

(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  
2013 年 1 月 31 日(31.01.2013)



(10) 国際公開番号  
**WO 2013/015202 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 27/18* (2006.01) *C08F 214/26* (2006.01)  
*C08K 3/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068390
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 19 日(19.07.2012)
- (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 2011-162683 2011 年 7 月 26 日(26.07.2011) 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 東京都千代田区丸の内一丁目 5 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): 海野 正男 (UMINO, Masao) [JP/JP]; 〒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). 兼徳 定雄(KANETOKU, Sadao) [JP/JP]; 〒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). 和田 真治 (WADA, Shinji) [JP/JP]; 〒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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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: FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体組成物

(57) Abstract: Provided is a fluorine-containing copolymer composition with which a molded body having excellent heat resistance and excellent stress crack resistance can be produced at high productivity. This fluorine-containing copolymer composition contains ETFE and copper oxide, and the ETFE contains a repeating unit (A) that is derived from ethylene, a repeating unit (B) that is derived from tetrafluoroethylene, and a repeating unit (C) that is derived from another monomer. The molar ratio of the repeating unit (A) to the repeating unit (B) is from 38/62 to 44/56, and the repeating unit (C) is contained in an amount of 0.1-2.6% by mole relative to the total repeating units in the ETFE. The copper oxide content relative to the ETFE is 0.2-10 ppm. The volumetric flow rate of the fluorine-containing copolymer composition at 297°C is 15-150 g/10 minutes.

(57) 要約: 耐熱性及び耐ストレスクラック性に優れた成形体を、生産性よく製造できる含フッ素共重合体組成物を提供する。ETFEと酸化銅とを含有し、前記ETFEは、エチレンに基づく繰り返し単位(A)と、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位(B)と、その他のモノマーに基づく繰り返し単位(C)とを含有し、繰り返し単位(A)と、繰り返し単位(B)とのモル比が38/62~44/56であり、繰り返し単位(C)をETFEの全繰り返し単位中に0.1~2.6モル%含有し、前記酸化銅の含有量が、ETFEに対して0.2~10ppmであり、含フッ素共重合体組成物の297°Cにおける容量流速が15~150g/10分である、含フッ素共重合体組成物。

WO 2013/015202 A1

## 明 細 書

発明の名称：含フッ素共重合体組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性及び耐ストレスクラック性に優れた含フッ素共重合体組成物に関する。

### 背景技術

[0002] エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（以下、「E T F E」と称する場合がある）は、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、非粘着性、撥水撥油性等に優れており、特にフッ素樹脂の中では成形性と機械的強度が高いという特徴を有する。このため、押出成形、ブロー成形、射出成形、回転成形などの溶融成形方法によりE T F Eを成形加工して、被覆電線、チューブ、シート、フィルム、フィラメント、ポンプケーシング、継ぎ手類、パッキング、ライニング、コーティング等の広範囲の成形加工品が生産されている（例えば、非特許文献1を参照。）。

[0003] 近年、E T F Eの成形体が小型化、複雑化及び薄肉化してきており、また高速成形による生産性向上によるコスト低減という要求も高まっている。このような要求を満たすため、E T F Eには、より一層高い溶融流動性が求められている。

E T F Eの溶融流動性を高くするには、E T F Eの分子量を低くすることが有効である。しかしながら、E T F Eの分子量を低くすると、E T F Eの特徴である耐熱性、耐ストレスクラック性などが低下するという問題があった。

[0004] 特許文献1には、溶融粘度の低いE T F Eと、溶融粘度の高いE T F Eとをブレンドすることで、成形体の機械強度を低下させることなく、優れた成形加工性を有する含フッ素共重合体組成物が得られることが記載されている。

特許文献2には、エチレンとテトラフルオロエチレンとの重合速度を制御

することで、耐ストレスクラック性に優れるE T F Eが得られることが記載されている。

しかしながら、特許文献1及び2に開示された方法によって、含フッ素共重合体組成物の高速成形性と、成形体の耐熱性及び耐ストレスクラック性とを、両立させることはできなかった。

[0005] 一方、特許文献3には、E T F Eの100重量部に酸化銅を10重量部以下の有効量で添加混合することにより、340℃以上の温度で空気雰囲気下に長時間さらされても、着色や発泡が生起せず、熱的安定性が優れた含フッ素共重合体組成物が得られることが開示されている。

しかしながら、特許文献3における熱安定性とは、成形時の熱履歴に対する熱安定性を意味し、成形時におけるE T F Eの分解、発泡、着色等を抑制することを目的としており、また、成形体の耐熱性や、耐ストレスクラック性を向上させることについては何ら検討されていない。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-212365号公報

特許文献2：特開2002-348302号公報

特許文献3：特公昭52-44895号公報

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：里川孝臣編「フッ素樹脂ハンドブック」489～499頁、日刊工業新聞社、1990年

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、耐熱性及び耐ストレスクラック性に優れた成形体を、生産性よく製造できる含フッ素共重合体組成物を提供することにある。

### 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組成物を提供する。

[1] エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体と、酸化銅とを含有する含フッ素共重合体組成物であって、前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、エチレンに基づく繰返し単位（A）と、テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位（B）と、エチレン及びテトラフルオロエチレンと共重合可能な、エチレン及びテトラフルオロエチレンを除くその他のモノマーに基づく繰返し単位（C）とを含有し、エチレンに基づく繰返し単位（A）とテトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位（B）とのモル比が38／62～44／56であり、その他のモノマーに基づく繰返し単位（C）を前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体の全繰返し単位中に0.1～2.6モル％含有し、前記酸化銅の含有量が、前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体に対して0.2～10ppmであり、前記含フッ素共重合体組成物の297℃における容量流速が15～150g／10分であることを特徴とする含フッ素共重合体組成物。

[0010] [2] 前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、エチレンに基づく繰返し単位（A）とテトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位（B）とのモル比が39／61～42／58である前記[1]に記載の含フッ素共重合体組成物。

[3] 前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体の融点が、235～275℃である前記[1]又は[2]に記載の含フッ素共重合体組成物。

[0011] [4] 前記酸化銅の平均粒径が0.1～10μmであり、BET表面積が5～30m<sup>2</sup>／gである前記[1]～[3]のいずれかに記載の含フッ素共重合体組成物。

[5] 前記酸化銅が酸化第2銅である前記[1]～[4]のいずれかに記載の含フッ素共重合体組成物。

[6] 前記酸化銅の含有量が、前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体に対して0.5～5ppmである前記[1]～[5]のいずれかに記載の含フッ素共重合体組成物。

[0012] [7] 前記その他のモノマーが、 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ （式中、X及び

Yはそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子であり、nは1～10の整数である。)で表わされる化合物である、前記[1]～[6]のいずれかに記載の含フッ素共重合体組成物。

[8] 前記その他のモノマーが、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{F}$  (ここで、nは2～8の整数である。)で表わされる化合物である、前記[7]に記載の含フッ素共重合体組成物。

[9] 前記含フッ素共重合体組成物の容量流速が20～60g/10分である前記[1]～[8]のいずれかに記載の含フッ素共重合体組成物。

### 発明の効果

[0013] 本発明の含フッ素共重合体組成物は、高い溶融流動性を有し、高速成形が可能で、生産性向上による成形体の製造コストの低減が可能である。特に、射出成形の場合は、溶融流動性が良好なため、薄肉で複雑な形状に成形することが可能である。

また、本発明の含フッ素共重合体組成物から得られる成形体は、耐熱性及び耐ストレスクラック性に優れており、例えば、本発明の含フッ素重合体組成物を電線被覆材として用いる場合は、被覆層の薄肉化が可能となる。

### 発明を実施するための形態

[0014] 本発明の含フッ素共重合体組成物は、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(E T F E)と、酸化銅とを含有する。

E T F Eは、エチレン(以下、「E」と称する場合がある)に基づく繰り返し単位(A)と、テトラフルオロエチレン(以下、「T F E」と称する場合がある)に基づく繰り返し単位(B)と、E及びT F Eと共重合可能なその他のモノマー(ただし、E及びT F Eを除く)に基づく繰り返し単位(C)とを含有する。

[0015] Eに基づく繰り返し単位(A)とT F Eに基づく繰り返し単位(B)とのモル比(E/T F E)は、38/62～44/56であり、好ましくは39/61～42/58であり、最も好ましくは、40/60～42/58である。Eに基づく繰り返し単位(A)の比率がこの範囲より大きいと、含フッ

素共重合体組成物の成形体（以下、「成形体」と称する場合がある。）の耐熱性、耐候性、耐薬品性などが低下する場合がある。Eに基づく繰り返し単位（A）の比率がこの範囲より小さいと、E T F Eの融点が低下したり、成形体の機械的強度が低下する。上記モル比（E / T F E）は、重合によってE T F Eを製造する際における初期仕込みのEとT F Eの比率で制御が可能である。すなわち、T F Eの初期仕込み量を、Eの初期仕込み量よりも多くすることにより、T F Eに基づく繰り返し単位（B）の割合を大きくすることができる。また、その他のモノマーは初期に一括添加してもよく、重合中に連続添加してもよい。

[0016] 繰り返し単位（C）のその他のモノマーとしては、例えば、以下の（１）～（７）等が挙げられる。その他のモノマーは１種又は２種以上を用いることができる。

（１）一般式 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ （式中、X及びYはそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子であり、nは１～１０の整数である。）で表される化合物。

（２）プロピレン、ブテン、イソブチレン等のオレフィン（ただし、Eを除く。）。

（３）ヘキサフルオロプロピレン（H F P）、クロロトリフルオロエチレン（C T F E）等の不飽和基に水素原子を有しないフルオロオレフィン（ただし、T F Eを除く）。

（４）フッ化ビニリデン（V D F）、フッ化ビニル（V F）、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン（H F I B）等の不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン。

（５）ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）（P M V E）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）（P E V E）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）（P P V E）、ペルフルオロ（ブチルビニルエーテル）（P B V E）等のペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（P A V E）。

（６） $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$

$\text{CF}_2$ 等の不飽和結合を2個有するペルフルオロビニルエーテル類。

(7) ペルフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)(PD)、2, 2, 4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1, 3-ジオキソール、ペルフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン)等の脂肪族環構造を有する含フッ素モノマー類。

[0017] なかでも、その他のモノマーとしては、 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ で表される化合物(以下、「FAE」と称する。)が好ましい。式中のXは水素原子が好ましい。式中のYはフッ素原子が好ましい。式中のnは2~8が好ましく、2~6がより好ましく、2, 4, 又は6が特に好ましい。nが2未満であると成形体の耐熱性や耐ストレスクラックが低下する傾向にある。式中のnが10を超えると重合反応性が不十分になる場合がある。なかでも、nが2~8の範囲にあるとFAEの重合反応性が良好である。更には、耐熱性及び耐ストレスクラック性に優れた成形体を得られ易くなる。FAEは1種又は2種以上を用いることができる。

FAEの好ましい具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 等が挙げられる。

[0018] ETFEは、その他のモノマーに基づく繰返し単位(C)を、当該ETFEの全繰返し単位中に、0.1~2.6モル%含有する。その他のモノマーに基づく繰返し単位(C)の含有量は、0.2~2.5モル%が好ましく、0.5~2.3モル%がより好ましい。繰返し単位(C)の含有量が、0.1モル%未満であると、成形体の耐ストレスクラック性が低下する。2.5モル%を超えると、ETFEの融点が低下し、成形体の耐熱性が低下する。

繰返し単位(C)の含有量は、ETFEを重合により製造する際に、その他のモノマーの添加量を調整することで制御できる。

[0019] ETFEの297℃における容量流速は、15~150g/10分であり、好ましくは20~100g/10分であり、より好ましくは20~70g

／１０分であり、最も好ましくは、２０～６０ｇ／１０分である。容量流速は、分子量の尺度でもあり、小さいと分子量が高く、大きいと分子量が低いことを示す。容量流速が１５ｇ／１０分未満であると、高速成形に不向きであり、１５０ｇ／１０分を超えると、成形体の耐ストレスクラック性が低下する。上記の範囲にあると高速成形性に優れ、耐ストレスクラック性にも優れる。なお、本発明において、容量流速は、後述する実施例に示す方法で測定される。

ＥＴＦＥの容量流速は、ＥＴＦＥの分子量を調整することにより制御できる。

例えば、ＥＴＦＥの重量平均分子量を、約３００，０００～約６００，０００とすることにより、ＥＴＦＥの２９７℃における容量流速を１５～１５０ｇ／１０分とすることができる。

[0020] ＥＴＦＥの融点は、２３５～２７５℃が好ましく、２３７～２７０℃がより好ましく、２４０～２６０℃が最も好ましい。融点が２３５℃未満であると、耐熱性が劣り、ＵＬ規格１５８１号の２３２℃耐熱試験の際に成形体がメルトダウンし、適合しない。融点が２７５℃を超えると、成形体の耐ストレスクラック性が低下する場合がある。ＥＴＦＥの融点を高めるには、（Ｅ／ＴＦＥ）のモル比を５０／５０に近づけ、なおかつ、その他のモノマーの含有量を減らすことにより結晶性を高めればよいと考えられる。また、融点を低くするには、ＴＦＥの含有量を多くするなど（Ｅ／ＴＦＥ）のモル比を５０／５０から遠ざけ、かつ、その他のモノマーの含有量を増やすことにより結晶性を低下させればよいと考えられる。

[0021] 本発明で用いるＥＴＦＥの製造方法は、特に制限はなく、一般に用いられているラジカル重合開始剤を用いる重合方法が用いられる。重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等が挙げられる。特に、溶液重合が好ましい。

重合に用いるラジカル重合開始剤としては、その半減期が１０時間である温度が０～１００℃であるラジカル重合開始剤が好ましく、２０～９０℃で

あるラジカル重合開始剤がより好ましい。

ラジカル重合開始剤の具体例としては、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パーオキシド；パーフルオロ*tert*-ブチルパーオキシド；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] E T F E を溶液重合にて製造する場合、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等が挙げられる。

重合媒体の具体例としては、*n*-ペルフルオロヘキサン、*n*-ペルフルオロヘプタン、ペルフルオロシクロブタン、ペルフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロベンゼン等のペルフルオロカーボン類；1, 1, 2, 2-テトラフルオロシクロブタン、 $CF_3CFHCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4H$ 、 $CF_3CF_2CFHCF_2CF_3$ 、 $CF_3CFHCFHCF_2CF_3$ 、 $CF_2HCFHCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5H$ 、 $CF_3CH(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_3CF(CF_3)CFHCF_2CF_3$ 、 $CF_3CF(CF_3)CFHCFHCF_3$ 、 $CF_3CH(CF_3)CFHCF_2CF_3$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_3$ 等のハイドロフルオロカーボン類； $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ 、 $CF_3(CF_3)CF CF_2OCH_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3OCH_3$ 等のハイドロフルオロエーテル類等が挙げられる。中でも、 $CF_3(CF_2)_5H$ 、 $CF_3CH_2OCF_2CF_2H$ がより好ましく、 $CF_3(CF_2)_5H$ が最も好ましい。

- [0023] 重合条件は、特に限定されない。重合温度は0～100℃が好ましく、20～90℃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。重合時間は1～30時間が好ましい。
- [0024] 本発明において、ETFEの分子量の調整方法、すなわち、ETFEの容量流速の調整方法は、特に制限はない。例えば、連鎖移動剤の添加、重合圧の制御など重合時に分子量を調整する方法、重合により得られたETFEを熱や放射線といったエネルギーを加えることにより分子を切断し、分子量を調整する方法、重合して得られたETFEの分子鎖をラジカルにより化学的に切断し、分子量を調整する方法などがある。特に、連鎖移動剤を使用して重合時に分子量を制御する方法が好ましい。
- [0025] 連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール等のアルコール類；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フッ化塩化炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素類； $\text{CF}_2\text{H}_2$ 等のハイドロフルオロカーボン類；アセトン等のケトン類；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。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を調節することにより、得られるETFEの溶融粘度（分子量）を調節することができる。すなわち、連鎖移動剤の添加量を高くするほど低分子量のETFEが得られる。
- [0026] 本発明の含フッ素共重合体組成物は、酸化銅を含有する。酸化銅としては、湿度の高い空気中でも安定性に優れるという理由から酸化第2銅が好ましい。酸化銅の含有量は、ETFEに対して0.2～10ppmである。好ましくは0.3～7ppmであり、より好ましくは0.3～5ppmであり、

最も好ましくは0.5～5 ppmである。酸化銅の含有量が0.2 ppm未満であったり、10 ppmを超えると、成形体の耐熱性が低下する。

[0027] 酸化銅の平均粒径は、0.1～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.5～5  $\mu\text{m}$ がより好ましい。0.1  $\mu\text{m}$ 未満であると、ETFEへの分散性が低下し、成形体の引張強伸度などの物性の低下を招くおそれがある。10  $\mu\text{m}$ を超えると、成形体の耐熱性改良の効果が低下するおそれがある。なお、本発明において、酸化銅の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定法で測定した値のことである。

酸化銅のBET比表面積は、5～30  $\text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、10～20  $\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましい。5  $\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、成形体の耐熱性改良の効果が低下するおそれがある。30  $\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、酸化銅が凝集しETFEへの分散性が低下し、成形体の引張強伸度などの物性の低下を招くおそれがある。

[0028] 本発明の含フッ素共重合体組成物は、種々の特性を発現させるため他の成分を含有してもよい。他の成分としては、カーボンブラック、酸化チタン、銅フタロシアニンブルー、ペリレンレッド、酸化鉄、黄鉛などの顔料・染料、ポリテトラフルオロエチレンルブリカント、シリコーンオイルなどの摺動性付与剤、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、酸化第2スズ、イオン性液体などの導電性付与物質、カーボンファイバー、ガラス繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウムなどの繊維強化剤、アルミナ、酸化マグネシウム、グラファイト、などの熱伝導性付与剤、タルク、コークス、マイカ、ガラスビーズなどのフィラー、フッ素ゴム、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、液晶ポリマー、ポリアミド、半芳香族ポリアミド、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、クロロトリフルオロ

エチレン・エチレン共重合体（E C T F E）などの高分子材料、アミノシラン、フェニルシランなどの改質剤、結晶核剤発泡剤、発泡核剤、トリアリルイソシアヌレートなどの架橋剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などである。その他の成分の含有量は、付与する特性に応じて適宜選択できる。

[0029] 本発明の含フッ素共重合体組成物の297℃における容量流速は、15～150g/10分であり、好ましくは20～100g/10分であり、より好ましくは20～70g/10分であり、最も好ましくは、20～60g/10分である。容量流速が15g/10分未満であると、高速成形に適さず、150g/10分を超えると、成形体の耐ストレスクラック性が低下する。この範囲にあると高速成形性に優れ、耐ストレスクラック性にも優れる。

[0030] 含フッ素共重合体組成物が、本発明の範囲の微量の銅化合物のみを含有する場合には、含フッ素共重合体組成物の容量流速は、E T F Eの容量流速と同じ値を示す。含フッ素共重合体組成物の容量流速を調整する方法としては、重合によりE T F Eの分子量を調整してE T F Eの容量流速を調整すること、容量流速のことなるE T F Eを混合・混練すること、含フッ素共重合体組成物をペレット化する際、熱により分子鎖を切断して含フッ素共重合物の容量流速を調整すること等が挙げられる。

[0031] 本発明の含フッ素共重合体組成物は、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加工して、含フッ素共重合体組成物の成形体を製造できる。

本発明の含フッ素共重合体組成物は、高温時における流動性が良好であるので、高速成形による成形加工性に優れる。特に、射出成形の場合は、熔融流動性が良好なため、薄肉で複雑な形状に成形することが可能である。

[0032] また、本発明の含フッ素共重合体組成物を成形して得られる含フッ素共重合体組成物の成形体は、耐熱性及び耐ストレスクラック性に優れるので、（1）ロボット、電動機、発電機、変圧器等の電気機械、家庭用電気機器の電線被覆材、（2）電話、無線機等の通信用伝送機器の電線被覆材、（3）コンピュータ・データ通信機器・端末機器等の電子機器の電線被覆材、（4）

鉄道車両用電線被覆材、（５）自動車用電線被覆材、（６）航空機用電線被覆材、（７）船舶用電線被覆材、（８）ビル・工場幹線、発電所、石油化学・製鉄プラント等のシステム構成用電線被覆材等、各種機器類の電線被覆材の用途に好適に用いることができる。

[0033] さらに、本発明の含フッ素共重合体組成物を電線被覆材用途に用いると、被覆層の薄肉化が可能であり、各種機器類をより小型化、薄型にできる。

また、電線被覆材以外の用途として、例えば、フィルム、モノフィラメント、インサート成形（射出成形）等に好適に用いることができる。

## 実施例

[0034] 本発明を実施例と比較例を用いて詳細に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されない。

[0035] [E T F E の共重合組成]

溶融NMR分析及びフッ素含有量分析でE T F E の共重合組成を求めた。

[E T F E の融点]

示差走査熱量計（セイコーインスツルメンツ社製D S C - 2 2 0 C U）を用い、試料約5 m g を1 0 0 °Cから3 0 0 °Cまで、1 0 °C／分で昇温してE T F E の融点を求めた。

[容量流速（g／1 0 分）]

テクノセブン社製メルトフローテストを用いて、温度2 9 7 °C、荷重5 k g 下に直径2 . 1 m m、長さ8 m mのオリフィス中にE T F E 又は含フッ素共重合体組成物を押出するとき、E T F E 又は含フッ素共重合体組成物の押出し速度を容量流速として求めた。

[0036] [成形体の引張り試験（M P a）]

含フッ素共重合体組成物を3 0 0 °Cでプレスし、1 m m厚みのシートを作製した。これをA S T M D T y p e Vのダンベルで打ち抜き成形体試料を作製した。この成形体試料を引張り評点間7 . 6 2 m m、室温で、引張り速度2 0 0 m m／分で、引張り試験を実施した。5 個の成形体試料について引張り試験を実施し、得られた測定値の平均値を求めた。

## 〔耐熱性評価〕

前記成形体試料を232℃に保持したギャオープン中に60日間保持した後に、室温で引張り試験を実施し、引張り伸びを測定した。伸びは200%以上であれば耐熱性が良好であると判断できる。

## [0037] 〔耐ストレスクラック性評価〕

30mmの押出し機にて1.8mmの芯線(スズメッキ銅撚線)に被覆厚0.5mmで含フッ素共重合体組成物を被覆した。条件は以下の通りである。

成形温度320℃、DDR (Draw-Down Ratio) 16、引き取り速度10m/分。

上記のように含フッ素共重合体組成物で被覆した電線を5℃刻みの所定温度で96時間アニール処理した。アニール処理後、電線を電線自体に8巻き以上まきつけ(自己径巻きつけ)、成形体試料を作製した。次に、この成形体試料をギャオープンで200℃、1時間暴露し、クラックの有無を確認した。サンプル数は5個とした。5個すべての成形体試料にクラックが発生する最低アニール温度(T1)と、5個すべての成形体試料にクラックが発生しない最高アニール温度(T2)を求め、下記の式に代入してストレスクラック温度(Tb)を求めた。ストレスクラック温度とは、上記の実験で求めた、成形体試料の50%が割れるアニール温度である。ストレスクラック温度が高いほど、耐ストレスクラック性が高いことになる。ストレスクラック温度は195℃以上が好ましい。

$$T_b = T_1 - \Delta T (S / 100 - 1 / 2),$$

上記式において、

Tb : ストレスクラック温度、

T1 : 全成形体試料にクラックが発生する最低アニール温度、

ΔT : アニール温度の間隔(5℃)、

S : 全成形体試料にクラックが発生しない最高アニール温度(T2)から全成形体試料にクラックが発生する最低アニール温度(T1)までの各温度におけるクラックの発生確率(50%発生の際は、0.5)の総和。

## [0038] [酸化銅の平均粒径及びBET比表面積の測定]

酸化銅の平均粒径は、Sympat ec社製レーザー回折式粒度分布測定装置 HELOS-RODOSを用いて測定した。

また、酸化銅のBET比表面積は、Carlo Erba社製のSORPT Y-1750を用い、窒素ガス吸着によるBET法により測定した。

## [0039] (実施例1)

内容積が94リットルの攪拌機付き重合槽を脱気して、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサンの63.1kg、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン（商品名「AK225cb」旭硝子社製、以下、AK225cbという）の42.1kg、及び $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （以下、PFBEという）の0.7kgを仕込み、TFEの13.9kg、及びEの0.5kgを圧入し、重合槽内を66℃に昇温し、重合開始剤溶液としてターシャリーブチルパーオキシピバレート（以下、PBPVという）の1質量%のAK225cb溶液の460mLを仕込み、重合を開始させた。

重合中圧力が一定になるようにTFE/E=60/40のモル比のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、モノマー混合ガスの仕込みに合わせて、TFEとEの合計モル数に対して2.0モル%に相当する量のPFBEを連続的に仕込んだ。重合開始6.0時間後、モノマー混合ガスの7.4kgを仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに重合槽の圧力を常圧までパージした。

[0040] 得られたETF E1のスラリを、水の77kgを仕込んだ220L（リットル）の造粒槽に投入し、次いで攪拌しながら105℃まで昇温して溶媒を留出除去しながら造粒した。得られた造粒物を150℃で5時間乾燥して、ETF E1の造粒物1の7.3kgを得た。ETF E1の共重合組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Eに基づく繰り返し単位/PFBEに基づく繰り返し単位のモル比が57.6/40.3/2.1であった。ETF Eの融点は244℃で、容量流速（メルトフローレート）は27g/10分であつ

た。

得られた造粒物 1 に対し、酸化第 2 銅（平均粒径  $0.8 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を  $0.5 \text{ ppm}$  添加し、 $30 \text{ mm}$  押出機にて、シリンダー温度  $260 \sim 280^\circ\text{C}$ 、ダイス温度  $300^\circ\text{C}$ 、スクリュ回転数  $30 \text{ rpm}$  の条件で熔融押出しを行い、含フッ素共重合体組成物 1 のペレット 1 を作製した。ペレット 1 の容量流速は、 $27 \text{ g}/10 \text{ 分}$  であった。得られたペレット 1 を  $300^\circ\text{C}$  でプレス成形して、 $1 \text{ mm}$  厚のシート 1（含フッ素共重合体組成物 1 の成形体）を成形した。

シート 1 の初期の引張り伸びは  $535\%$  であった。 $232^\circ\text{C}$ 、60 日の耐熱試験後の引張り伸びは  $399\%$  であった。またストレスクラック温度は  $198.5^\circ\text{C}$  であった。

[0041] （実施例 2）

実施例 1 において、造粒物 1 に対し酸化第 2 銅を  $5 \text{ ppm}$  添加した以外は、実施例 1 と同様にして熔融押出しを行い、含フッ素共重合体組成物 2 のペレット 2 を作製した。ペレット 2 の容量流速は、 $27 \text{ g}/10 \text{ 分}$  であった。得られたペレット 2 を  $300^\circ\text{C}$  でプレス成形して  $1 \text{ mm}$  厚のシート 2（含フッ素共重合体組成物 2 の成形体）を成形した。

シート 2 の初期の引張り伸びは  $540\%$  であった。 $232^\circ\text{C}$ 、60 日の耐熱試験後の引張り伸びは  $307\%$  であった。またストレスクラック温度は、 $198.5^\circ\text{C}$  であった。

[0042] （実施例 3）

実施例 1 と同様な方法により、TFE に基づく繰返し単位/E に基づく繰返し単位/PFEE に基づく繰返し単位のマール比が  $59.1/39.1/1.8$  で、融点が  $245^\circ\text{C}$ 、容量流速（メルトフローレート）が  $28 \text{ g}/10 \text{ 分}$  である ETFE 2 の造粒物 2 を得た。

得られた造粒物 2 に対し、酸化第 2 銅（平均粒径  $0.8 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積  $12 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を  $1.5 \text{ ppm}$  添加し、 $30 \text{ mm}$  押出機にて、シリンダー温度  $260 \sim 280^\circ\text{C}$ 、ダイス温度  $300^\circ\text{C}$ 、スクリュ回転数  $30 \text{ rpm}$  の

条件で溶融押出しを行い、含フッ素共重合体組成物3のペレット3を作製した。ペレット3の容量流速は、28 g / 10分であった。得られたペレット3を300℃でプレス成形して、1 mm厚のシート3（含フッ素共重合体組成物3の成形体）を成形した。

シート3の初期の引張り伸びは480%であった。232℃、60日の耐熱試験後の引張り伸びは385%であった。またストレスクラック温度は、197.5℃であった。

[0043] （比較例1）

実施例1において、造粒物1に対し酸化第2銅の15 ppmを添加した以外は、実施例1と同様にして溶融押出しを行い、含フッ素共重合体組成物4のペレット4を作製した。ペレット4の容量流速は、27 g / 10分であった。得られたペレット4を300℃でプレス成形して1 mm厚のシート4（含フッ素共重合体組成物4の成形体）を成形した。

シート4の初期の引張り伸びは530%であった。232℃、60日の耐熱試験後の引張り伸びは150%であった。またストレスクラック温度は197.5℃であった。

[0044] （比較例2）

実施例1において、酸化第2銅を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして造粒物1を溶融押出し、ペレット5を作製した。得られたペレット5を300℃でプレス成形して1 mm厚のシート5（ETFE1の成形体）を成形した。

シート5の初期の引張り伸びは530%であった。232℃、60日の耐熱試験後の引張り伸びは165%であった。またストレスクラック温度は、194.5℃であった。

[0045] （比較例3）

内容積が94リットルの攪拌機付き重合槽を脱気して、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサンの71.0 kg、AK225cbの35.1 kg、及びPFBEの0.6 kgを仕込み、TFEの13.2 kg、及びEの0.8 k

g を圧入し、重合槽内を 66℃ に昇温し、重合開始剤溶液として PBPV の 1 質量% AK225cb 溶液 430 mL を圧入し、重合を開始させた。

重合中圧力が一定になるように TFE/E = 54/46 のモル比のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、モノマー混合ガスの仕込みに合わせて、TFE と E の合計モル数に対して 1.5 モル% に相当する量の PFBE を連続的に仕込んだ。重合開始 7.0 時間後、モノマー混合ガスの 7.1 kg を仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに重合槽の圧力を常圧までパージした。得られた ETFE3 のスラリを、水の 77 kg を仕込んだ 220 L の造粒槽に投入し、次いで攪拌しながら 105℃ まで昇温して溶媒を留出除去しながら造粒した。得られた造粒物を 150℃ で 5 時間乾燥することにより、ETFE3 の造粒物 3 の 7.0 kg が得られた。

[0046] ETFE3 の共重合組成は、TFE に基づく繰返し単位/E に基づく繰返し単位/PFBE に基づく繰返し単位のモル比が 53.1/45.3/1.6 であり、融点が 261℃、容量流速（メルトフローレート）が 30 g/10 分であった。

得られた ETFE3 の造粒物 3 を、比較例 2 と同様にして溶融押出しを行い、ペレット 6 を作製した。得られたペレット 6 を 300℃ でプレス成形して 1 mm 厚のシート 6（ETFE3 の成形体）を成形した。

シート 6 の初期の引張り伸びは 510% であった。232℃、60 日の耐熱試験後の引張り伸びは 60% であった。またストレスクラック温度は、181.5℃ であった。

[0047] （比較例 4）

内容積が 94 リットルの攪拌機付き重合槽を脱気して、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサンの 78.1 kg、AK225cb の 29.0 kg、及び PFBE の 0.6 kg を仕込む以外は比較例 3 と同様にして ETFE4 の造粒物 4 の 7.2 kg を得た。

ETFE4 の共重合組成は、TFE に基づく繰返し単位/E に基づく繰返し単位/PFBE に基づく繰返し単位のモル比で 53.2/45.3

／ 1. 5 であり、融点が 2 6 2 °C、容量流速（メルトフローレート）が 1 2 g ／ 1 0 分であった。

得られた E T F E 4 の造粒物を、比較例 2 と同様にして溶融押出しを行い、ペレット 7 を作製した。得られたペレット 7 を 3 0 0 °C でプレス成形して 1 m m 厚のシート 7 （E T F E 4 の成形体）を成形した。

シート 7 の初期の引張り伸びは 5 0 0 % であった。2 3 2 °C で、6 0 日の耐熱試験後の引張り伸びは 6 0 % であった。またストレスクラック温度は、1 9 2. 5 °C であった。

上記結果を表 1 及び 2 にまとめて記す。

[0048] [表1]

| 項目                      |            | 実施例1  | 実施例2  | 実施例3  |
|-------------------------|------------|-------|-------|-------|
| ETFEの<br>共重組成           | TFE(モル%)   | 57.6  | 57.6  | 59.1  |
|                         | E(モル%)     | 40.3  | 40.3  | 39.1  |
|                         | PFBE(モル%)  | 2.1   | 2.1   | 1.8   |
|                         | E/TFE(モル比) | 41/59 | 41/59 | 40/60 |
| 酸化銅の添加量(ppm)            |            | 0.5   | 5     | 1.5   |
| ETFEの融点(°C)             |            | 244   | 244   | 245   |
| ETFEの容量流速(g/10分)        |            | 27    | 27    | 28    |
| 含フッ素共重合体組成物の容量流速(g/10分) |            | 27    | 27    | 28    |
| 成形体の引<br>張伸度(%)         | 初期         | 535   | 540   | 480   |
|                         | 60日後       | 399   | 307   | 385   |
| 成形体のストレスクラック温度(°C)      |            | 198.5 | 198.5 | 197.5 |

[0049]

[表2]

| 項目                      |            | 比較例1  | 比較例2  | 比較例3  | 比較例4  |
|-------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|
| ETFEの<br>共重合組成          | TFE(モル%)   | 57.6  | 57.6  | 53.1  | 53.2  |
|                         | E(モル%)     | 40.3  | 40.3  | 45.3  | 45.3  |
|                         | PFBE(モル%)  | 2.1   | 2.1   | 1.6   | 1.5   |
|                         | E/TFE(モル比) | 41/59 | 41/59 | 46/54 | 46/54 |
| 酸化銅の添加量(ppm)            |            | 15    | 0     | 0     | 0     |
| ETFEの融点(°C)             |            | 244   | 244   | 261   | 262   |
| ETFEの容量流速(g/10分)        |            | 27    | 27    | 30    | 12    |
| 含フッ素共重合体組成物の容量流速(g/10分) |            | 27    | —     | —     | —     |
| 成形体の引<br>張伸度(%)         | 初期         | 530   | 530   | 510   | 500   |
|                         | 60日後       | 150   | 165   | 60    | 60    |
| 成形体のストレスクラック温度(°C)      |            | 197.5 | 194.5 | 181.5 | 192.5 |

[0050] 上記結果より、実施例1～3は、含フッ素共重合体組成物の容量流速が高く、流動性に優れ、高速成形性に優れるものであった。また、成形体（電線）のストレスクラック温度は、いずれも195℃以上であり、耐ストレスクラック性に優れるものであった。更には、いずれの成形体（シート）においても、232℃に保持したギヤオープン中に60日間保持した後の引張り伸びが200%以上であり、耐熱性に優れていた。

これに対し、酸化銅をETFEに対し10ppm超添加した比較例1、酸化銅を添加しなかった比較例2～4は、成形体の耐熱性の劣るものであった。また、比較例3及び4に示されるように、ETFEの共重合組成において、Eに基づく繰り返し単位（A）とTFEに基づく繰り返し単位（B）とのモル比（E／TFE）が38／62～44／56の範囲外であると、耐ストレスクラック性が低かった。同等の耐ストレスクラック性を得るためには、ETFEの分子量を増加させて容量流速を低下させる必要があり、耐ストレスクラック性と成形加工性とを両立させることができなかった。

## 産業上の利用可能性

[0051] 本発明の含フッ素共重合体組成物は、高速成形による成形加工性に優れる。また、得られる含フッ素共重合体組成物の成形体は、耐ストレスクラック性に優れ、成形加工性に優れる。そのため、（１）ロボット、電動機、発電機、変圧器等の電気機械、家庭用電気機器の電線被覆材、（２）電話、無線機等の通信用伝送機器の電線被覆材、（３）コンピュータ・データ通信機器・端末機器等の電子機器の電線被覆材、（４）鉄道車両用電線被覆材、（５）自動車用電線被覆材、（６）航空機用電線被覆材、（７）船舶用電線被覆材、（８）ビル・工場幹線、発電所、石油化学・製鉄プラント等のシステム構成用電線被覆材等、各種機器類の電線被覆材の用途に好適に用いることができる。

なお、２０１１年７月２６日に出願された日本特許出願２０１１－１６２６８３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] エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体と、酸化銅とを含有する含フッ素共重合体組成物であって、
- 前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、エチレンに基づく繰り返し単位（A）と、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位（B）と、エチレン及びテトラフルオロエチレンと共重合可能な、エチレン及びテトラフルオロエチレンを除くその他のモノマーに基づく繰り返し単位（C）とを含有し、エチレンに基づく繰り返し単位（A）とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位（B）とのモル比が38／62～44／56であり、その他のモノマーに基づく繰り返し単位（C）を前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体の全繰り返し単位中に0.1～2.6モル％含有し、
- 前記酸化銅の含有量が、前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体に対して0.2～10ppmであり、
- 前記含フッ素共重合体組成物の297℃における容量流速が15～150g／10分であることを特徴とする含フッ素共重合体組成物。
- [請求項2] 前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体は、エチレンに基づく繰り返し単位（A）とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位（B）とのモル比が39／61～42／58である請求項1に記載の含フッ素共重合体組成物。
- [請求項3] 前記エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体の融点が、235～275℃である請求項1又は2に記載の含フッ素共重合体組成物。
- [請求項4] 前記酸化銅の平均粒径が0.1～10 $\mu$ mであり、BET表面積が5～30m<sup>2</sup>／gである請求項1～3のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。
- [請求項5] 前記酸化銅が酸化第2銅である請求項1～4のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。
- [請求項6] 前記酸化銅の含有量が、前記エチレン／テトラフルオロエチレン共

重合体に対して0.5～5 ppmである請求項1～5のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。

[請求項7] 前記その他のモノマーが、 $\text{CH}_2=\text{CX}(\text{CF}_2)_n\text{Y}$ （式中、X及びYはそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子であり、nは1～10の整数である。）で表わされる化合物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。

[請求項8] 前記その他のモノマーが、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ （ここで、nは2～8の整数である。）で表わされる化合物である、請求項7に記載の含フッ素共重合体組成物。

[請求項9] 前記含フッ素共重合体組成物の容量流速が20～60 g／10分である請求項1～8のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068390

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08F214/26(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, C08K3/22, C08F214/26

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 | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2006-206637 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>10 August 2006 (10.08.2006),<br>claims 1, 4, 5; paragraphs [0013] to [0016],<br>[0021], [0023], [0034] to [0036]<br>(Family: none) | 1-4, 6-9<br>5         |
| X<br>Y    | WO 2010/041542 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>15 April 2010 (15.04.2010),<br>claims 1, 4; paragraphs [0015] to [0018],<br>[0025], [0051], [0055]<br>(Family: none)              | 1-4, 6-9<br>5         |

☒ 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  
12 October, 2012 (12.10.12)

Date of mailing of the international search report  
23 October, 2012 (23.10.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068390

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y<br>A | JP 52-025850 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>26 February 1977 (26.02.1977),<br>claims; page 2, lower left column, line 17 to<br>lower right column, line 5; page 2, lower right<br>column, line 20 to page 3, upper left column,<br>line 3; page 3, upper left column, line 9 to<br>upper right column, line 8; page 4, lower left<br>column, lines 6 to 20<br>& US 4110308 A & GB 1506195 A<br>& DE 2638054 A1 & FR 2322896 A | 1-6, 9<br>5<br>7, 8   |
| A           | JP 54-033583 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>12 March 1979 (12.03.1979),<br>entire text<br>& DE 2836296 A1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-9                   |
| A           | JP 5-271508 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>19 October 1993 (19.10.1993),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1-9                   |

## 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, C08K3/22(2006.01)i, C08F214/26(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. C08L27/18, C08K3/22, C08F214/26

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 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | JP 2006-206637 A (旭硝子株式会社) 2006.08.10, 【請求項 1】、【請求項 4】、【請求項 5】、段落【0013】-【0016】、【0021】、【0023】、【0034】-【0036】<br>(ファミリーなし) | 1-4, 6-9<br>5  |
| X<br>Y          | W0 2010/041542 A1 (旭硝子株式会社) 2010.04.15, 【請求項 1】、【請求項 4】、段落【0015】-【0018】、【0025】、【0051】、【0055】<br>(ファミリーなし)               | 1-4, 6-9<br>5  |

☒ 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

1 2 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 3 . 1 0 . 2 0 1 2

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）

牧野 晃久

4 J

5 2 8 2

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                               |                     |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号      |
| X<br>Y<br>A           | JP 52-025850 A (旭硝子株式会社) 1977.02.26, 特許請求の範囲、<br>第2頁左下欄第17行ー右下欄第5行、第2頁右下欄第20行ー第3<br>頁左上欄第3行、第3頁左上欄第9行ー右上欄第8行、第4頁左下<br>欄第6-20行<br>& US 4110308 A & GB 1506195 A & DE 2638054 A1 & FR 2322896 A | 1-6, 9<br>5<br>7, 8 |
| A                     | JP 54-033583 A (旭硝子株式会社) 1979.03.12, 全文<br>& DE 2836296 A1                                                                                                                                    | 1-9                 |
| A                     | JP 5-271508 A (旭硝子株式会社) 1993.10.19, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                           | 1-9                 |