延伸倍率2倍以下では実質的に多孔質構造とならず、50倍以上では安定した多孔質構造とならず場合によっては延伸時に破断等が起きやすく、2～50倍程度で行うことが好ましい。また、延伸速度は特に限定されないが、通常50～1000%/秒にて行われる。

40

【0035】

本発明の延伸用PTFEの乳化分散液を塗料原料とすることもでき、ロール、調理器具への塗装、ガラスクロス含浸加工などに使用できる。特に、延伸加工品に好適に使用できる。

本発明のPTFEの多孔質体は延伸均一性、強度が特に優れる。この多孔質体は、特に耐久性の要求される工業用品、例えば、バグフィルタ、パッキン、ガスケット、その他被覆

50

用途などに有用である。

【0036】

【実施例】

以下に、本発明を実施例（例1～3、6～8）、比較例（例4、5）で説明するが、本発明はこれらによって限定されない。

【0037】

〔例1〕

邪魔板、攪拌機を備えた、100リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、ペルフルオロオクタ酸アンモニウム35g、パラフィンワックス78g、脱イオン水63.4リットルを仕込んだ。オートクレーブを窒素置換し、さらにTFEで再度置換後、攪拌しながら72に昇温した。TFEを19kg/cm²まで昇圧し、（ペルフルオロブチル）エチレン（以下、PFBEという）5.0g、水3リットルに溶解したジコハク酸ペルオキシド5.4gを注入した。約3分ほどで内圧が18.5kg/cm²まで降下した。

【0038】

オートクレーブ内圧を19kg/cm²に保つようにTFEを添加しながら重合を進行させた。TFEの添加量が720gになったところで、水3リットルに溶解した65gのペルフルオロオクタ酸アンモニウムを圧入した。TFEの添加量が25kgになったところで反応を終了させ、オートクレーブ中のTFEを大気放出した。

得られた乳化分散液を冷却し、上澄みのパラフィンワックスを除去した。乳化分散液の重合体微粒子濃度は約28.1重量%であり、重合体微粒子の平均粒子径は0.210μmであった。

【0039】

この乳化分散液をイオン交換水で重合体微粒子濃度10重量%に希釈し、凝固するまで激しく攪拌した。凝固後さらに5分間攪拌し、ついで凝固した重合体を200で乾燥した。得られた重合体の標準比重は2.149であった。また、赤外分光計で求めた、重合体中のPFBEに基づく重合単位の含量は、仕込んだPFBEのすべてが反応した量である0.02モル%であった。得られた重合体を用い、下記に示す延伸加工試験を行った試験結果を表1に示す。

【0040】

得られた重合体の特性は下記の方法で測定した。

（1）標準比重：粉末状の重合体の標準比重はASTM D1457-69法に従い標準の成形試験試料で置換される水量によって測定した。この標準の成形試験試料は次のようにして作成した。まず、粉末状重合体12.0gを直径2.86cmの金型に充填し、352kg/cm²の圧力下に2分間保持し予備成形する。ついでこの予備成形体をオーブン中で300から380まで2/分で加熱し、380で30分保持し、次いで1/分の速度で294まで冷却した後オーブンから取り出し、23にて3時間以上保持したのち試験試料とした。

【0041】

（2）重合体微粒子の粒子径：レーザ回折式の粒径測定装置（大塚電子製、LPA-3000/3100）を用い重合体微粒子の濃度約0.1重量%にて25で積算回数100回の測定を3回行い、その平均値を重合体微粒子の粒子径とした。

【0042】

（3）延伸加工性評価試料の作成：重合体50gと炭化水素油である押し出し潤滑剤（出光石油化学製、スーパーゾルFP）11.8gを混合し、25で1時間以上熟成する。次にシリンダ（内径9.95mm）付きの押し出しダイ（絞り角度30で内径1mmのオリフィスを有する）に上記混合物を充填し、20kgの負荷をシリンダに挿入したピストンに加え10分保持する。この後ラムスピード100mm/分にて押し出しロッド状物を得る。押し出し後半において圧力が平衡状態になる部分における押し出し物をオーブンにいれ、180にて潤滑剤を蒸発除去する。これを約50mmに切断し延伸加工評価用試料とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

(4) 延伸加工性試験：上記試料を恒温槽付きの引張試験器を用い、チャック間距離 1 0 mm、温度 2 5 0 、引張速度 1 0 0 0 % / 秒にて 1 0 倍の長さに延伸した。この条件での延伸性を外観、均一性の観点から評価した。外観は、A：滑らか、B：わずかにムラあり、C：かなりムラあり、D：延伸中に切断、の基準で評価した。

(5) 延伸ロッドの強度評価：上記 (3)、(4) で得られた延伸ロッド 5 本の強度を測定し、平均値をロッド 1 本当たりの強度 (k g) で示した。

【 0 0 4 4 】

(6) 多孔質体の均一性評価：延伸前試料 (チャック間 1 0 mm) の中心 (チャックより 5 mm) にマーキングし、延伸後試料 (1 0 0 mm) の中心 (チャックより 5 0 mm) の位置からマーキングまでのずれの距離 L (mm) を測定し、以下の式による値を均一性 (%) の指標とした。この値が大きいほど均一性が高いことを示す。

10

【 0 0 4 5 】

【 数 1 】

$$\text{均一性 (\%)} = ((100 / 2 - L) / (100 / 2)) \times 100$$

【 0 0 4 6 】

[例 2]

P F B E を 2 . 5 g 用いること以外は例 1 と同様にして重合体を得た。乳化分散液の重合体微粒子濃度は約 2 7 . 6 重量 %、重合体微粒子の平均粒子径は 0 . 2 3 3 μ m、重合体の標準比重は 2 . 1 5 0 であった。例 1 と同様の方法で求めた、重合体中の P F B E に基づく重合単位の含量は 0 . 0 1 モル % であった。例 1 と同様にした延伸加工試験の結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 4 7 】

[例 3]

P F B E を 1 2 g 用いること以外は例 1 と同様にして重合体を得た。乳化分散液の重合体微粒子濃度は約 2 8 . 3 重量 %、重合体微粒子の平均粒子径は 0 . 2 0 8 μ m、重合体の標準比重は 2 . 1 5 0 であった。例 1 と同様の方法で求めた、重合体中の P F B E に基づく重合単位の含量は 0 . 0 4 8 モル % であった。例 1 と同様にした延伸加工試験の結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 4 8 】

[例 4 (比較例)]

P F B E を 4 3 g 用いること以外は例 1 と同様にして重合体を得た。乳化分散液の重合体微粒子濃度は約 2 8 . 0 重量 %、重合体微粒子の平均粒子径は 0 . 2 0 4 μ m、重合体の標準比重は 2 . 1 4 1 であった。例 1 と同様の方法で求めた、重合体中の P F B E に基づく重合単位の含量は 0 . 1 7 モル % であった。例 1 と同様にした延伸加工試験の結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 9 】

[例 5 (比較例)]

P F B E を用いないこと以外は例 1 と同様にして重合体を得た。乳化分散液の重合体微粒子濃度は約 2 8 . 0 重量 %、重合体微粒子の平均粒子径は 0 . 2 5 8 μ m、重合体の標準比重は 2 . 1 5 1 であった。例 1 と同様にした延伸加工試験の結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 5 0 】

例 1 ~ 3、例 5 においては、いずれも延伸多孔質体を得られた。P F B E 含量の高い例 4 は、ペースト押し出し圧が低く押し出し加工性に優れていたが、延伸加工時に破断して多孔質体を得られなかった。また、例 1 ~ 3 においては、例 5 と比較して優れた強度の多孔質体を得られた。

【 0 0 5 1 】

[例 6]

50

P F B E の代わりに（ペルフルオロエチル）エチレン（以下、P F E E という）5 . 0 g を用いる以外は例 1 と同様にして重合体を得た。乳化分散液の重合体微粒子濃度は約 2 7 . 9 重量％、重合体微粒子の平均粒子径は 0 . 2 2 5 μ m、重合体の標準比重は 2 . 1 5 0 であった。例 1 と同様の方法で求めた、重合体中の P F E E に基づく重合単位の含量は 0 . 0 2 モル％であった。例 1 と同様にした延伸加工試験の結果を表 1 に示す。例 6 においては、例 5 と比較して優れた均一性および強度の多孔質体を得られた。

【 0 0 5 2 】

[例 7]

P F B E の代わりに（ペルフルオクチル）エチレン（以下、P F O E という）5 . 0 g を用いる以外は例 1 と同様にして重合体を得た。乳化分散液の重合体微粒子濃度は約 2 8 . 1 重量％、重合体微粒子の平均粒子径は 0 . 2 1 1 μ m、重合体の標準比重は 2 . 1 4 9 であった。例 1 と同様の方法で求めた、P F O E に基づく重合単位の含量は 0 . 0 2 モル％であった。例 1 と同様にした延伸加工試験の結果を表 1 に示す。例 7 においては、例 5 と比較して優れた均一性および強度の多孔質体を得られた。

【 0 0 5 3 】

[例 8 （比較例）]

P F B E を 1 . 0 g 用いること以外は例 1 と同様にして重合体を得た。乳化分散液の重合体微粒子濃度は約 2 7 . 8 重量％であり、重合体微粒子の平均粒子径は 0 . 2 3 6 μ m であり、重合体の標準比重は 2 . 1 5 1 であった。例 1 と同様の方法で求めた、重合体中の P F B E に基づく重合単位の含量は 0 . 0 0 4 モル％であった。例 1 と同様にした延伸加工試験の結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

	延伸外観	押し出し圧	均一性	強度
例 1	A	366kg/cm ²	92%	0.693kg
例 2	A	380kg/cm ²	90%	0.672kg
例 3	A	370kg/cm ²	88%	0.660kg
例 4 （比較例）	D	308kg/cm ²	—	—
例 5 （比較例）	A	376kg/cm ²	79%	0.592kg
例 6	A	359kg/cm ²	85%	0.676kg
例 7	A	381kg/cm ²	91%	0.683kg
例 8 （比較例）	A	371kg/cm ²	75%	0.588kg

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】

T F E にペルフルオロアルキル基を有する特定構造のフッ素化モノマーを微量共重合させることにより、特に延伸加工に有用なポリテトラフルオロエチレン系共重合体を得られる。この共重合体よりなる多孔質体は、均一性および強度に優れた性質を示す。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

F I

// C 0 8 F 2/00

C 0 8 F 2/00

A

(C 0 8 F 214/26

C 0 8 F 214/26

C 0 8 F 214:18)

C 0 8 F 214:18

C 0 8 L 27:18

C 0 8 L 27:18

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

C08F214/26

C08F214/18