(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 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125740 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 214/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058014

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011)

(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 2010-083125 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 **(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)** [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号　梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今堀　裕司 **(IMAHORI, Yuji)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP). 井本　克彦 **(IMOTO, Katsuhiko)** [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋１番１号　ダイキン工業株式会社　淀川製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 河村　洌，外 **(KAWAMURA, Kiyoshi** et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目２番２２号　ＮＳビル Osaka (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)）

WO 2011/125740 A1

(54) **Title**: 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE COPOLYMER

(54) 発明の名称 : ２，３，３，３－テトラフルオロプロペン共重合体

(57) **Abstract**: A novel copolymer of 2,3,3,3-tetrafluoropropene and a non-fluorinated ethylenic hydrocarbon monomer, which comprises (A) 2,3,3,3-tetrafluoropropene units and (B) non-fluorinated ethylenic hydrocarbon monomer units at an (A)/(B) molar percent ratio of 99.9:0.1 to 0.1:99.9 and which has a number-average molecular weight of 1,000 to 1,000,000.

(57) 要約: 新規な２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体であって、（Ａ）２，３，３，３－テトラフルオロプロペン単位と、（Ｂ）非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマー単位とを含み、（Ａ）と（Ｂ）との共重合割合（モル％比）が９９．９：０．１～０．１：９９．９であり、数平均分子量が１０００～１０００００である共重合体を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： ２，３，３，３－テトラフルオロプロペン共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（ＨＦＯ－１２３４ｙｆ）は比較的安定な化合物と考えられており、冷媒または電熱流体用の化合物として使用されている。

[0003] ２，３，３，３－テトラフルオロプロペン自体はラジカル重合性が比較的低いことから、他のモノマーとの重合体については文献が少なく、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンおよびフッ素系モノマーとの共重合体が知られているに留まる（特許文献１～４）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表２００４－５３６１７１号公報

特許文献2：特表２００３－５１４９５５号公報

特許文献3：特表２００３－５１４９５６号公報

特許文献4：特表平１１－５０１６８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、新規な２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体は、（Ａ）２，３，３，３－テトラフ

ルオロプロペンと、（Ｂ）非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体であって、（Ａ）と（Ｂ）との共重合割合（モル%比）が、９９．９：０．１～０．１：９９．９であり、数平均分子量が１０００～１０００００００であることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、フルオロオレフィンとして従来は殆んど注目されていなかった２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを用いた新規な２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体を提供することができる。

[0008] 本発明の共重合体は、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）とエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体や、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）とエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体に代わる重合体として種々の用途への使用が期待できる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の２，３，３，３－テトラフルオロプロペン共重合体は、（Ａ）２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと、（Ｂ）非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体であり、（Ａ）と（Ｂ）との共重合割合（モル%比）が９９．９：０．１～０．１：９９．９であり、数平均分子量が１０００～１０００００００である文献未掲載の新規な重合体である。

[0010] ２，３，３，３－テトラフルオロプロペンは、式：

$CH_2=CF-CF_3$

で示される非パーフルオロオレフィンであり、構造異性体である１，３，３，３－テトラフルオロプロペン：

$CFH=CH-CF_3$

とは異なる。

[0011] ２，３，３，３－テトラフルオロプロペン自体は非晶性で透明な構造単位を与えるので、非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）を選択することにより、本発明の共重合体を非晶質にも結晶質にもすることができる

。また、非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）を適宜選択することにより、本発明の共重合体をエラストマー性にも非エラストマー性にもすることができる。

[0012] 前記非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）としては、つぎの式（Ｉａ）～（Ｉｃ）で示されるモノマーの１種または２種以上が好ましくあげられる。

[0013] 式（Ｉａ）：

$R^1R^2C=CR^3OR^4$

（式中、R^1、R^2、R^3は同じかまたは異なり、Ｈまたは環構造を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基；R^4は官能基および／または環構造を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基）で表される炭素－炭素不飽和基含有エーテル化合物。

[0014] 式（Ｉａ）において、R^1～R^4が有していてもよい環構造としてはシクロヘキシル基、アリール基などがあげられ、R^4が有していてもよい官能基としてはたとえばヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素－炭素二重結合などを例示することができる。また、これらの化合物は塩素化、臭素化および／またはヨウ素化されていてもよい。

[0015] 炭素－炭素不飽和基含有エーテル化合物としては、たとえばビニルエーテル化合物（Ｉａ－１）、アリルエーテル化合物（Ｉａ－２）、その他の不飽和基含有エーテル化合物（Ｉａ－３）があげられる。

[0016] ビニルエーテル化合物（Ｉａ－１）の具体例としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテル、ｉｓｏ－ブチルビニルエーテル、２－エチルヘキシルビニルエーテル、ｎ－ヘキシルビニルエーテル、ｎ－オクチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、３－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、３－ヒドロキシブチルビニルエーテル、２－ヒド

ロキシー２－メチルプロピルビニルエーテル、５－ヒドロキシペンチルビニルエーテル、６－ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、２－クロロエチルビニルエーテルなどの１種または２種以上をあげることができる。

[0017] アリルエーテル化合物（Ｉａ－２）の具体例としては、たとえばエチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、ベンジルアリルエーテル、２－ヒドロキシエチルアリルエーテル、４－ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールアリルエーテルなどの１種または２種以上をあげることができる。

[0018] 他の不飽和基含有エーテル化合物（Ｉａ－３）の具体例としては、たとえばベンジルイソプロペニルエーテル、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、イソプロペニルメチルエーテルなどの１種または２種以上をあげることができる。

[0019] 式（Ｉｂ）：

$R^5R^6C=CR^7OCOR^8$

（式中、R^5、R^6、R^7は同じかまたは異なり、Ｈまたは環構造を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基；R^8はＨ、官能基および／または環構造を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基または官能基を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基）で表される不飽和カルボン酸、その塩またはエステル。

[0020] 式（Ｉｂ）において、R^5～R^8のアルキル基が有していてもよい環構造としてはシクロヘキシル基、アリール基などがあげられ、R^8が有していてもよい官能基としてはたとえばヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素－炭素二重結合などを例示することができる。また、これらの化合物は塩素化、臭素化および／またはヨウ素化されていてもよい。

[0021] 不飽和カルボン酸、その塩またはエステル（Ｉｂ）としては、たとえばビニルエステル類（Ｉｂ－１）、（メタ）アクリル酸、その塩またはエステル類（Ｉｂ－２）、その他の不飽和カルボン酸、その塩またはエステル類（Ｉ

ｂ－３）があげられる。

[0022] ビニルエステル類（Ｉｂ－１）の具体例としては、たとえば安息香酸ビニル、酢酸ビニル、ギ酸ビニル、ピバリン酸ビニル、イタコン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ネオノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、Ｖｅｏｖａ９（シェル化学社製の炭素数９のカルボン酸からなるバーサチック酸ビニルエステル）、Ｖｅｏｖａ１０（シェル化学社製の炭素数１０のカルボン酸からなるバーサチック酸ビニルエステル）、カプリン酸ビニル、２－エチルヘキサン酸ビニル、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、酪酸ビニル、アジピン酸ジビニル、ラウリル酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、シクロヘキシルカルボン酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、酢酸イソプロペニルなどの１種または２種以上をあげることができる。

[0023] （メタ）アクリル酸、その塩またはエステル類（Ｉｂ－２）の具体例としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、３，３－ジメチルアクリル酸メチル、３，３－ジメチルメタクリル酸メチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸－２－ヒドロキシエチルなどの１種または２種以上をあげることができる。

[0024] その他の不飽和カルボン酸、その塩またはエステル類（Ｉｂ－３）の具体例としては、たとえばクロトン酸、ウンデシレン酸などの１種または２種以上をあげることができる。

[0025] 式（Ｉｃ）：

$R^9R^{10}C=CR^{11}R^{12}$

（式中、R^9、R^{10}、R^{11}は同じかまたは異なり、Ｈまたは環構造を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基；R^{12}は官能基および／または環構造を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基または官能基を有していてもよい

炭素数６～１２のアリール基）で表されるオレフィン。

[0026] 式（Ｉｃ）において、R^9～R^{12}のアルキル基が有していてもよい環構造としてはシクロヘキシル基、アリール基などがあげられ、R^{12}が有していてもよい官能基としてはたとえばヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素－炭素二重結合などを例示することができる。また、これらの化合物は塩素化、臭素化および／またはヨウ素化されていてもよい。

[0027] 式（Ｉｃ）のオレフィンの具体例としては、たとえばエチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブチレン、シクロブテン、３－メチル－１－ブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、スチレン、２，３－ジメチル－２－ブテン、２－メチル－２－ブテンなどをあげることができる。

[0028] ２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（Ａ）と非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）の共重合体は、エチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）の種類によって、ランダム共重合体、交互共重合体を採り得る。

[0029] ２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（Ａ）と非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）の共重合割合（モル%比）は９９．９：０．１～０．１：９９．９であり、エチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）の種類や仕込量などによって異なるが、さらには９９：１～１：９９の範囲で選択できる。

[0030] 本発明の共重合体の数平均分子量は１０００～１０００００００である。エチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）の種類や仕込量や溶剤の種類、ラジカル重合開始剤の種類や仕込み量、重合温度などによって異なるが、２０００～９０００００の範囲、さらには３０００～８０００００の範囲で選択できる。また、溶液重合法によるときは、たとえば１００００００以下のものが主流となる。

[0031] 次に、本発明の共重合体の製造方法について説明する。

[0032] 本発明の２，３，３，３－テトラフルオロプロペン（Ａ）と非フッ素系の

エチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）との共重合は、ラジカル重合開始剤の存在下、重合溶媒を用いて、または重合溶媒を用いずにラジカル重合によって製造できる。

[0033] 重合形式としては、塊重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など、通常のラジカル反応が中心として進行するものであれば制限されず採用できる。

[0034] 本発明において、ラジカル重合開始剤は特に限定されず、有機系重合開始剤であっても無機系重合開始剤であってもよく、また、フッ素系重合開始剤でも非フッ素系重合開始剤でもよい。熱、光、放射線などによる重合開始形式もあげられ、これらを適切に選定すればよい。

[0035] 重合開始剤としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類（さらに必要に応じて亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、ナフテン酸コバルト、ジメチルアニリンなどの還元剤も併用できる）；酸化剤（たとえば過酸化アンモニウム、過酸化カリウムなど）と還元剤（たとえば亜硫酸ナトリウムなど）および遷移金属塩（たとえば硫酸鉄など）からなるレドックス開始剤類；アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類；イソプロポキシカルボニルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルパーオキサイドなどのジアルコキシカルボニルパーオキサイド類；メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；過酸化水素、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類；ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレートなどのアルキルパーオキシエステル類；２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－シクロプロピルプロピオニトリル）、２，２’－アゾビスイソ酪酸ジメチル、２，２’－アゾビス［２－（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル］、４，４’

ーアゾビス（４ーシアノペンテン酸）などのアゾ系化合物などが使用できる。

[0036] 重合溶媒としては、乳化重合法では水、懸濁重合法では、たとえば水、ｔｅｒｔーブタノール、１，１，２ートリクロロー１，２，２ートリフルオロエタン、１，２ージクロロー１，１，２，２ーテトラフルオロエタンまたはこれらの混合物などが用いられる。溶液重合法では、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ミネラルスピリットなどの脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、ｔｅｒｔーブタノール、ｉｓｏープロパノール、エチレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；ＨＣＦＣ２２５、ＨＣＦＣ１４１ｂ等のフッ素溶剤類；ジメチルスルホキシドなど、またはこれらの混合物などがあげられる。

[0037] 重合温度はエチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）の種類などによって適宜選定すればよいが、いずれの重合方法でも通常０～１５０℃、好ましくは５～９５℃である。重合圧は、いずれの重合方法でも通常０．１～１０ＭＰａＧ（１～１００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇ）である。

[0038] 本発明の共重合体は、２，３，３，３ーテトラフルオロプロペン（Ａ）単位の存在により、透明性、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性が良好であり、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）とエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体や、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）とエチレン性炭化水素系モノマーとの共重合体に代わる重合体として種々の用途への使用が期待できる。

実施例

[0039] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに

限定されるものではない。

[0040] なお、物性の評価に使用した装置および測定条件は以下のとおりである。

[0041] （１）ＮＭＲ分析

測定装置：ＶＡＲＩＡＮ社製

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定条件：４００ＭＨｚ（テトラメチルシラン＝０ｐｐｍ）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ測定条件：３７６ＭＨｚ（トリクロロフルオロメタン＝０ｐｐｍ）

測定温度：室温

[0042] （２）元素分析（フッ素含有量）

自動試料燃焼装置（三菱化学（株）製 ＡＱＦ－１００）イオンクロマト（ＤＩＯＮＥＸ社製 ＩＣＳ－１５００ Ｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ Ｓｙｓｔｅｍ）内蔵

試料：３ｍｇ

[0043] （３）分子量（数平均Ｍｎ、重量平均Ｍｗ）

測定装置：昭和電工（株）製Ｓｈｏｄｅｘ ＧＰＣ－１０４。

測定条件：溶離液としてテトラヒドロフランを使用し、分子量の標準サンプルとして分子量既知のポリスチレンを使用する。

[0044] （４）ガラス転移温度および結晶融点

ＡＳＴＭ Ｅ１３５６－９８に従い、ＭＥＴＬＥＲ ＴＯＬＥＤＯ製のＤＳＣ測定装置を使用してセカンドランにおける熱吸収から中点法によってガラス転移温度および結晶融点を決定する。

測定条件

昇温速度；２０℃／ｍｉｎ

試料量；１０ｍｇ

ヒートサイクル；－１００℃～１５０℃、昇温、冷却、昇温

[0045] 実施例１

３００ｍＬステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル８０ｇ、ヒドロキシブチルビニルエーテル（ＨＢＶＥ）２０．３ｇ、パーブチルＰＶ（日油（株

）製の過酸化物系ラジカル重合開始剤）０．２１ｇ、を加え、窒素置換をした後にオートクレーブ内を５℃まで冷却し、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを３０ｇ加えた。撹拌しながらオートクレーブ内を６０℃まで昇温し、反応を開始した。オートクレーブ内温度を６０℃に保ち７時間反応させた後、オートクレーブ内を常温常圧に戻して重合を停止し、含フッ素共重合体の酢酸ブチル溶液１２８ｇ（固形分濃度３１質量%）を得た。得られた共重合体のガラス転移温度は１４℃、数平均分子量（Ｍｎ）は７３００、フッ素含有量は６２質量%であり、共重合割合（モル%比）は、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン／ＨＢＶＥ＝６２／３８であった。また、結晶融点は観測されず、非晶質であった。

[0046] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００．１３３ＭＨｚ，ａｃｅｔｏｎｅ－ｄ６）：５．６～５ｐｐｍ（ＣＨ）；４．４～３．３ｐｐｍ（４Ｈ）；２．６～１．４ｐｐｍ（８Ｈ）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ（２８２．４０ＭＨｚ，ａｃｅｔｏｎｅ－ｄ６）：－７８～－８４ｐｐｍ（CF_3）；－１６０～－１７８ｐｐｍ，－１９６～－２０６ｐｐｍ（ＣＦ）

[0047] 実施例２

３００ｍＬステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル８０ｇ、エチルビニルエーテル（ＥＶＥ）１２．６ｇ、パーブチルＰＶ０．２１ｇを加え、窒素置換をした後にオートクレーブ内を５℃まで冷却し、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを３０ｇ加えた。撹拌しながらオートクレーブ内を６０℃まで昇温し、反応を開始した。オートクレーブ内温度を６０℃に保ち８時間反応させた後、オートクレーブ内を常温常圧に戻して重合を停止し、含フッ素共重合体の酢酸ブチル溶液１２０ｇ（固形分濃度２３．９質量%）を得た。得られた共重合体のガラス転移温度は－１℃、数平均分子量（Ｍｎ）は３１００、フッ素含有量は７２質量%であり、共重合割合（モル%比）は、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン／ＥＶＥ＝６２／３８であった。また、結晶融点は観測されず、非晶質であった。

[0048] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００．１３３ＭＨｚ，ａｃｅｔｏｎｅ－ｄ６）：５．６～５ｐｐｍ（ＣＨ）；４．２～３．８ｐｐｍ（CH_2）；３．６～３．２ｐｐｍ（CH_2）；３．０～１．８ｐｐｍ（CH_2）；１．４～１．０ｐｐｍ（CH_3）
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（２８２．４０ＭＨｚ，ａｃｅｔｏｎｅ－ｄ６）：－７８～－８４ｐｐｍ（CF_3）；－１６０～－１７８ｐｐｍ，－１９６～－２０６ｐｐｍ（ＣＦ）

[0049] 実施例３

３００ｍＬステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル８０ｇ、酢酸ビニル１５．１ｇ、パーブチルＰＶ０．２１ｇ、を加え、窒素置換をした後にオートクレーブ内を５℃まで冷却し、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを３０ｇ加えた。撹拌しながらオートクレーブ内を６０℃まで昇温し、反応を開始した。オートクレーブ内温度を６０℃に保ち１５時間反応させた後、オートクレーブ内を常温常圧に戻して重合を停止し、含フッ素共重合体の酢酸ブチル溶液１２２ｇ（固形分濃度２７．６質量%）を得た。得られた共重合体のガラス転移温度は２１．５℃、数平均分子量（Ｍｎ）は２９０００、フッ素含有量は５６質量%であり、共重合割合（モル%比）は、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン／酢酸ビニル＝５１／４９であった。また、結晶融点は観測されず、非晶質であった。

[0050] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００．１３３ＭＨｚ，ａｃｅｔｏｎｅ－ｄ６）：５．７～５．１ｐｐｍ（ＣＨ）；３．０～２．１ｐｐｍ（４Ｈ）；２．１～１．８ｐｐｍ（CH_3）
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（２８２．４０ＭＨｚ，ａｃｅｔｏｎｅ－ｄ６）：－７８～－８２ｐｐｍ（CF_3）；－１７０～－１８０ｐｐｍ（ＣＦ）

[0051] 実施例４

３００ｍＬステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル８０ｇ、１－デセン１５．２ｇ、パーブチルＰＶ（日油（株）製の過酸化物系ラジカル重合開始剤）０．２１ｇ、を加え、窒素置換をした後にオートクレーブ内を５℃まで冷却し、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを１８．６ｇ加えた。撹

拌しながらオートクレーブ内を６０℃まで昇温し、反応を開始した。オートクレーブ内温度を６０℃に保ち１６時間反応させた後、オートクレーブ内を常温常圧に戻して重合を停止し、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン／１－デセン共重合体の酢酸ブチル溶液１０５．９ｇ（固形分濃度１．５質量%）を得た。

[0052] 実施例５

３００ｍＬステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル８０ｇ、メタクリル酸メチル１７．５ｇ、パーブチルＰＶ０．２１ｇ、を加え、窒素置換をした後にオートクレーブ内を５℃まで冷却し、２，３，３，３－テトラフルオロプロペンを３０ｇ加えた。撹拌しながらオートクレーブ内を６０℃まで昇温し、反応を開始した。オートクレーブ内温度を６０℃に保ち１４時間反応させた後、オートクレーブ内を常温常圧に戻して重合を停止し、含フッ素共重合体の酢酸ブチル溶液１１５．７１ｇ（固形分濃度１２．２質量%）を得た。得られた共重合体のガラス転移温度は９７℃、数平均分子量（Ｍｎ）は１９０００、重量平均分子量（Ｍｗ）は３５０００、フッ素含有量は１．７質量%であり、共重合割合（モル%比）は、２，３，３，３－テトラフルオロプロペン／メタクリル酸メチル＝２／９８であった。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）２，３，３，３－テトラフルオロプロペンと、

（Ｂ）非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマー

との共重合体であり、

（Ａ）と（Ｂ）との共重合割合（モル%比）が、９９．９：０．１～０．１：９９．９であり、

数平均分子量が１０００～１０００００００である共重合体。

[請求項2] 前記非フッ素系のエチレン性炭化水素系モノマー（Ｂ）が、

式（Ｉａ）：

$R^1R^2C=CR^3OR^4$

（式中、R^1、R^2、R^3は同じかまたは異なり、Ｈまたは環構造を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基；R^4は官能基および／または環構造を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基）で表される塩素化、臭素化および／またはヨウ素化されていてもよい炭素－炭素不飽和基含有エーテル化合物、

式（Ｉｂ）：

$R^5R^6C=CR^7OCOR^8$

（式中、R^5、R^6、R^7は同じかまたは異なり、Ｈまたは環構造を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基；R^8はＨ、官能基および／または環構造を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基または官能基を有していてもよい炭素数６～２０のアリール基）で表される塩素化、臭素化および／またはヨウ素化されていてもよい不飽和カルボン酸、その塩またはエステル、および

式（Ｉｃ）：

$R^9R^{10}C=CR^{11}R^{12}$

（式中、R^9、R^{10}、R^{11}は同じかまたは異なり、Ｈまたは環構造を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基；R^{12}は官能基および／または環構造を有していてもよい炭素数１～２０のアルキル基または官

能基を有していてもよい炭素数６～１２のアリール基）で表される塩素化、臭素化および／またはヨウ素化されていてもよいオレフィンよりなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１記載の共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F214/18(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)
C08F214/18

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)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3586552 A (James E. Potts), 22 June 1971 (22.06.1971), column 6, lines 15 to 24 (Family: none)	1,2
X	JP 2005-283628 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), paragraph [0108] & US 2005/0214453 A1	1,2

☐ 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	Date of mailing of the international search report
30 May, 2011 (30.05.11)	07 June, 2011 (07.06.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５８０１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F214/18(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.　C08F214/18

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）

CAplus(STN)、REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	US 3586552 A (James E. Potts) 1971.06.22, 第６欄第１５－２４行目 （ファミリーなし）	1, 2
X	JP 2005-283628 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.10.13, 段落【0108】 & US 2005/0214453 A1	1, 2

☐　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 ３０．０５．２０１１	国際調査報告の発送日 ０７．０６．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　４１６５ 車谷　治樹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７