世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C08L 27/12, 53/00

A1

(11) 国際公開番号 WO99/62999

(43) 国際公開日 1999年12月9日(09.12.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02750

(22) 国際出願日 1999年5月25日(25.05.99)

(30) 優先権データ
特願平10/149250 1998年5月29日(29.05.98) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP]
〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2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）
岡西 謙(OKANISHI, Ken)[JP/JP]
吉田 稔(YOSHIDA, Minoru)[JP/JP]
鈴木達夫(SUZUKI, Tatsuo)[JP/JP]
清水哲男(SHIMIZU, Tetsuo)[JP/JP]
青山高久(AOYAMA, Takahisa)[JP/JP]
〒566-8585 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
朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.)
〒540-0012 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 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: SPHERULITE-MICRONIZING AGENT FOR CRYSTALLINE FLUORORESIN AND CRYSTALLINE FLUORORESIN COMPOSITION CONTAINING THE MICRONIZING AGENT

(54)発明の名称 結晶性含フッ素樹脂の球晶微小化剤、該微小化剤を含んでなる結晶性含フッ素樹脂組成物

(57) Abstract

A transparent molded article which is obtained by micronizing spherulites contained in a melt-processable, crystalline fluororesin molding and has a smooth surface and high resistance to fouling; and a spherulite-micronizing agent comprising an amorphous fluoropolymer or a fluoropolymer composed of different kinds of segments. The latter fluoropolymer comprises an amorphous segment and a crystalline segment.

(57)要約

溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂成形品中の球晶を微小化し、表面が平滑で汚染に強い透明な成形品を提供する。非晶質含フッ素ポリマーまたは含フッ素多元セグメント化ポリマーからなる球晶微小化剤。含フッ素多元セグメント化ポリマーは非晶質セグメントと結晶性セグメントからなる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TZ タンザニア
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

結晶性含フッ素樹脂の球晶微小化剤、該微小化剤を含んでなる結晶性含フッ素樹脂組成物

技術分野

本発明は溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂中の球晶を微小化し、平滑な表面を与え得る球晶微小化剤、ならびに該球晶微小化剤を含む結晶性含フッ素樹脂組成物およびそれから得られる成形品に関する。本発明の成形品は平滑な表面を有しており、高度なクリーン化が要求されている半導体製造装置の分野の各種製品、部品、容器に好適に使用できる。

背景技術

溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂は耐熱性、耐薬品性などに優れており、各種の分野で成形材料として広く使用されている。特に結晶性のテトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（ＰＦＡ）はその優れた化学的、熱的安定性と成形性の点から、不純物の混入を嫌う半導体製造の分野で、シート、チューブ、継手、容器、キャリヤー、ベローズ、シーリングなどの材料として使用されている。このような半導体製造の分野では、前記のように不純物や異物（パーティクル）の混入を極端に嫌い、パーティクルが蓄積しやすい装置内部や配管、容器の内表面を可能な限り平滑にすることが求められている。

しかし、ＰＦＡは結晶性の熱溶融性樹脂であり、溶融

成形して得られる成形品には比較的大きな球晶が存在する。この大きな球晶が多数存在すると成形品の表面の平滑化を妨げることになる。

そこで、ＰＦＡの球晶は球晶核の数を増加させることにより小さくできることが知られており、基本的に２つの方向で検討されている。

一つは、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を球晶核形成剤としてＰＦＡ組成物に配合する方法である（特開平７－７０３９７号、特開平７－２３７２５７号、特開平７－２９２２００号、特開平９－３１６２６６号公報）。そうしたＰＴＦＥとしては結晶化温度が３０５℃以上で結晶化熱が５０Ｊ／ｇ以上のＰＴＦＥを添加するか、電離性放射線で架橋したＰＴＦＥを添加剤とする方法が提案されている。

もう一つは、分子量の低いＰＦＡやパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）単位の共重合割合の低いＰＦＡを核形成剤として配合する方法である（特開平８－４１２６７号、特開平８－７３６８９号、特開平８－１０９２２５号各公報）。

しかし、これらの方法ではＰＡＶＥ単位の共重合割合の低いＰＦＡや分子量の低いＰＦＡの結晶化温度がＰＴＦＥに比べて低いため、充分な数の球晶核が形成されず、球晶微小化が不充分である。

また、ＰＴＦＥを球晶微小化剤としてＰＦＡ組成物に配合する方法によれば、球晶の微小化は得られ透視性は改善されるが、全体に白っぽく透明性が不充分である。

本発明はＰＦＡなどの溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂中の球晶を微小化し、溶融成形して得られる成形品

の表面を高度に平滑化できると共に、パーティクルなどの発生の低減を達成し得る球晶微小化剤を提供することを目的とする。

本発明者らは、ＰＴＦＥや高テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）含量のＰＦＡなど高結晶性の球晶微小化剤を用いるという従来のアプローチとは逆に、常識的には結晶核にはなり得ない非晶質の含フッ素ポリマーに着目して研究を重ねたところ、意外にも非晶質含フッ素ポリマーが優れた球晶微小化作用を有することを見出し、本発明を完成するに至った。その理由は明らかではないが、非晶質含フッ素ポリマーが結晶性含フッ素樹脂の球晶成長速度を低下させ、徐冷した場合にも球晶が成長せずに結晶化を完了することとなり、生成される球晶が微小化するものと考えられる。

発明の開示

すなわち本発明の溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂用の球晶微小化剤は、非晶質含フッ素ポリマー、好ましくは２５℃以下のガラス転移温度を有する非晶質含フッ素ポリマーからなるものである。

かかる非晶質含フッ素ポリマーとしては結晶性含フッ素樹脂と相溶性のよいものを選択して用いることができる。

結晶性含フッ素樹脂として結晶性のＰＦＡの球晶を微小化する場合、用いる非晶質含フッ素ポリマーとしては、非晶質のテトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体が好ましい。

また本発明の球晶微小化剤としては、非晶質含フッ素

ポリマー鎖セグメント（Ａ）およびテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）繰返し単位８０～１００モル％と式（Ｉ）：

$$CF_2=CF-R_f^1 \qquad (I)$$

［式中、R_f^1はＣＦ$_3$またはOR_f^2（R_f^2は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基である）］で示される繰返し単位０～２０モル％からなる結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）とからなる含フッ素多元セグメント化ポリマーを含むものも使用できる。

この場合、結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）は、ＴＦＥ繰返し単位のみからなるポリマー鎖セグメントでもよく、またＴＦＥ繰返し単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）繰返し単位とからなりＰＡＶＥを２０モル％以下含むポリマー鎖セグメントであってもよい。

結晶性のＰＦＡを結晶性含フッ素樹脂として用いる場合、球晶微小化剤は非晶質のテトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体またはセグメント（Ｂ）がＴＦＥ繰返し単位のみからなる含フッ素多元セグメント化ポリマーであることが好ましい。

これらの非晶質含フッ素ポリマーまたは含フッ素多元セグメント化ポリマーに、さらにフッ素化処理を施すことにより、熱安定性が改善される。

またビニリデンフルオライド系重合体（ＰＶｄＦ）の球晶を微小化する場合には、非晶質含フッ素ポリマーとして、たとえばビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライド－クロロトリフルオロエチ

レン共重合体、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体などの水素原子含有含フッ素エラストマーなどがあげられる。これら非晶質含フッ素ポリマーをセグメントに有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含むものも用いることができる。

またクロロトリフルオロエチレン系重合体（ＰＣＴＦＥ）の場合には、非晶質含フッ素ポリマーとしてはたとえばビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体などがあげられる。またこれら非晶質含フッ素ポリマーをセグメントに有する含フッ素多元セグメント化ポリマーを含むものも用いることができる。

本発明はまた、これらの球晶微小化剤を溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂に配合してなる結晶性含フッ素樹脂組成物に関する。

球晶微小化剤は結晶性含フッ素樹脂１００部(重量部、以下同様）に対して０．１～５０部配合することが好ましい。

溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂としては、結晶性のＰＦＡ（ＰＡＶＥ含有量が１５重量％以下）、特に高融点を維持する点からＴＦＥ／ＰＡＶＥが重量％比で９０／１０～９９／１、モル％比では９６．０／４．０～９９．６／０．４であるＰＦＡが好ましい。

本発明はさらに、前記結晶性含フッ素樹脂を溶融成形して得られる成形品、たとえばチューブ、容器などに関する。得られる成形品は、存在する球晶が５μｍ以下の

平均径をもつものが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明の球晶微小化剤の最大の特徴は非晶質含フッ素ポリマーまたは非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメントをもつ含フッ素多元セグメント化ポリマーを用いる点にある。

本発明において「非晶質」とは、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）で測定した場合融解ピーク温度（昇温時、Ｔｍ）および結晶化ピーク温度（降温時、Ｔｃ）の両方を有さず、ガラス転移温度（Ｔｇ）を有することをいう。換言すれば、実質的に結晶化した領域を有しないことをいう。一方、「結晶性」とはＴｍおよびＴｃを有することをいう。

また、含フッ素多元セグメント化ポリマーにおける「非晶質」セグメント（Ａ）および「結晶性」セグメント（Ｂ）は、それぞれのセグメントと同一の繰返し単位をもつポリマーが前記の「非晶質」および「結晶性」の定義を満たすものをいう。

本発明で用いる結晶性含フッ素樹脂は、溶融加工可能であり結晶化時に粗大な球晶を生成する樹脂である。したがって、ＰＴＦＥは含まれない。具体例としては、たとえばＰＦＡ（ＰＡＶＥ含有量１～１０重量％）、ＰＶｄＦ、クロロトリフルオロエチレン系重合体（ＰＣＴＦＥ）などがあげられる。これらのうち特に用途面から平滑性が強く要求されている結晶性ＰＦＡに本発明の球晶微小化剤は好適に適用できる。

本発明で用いる非晶質含フッ素ポリマーおよび含フッ

素多元セグメント化ポリマーの中の非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）はガラス転移温度（Ｔｇ）を有する。Ｔｇが室温（２５℃）以下の非晶質ポリマーをエラストマーといい、Ｔｇが２５℃を超えるものを樹脂という。Ｔｇが２５℃以下のエラストマーを使用するときは球晶微小化効果が大きいという点で好ましく、用いる結晶性含フッ素樹脂との相溶性に応じて選択することができる。しかし、本発明で用いる非晶質含フッ素ポリマーまたは非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）はＴｇが２５℃以下のエラストマーでも２５℃を超える樹脂でもよい。

本発明の球晶微小化剤には、非晶質含フッ素ポリマーからなるものと、前記含フッ素多元セグメント化ポリマーからなるものがあるが、まず非晶質含フッ素ポリマーからなるものについて説明する。

非晶質含フッ素ポリマーとしてはＴｇが２５℃以下の含フッ素エラストマーとＴｇが２５℃を超える非晶質含フッ素ポリマー樹脂がある。

含フッ素エラストマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体などのパーフルオロエラストマー；ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライド－クロロトリフルオロエチレン共重合体、ビニリデンフルオライド－クロロトリフルオロエチレン－テトラフルオロエチレン共重合体などの水素原子含有含フッ素エラストマーなどがあげられる。

これらのうち、ＰＦＡの球晶微小化剤としてはＴＦＥ－ＰＡＶＥ共重合体がＰＦＡとの相溶性の点から好ましい。ＴＦＥ－ＰＡＶＥ共重合体に用いるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)（ＰＡＶＥ）としては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）などがあげられる、ＰＡＶＥの含有量はＴＦＥ－ＰＡＶＥ共重合体がＴｍ、Ｔｃを有さなくなる量である１０～５０モル％、好ましくは２０～５０モル％である。なお、非晶質と結晶性との境界が１０～２０モル％の範囲内にあるが、非晶質であれば球晶微小化剤として使用できる。

含フッ素エラストマーはフッ素ゴムの製造法として公知の重合法で製造できる(特公昭５８－４７２８号公報、特開昭６２－１２７３４号公報）。

たとえば実質的に無酸素下で、水媒体中で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、前記含フッ素モノマーを加圧下で撹拌しながらラジカル開始剤の存在下乳化重合を行なう方法があげられる。

用いるジヨウ素化合物の代表例としては、たとえば１，３－ジヨードパーフルオロプロパン、１，４－ジヨードパーフルオロブタン、１，３－ジヨード－２－クロロパーフルオロプロパン、１，５－ジヨード－２，４－ジクロロパーフルオロペンタン、１，６－ジヨードパーフルオロヘキサン、１，８－ジヨードパーフルオロオクタン、１，１２－ジヨードパーフルオロドデカンおよび１，１６－ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ジヨードメタン、１，２－ジヨードエタンである。これらの化合物は単独

で使用してもよく、相互に組み合わせて使用することもできる。なかでも、１，４－ジヨードパーフルオロブタンが好ましい。ジヨウ素化合物の量は、含フッ素モノマー全重量に対して０．０１～１重量％である。

また、本発明において含フッ素エラストマーには、ヨウ素を含む単量体を共重合することも可能である。ヨウ素を含む単量体としては、パーフルオロビニルエーテル化合物がその共重合性から好適である。たとえば、特公平５－６３４８２号公報や特開昭６２－１２７３４号公報に開示されているパーフルオロ（６，６ジヒドロ－６－ヨード－３－オキサ－１－ヘキセン）や、パーフルオロ（５－ヨード－３－オキサ－１－ペンテン）などが好適である。

重合温度は、使用する開始剤の性質及びモノマーによって約１０℃～１００℃の範囲で変えることができる。しかし４０℃未満では、過硫酸塩単独では重合速度が小さい。また、亜硫酸塩等を添加したレドックス系を使用しても、重合速度が小さく、その上、還元剤の金属イオンがポリマー中に残り、半導体製造用の用途などでは好ましくない。

使用するラジカル重合開始剤は、従来からフッ素系エラストマーの重合に使用されているものと同じものであってよい。これらの開始剤には有機および無機の過酸化物ならびにアゾ化合物がある。典型的な開始剤として過硫酸塩類、過酸化カーボネート類、過酸化エステル類などがあり、好ましい開始剤として過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）があげられる。ＡＰＳは単独で使用してもよく、またサルファイト類、亜硫酸塩類のような還元剤と組み

合わせて使用することもできる。しかしクリーン度を要求される場合は、金属イオン源となる還元剤はできる限り使用しない方が好ましい。

乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中に乳化剤分子への連鎖移動反応が起こるのを抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。乳化剤の使用量は、添加された水の約０．０５～２重量％が望ましく、特に０．２～１．５重量％が望ましい。

重合圧力は、広い範囲で変化させることができる。一般には、０．５～５ＭＰａの範囲である。重合圧力は、高い程重合速度は大きくなるため、生産性の向上の観点から、０．８ＭＰａ以上であることが望ましい。

かくして得られる含フッ素エラストマーの数平均分子量は５，０００～７５０，０００、さらに２０，０００～４００，０００、特に５０，０００～４００，０００とするのが、結晶性含フッ素樹脂との混合が良好である点から好ましい。

Ｔｇが２５℃を超える非晶質含フッ素ポリマー樹脂としては主鎖に環状構造を有する非晶質含フッ素ポリマーがあげられ、たとえばテトラフルオロエチレン－フルオロジオキソール共重合体（特公昭６３－１８９６４号公報参照、たとえばテトラフルオロエチレン－フルオロ－２，２－ジメチル－１，３－ジオキソール共重合体など）；少なくとも２個以上の重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に含フッ素脂肪属環構造を有する非晶質含フッ素ポリマー（たとえばパー

フルオロアリルビニルエーテル、パーフルオロブテニルビニルエーテルなどのパーフルオロモノマーの環化重合物；またはこれらのパーフルオロモノマーとテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）などのラジカル重合性モノマーとの共重合体）などがあげられる。これらのうち耐熱性、耐薬品性の点からテトラフルオロエチレンーパーフルオロー２，２－ジメチルー１，３－ジオキソール共重合体やパーフルオロアリルビニルエーテル重合体などのパーフルオロ非晶質ポリマーが好ましい。

つぎに含フッ素多元セグメント化ポリマーについて説明する。

本発明で球晶微小化剤として使用する含フッ素多元セグメント化ポリマーは、非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント(Ａ)と結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント(Ｂ)とからなる。

非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）には、前記非晶質含フッ素ポリマーと同じく、エラストマー性のものと樹脂性のものとがある。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）はＴｇが２５℃以下のセグメントであり、たとえば前記含フッ素エラストマーとして列挙した共重合体があげられ、また前述のヨウ素移動重合法で製造できる。ヨウ素移動重合法で製造した場合、このセグメントの末端部分はヨウ素原子を含むパーハロ型となっており、結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）をブロック共重合する際の開始点として利用できる。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）

の数平均分子量としては、５，０００～７５０，０００、さらに２０，０００～４００，０００、特に５０，０００～４００，０００とするのが好ましい。

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）として特に好ましいセグメントとしては、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）繰返し単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）繰返し単位とからなるエラストマー性ＴＦＥ－ＰＡＶＥセグメントである。この場合、ＰＡＶＥ繰返し単位の含有量はセグメントがＴｇ２５℃以下でＴｍとＴｃをもたない量、すなわち１０～５０モル％、好ましくは２０～５０モル％である。なお、非晶質と結晶性との境界が１０～２０モル％の範囲内にあるが、非晶質の範囲のものを用いる。

本発明で用いる含フッ素多元セグメント化ポリマーの結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）は、マトリックスである結晶性含フッ素樹脂に混合した場合、非晶質セグメント（Ａ）がパーティクルとしてマトリックス樹脂から脱落しないように、アンカーの働きをする。したがって、結晶性セグメント（Ｂ）は結晶性含フッ素樹脂と相溶性のよいものが選ばれる。具体的には、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）繰返し単位と式（Ｉ）：

$$CF_2=CF-R_f^1 \qquad (I)$$

［式中、R_f^1はCF_3またはOR_f^2（R_f^2は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基）である］で示される繰返し単位からなり、式（Ｉ）の繰返し単位を２０モル％以下、好ましくは０～１０モル％、さらに好ましくは０～４モル％含むものである。２０モル％を超えて式（Ｉ）の単位を含むときは非晶質となり、アンカー効果が不充分と

なり好ましくない。なお、非晶質と結晶性の境界が１０～２０モル％の範囲内にあるが、結晶性のものを用いる。

式（Ｉ）で示されるモノマーの具体例としては、たとえばヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）があげられ、ＰＡＶＥとしてはパーフルオロ(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）などがあげられ、特にＰＦＡとの相溶性が良好な点からＰＰＶＥが好ましい。

結晶性セグメント（Ｂ）として特に好ましいものとしては、ＴＦＥ繰返し単位のみからなるＰＴＦＥセグメントまたは結晶性ＰＦＡセグメントである。

結晶性セグメント（Ｂ）の非晶質セグメント（Ａ）へのブロック共重合は、非晶質セグメント（Ａ）の乳化重合に引き続き、単量体を結晶性セグメント（Ｂ）用に変えることにより行なうことができる。結晶性セグメント（Ｂ）の数平均分子量は、１，０００～１，２００，０００、好ましくは３，０００～４００，０００、特に好ましくは１０，０００～４００，０００と広い幅で調整できる。

かくして得られる含フッ素多元セグメント化ポリマーは、非晶質セグメント（Ａ）の両側に結晶性セグメント（Ｂ）が結合したポリマー分子（Ｂ－Ａ－Ｂ）、非晶質セグメント（Ａ）の片側に結晶性セグメント（Ｂ）が結合したポリマー分子（Ａ－Ｂ）を主体とするものである。

本発明において含フッ素多元セグメント化ポリマー中の非晶質セグメント（Ａ）と結晶性セグメント（Ｂ）と

の割合は、前記分子量の範囲内で選定すればよいが、たとえば重量比でＡ／Ｂが１０／９０～９９／１、特に２５／７５～９５／５であるのが好ましい。また、含フッ素多元セグメント化ポリマーの分子量は、結晶性含フッ素樹脂との混合が良好となる分子量であればよい。

特に好ましいセグメント化ポリマーとしては、たとえばつぎのセグメントの組み合わせがあげられる。

（１）非晶質セグメント（Ａ）が、数平均分子量５０，０００～４００，０００のＴＦＥ－ＰＭＶＥ（８０／２０～５０／５０。モル％比）

結晶性セグメント（Ｂ）が、数平均分子量１０，０００～４００，０００のＴＦＥ－ＰＰＶＥ（１００／０～８０／２０。モル％比）

セグメント化ポリマーの構成：Ｂ－Ａ－Ｂ

このセグメント化ポリマーはＰＦＡの球晶を微小化し、かつアンカー効果を有し、ＰＦＡの物性を低下させない点で優れている。

また、本発明の球晶微小化剤は、耐熱性を向上させる目的でフッ素ガス処理を施すことが好ましい。

フッ素ガス処理は、フッ素ガスを球晶微小化剤に接触させることにより行なう。しかし、フッ素との反応は非常に発熱性であるから、フッ素を窒素のような不活性ガスで希釈することが好適である。フッ素ガス／不活性ガス混合物中のフッ素量は１～１００重量％、好ましくは１０～２５重量％である。処理温度は１５０～２５０℃、好ましくは２００～２５０℃であり、フッ素ガス処理時間は３～１６時間、好ましくは４～１２時間である。フッ素ガス処理のガス圧は１～１０気圧の範囲であるが、

好ましくは大気圧が使用される。反応器を大気圧で用いる場合、フッ素ガス／不活性ガス混合物を反応器中へ連続的に通過させればよい。その結果、球晶微小化剤中の不安定な末端は－CF_3末端に転化され、熱的に安定となる。またヨウ素移動重合法で得られた含フッ素エラストマーおよび含フッ素多元セグメント化ポリマーに結合するヨウ素を検出限界以下まで除去することができる。

本発明の球晶微小化剤によれば結晶性含フッ素樹脂中に形成される球晶を微小化することができ、成形品の表面の平滑性を向上することができる。特に含フッ素多元セグメント化ポリマーを使用するときは、球晶微小化剤の脱落を抑制することができ、クリーン化に寄与する。

本発明はまた、前記球晶微小化剤を溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂に配合してなる結晶性含フッ素樹脂組成物に関する。

溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂としては前記のとおり、ＤＳＣで融解ピーク温度（Ｔｍ）および結晶化ピーク温度（Ｔｃ）を有する含フッ素樹脂であり、結晶化時に粗大な球晶を生成するものである。具体的には結晶性のＰＦＡ系共重合体、ＰＶｄＦ系重合体、ＰＣＴＦＥ系重合体などがあげられる。特にＰＦＡに球晶微小化効果が顕著に生ずる、溶融加工可能な結晶性ＰＦＡとしては、ＰＡＶＥ含有量が１０重量％（４モル％）以下１重量％（０．３７モル％）以上のものが、耐熱性、耐薬品性の点から好ましい。１０重量％よりも多いと融点（Ｔｍ、Ｔｃ）が低くなっていき耐熱性に劣り、一方、１重量％よりも少ないと溶融加工性のない、いわゆる変性ＰＴＦＥとなる。好ましい溶融加工可能な結晶性ＰＦＡとして

はメルトフローレート（３７２℃±１℃、荷重５ｋｇ）が０．５～５００ｇ／１０分、特に０．５～５０ｇ／１０分のものである。また、ＰＡＶＥとしては前記のごとくＰＭＶＥ、ＰＥＶＥ、ＰＰＶＥ、パーフルオロ（イソブチルビニルエーテル）などがあげられ、特にＰＰＶＥが機械的性質に優れる点から好ましい。

球晶微小化剤の配合量（含フッ素多元セグメント化ポリマーの場合は非晶質セグメント（Ａ）の量）は、結晶性含フッ素樹脂１００部に対して０．１～５０部とするのが好ましい。本発明において球晶微小化剤の配合量を増やすと球晶径は小さくなる傾向があるが、２０部を超えても球晶径はほとんど変化しない。５０部を超えると得られる結晶性含フッ素樹脂組成物の硬度や機械的性質が悪化していく。したがって、上限は５０部、特に２０部、さらに１０部とするのが好ましい。また、下限は球晶の微小化効果が得られる０．１部、好ましくは０．２５部である。

なお、含フッ素多元セグメント化ポリマーを用いる場合の結晶性セグメント（Ｂ）の影響は、結晶性セグメント（Ｂ）の量が５０部を超えると結晶性含フッ素樹脂組成物の結晶性が高くなり、また得られる成形品の引張強度や曲げ寿命が低下する傾向がある。

成形品の表面平滑化を主目的とする本発明の樹脂組成物には、基本的に他の添加剤を配合しない方がよいが、半導体製造の分野以外の用途では補強や帯電性の低下などの目的でカーボンブラック、酸化チタン、ガラス繊維などを配合してもよい。

本発明の結晶性含フッ素樹脂組成物の調製は、球晶微

小化剤と結晶性含フッ素樹脂とを溶融混練してペレット化する方法、球晶微小化剤のペレットまたは粉末と結晶性含フッ素樹脂のペレットまたは粉末をドライブレンドする方法、結晶性含フッ素樹脂の水性分散液と球晶微小化剤の粉末または水性分散液を混合後乾燥する湿式ブレンド法などの公知の方法のほか、球晶微小化剤の微粒子を結晶性含フッ素樹脂の重合系に共存させておいて重合を開始して球晶微小化剤を含む結晶性含フッ素樹脂を得ることもできる。これらのうち均一な組成物が経済的に得られることから、球晶微小化剤と結晶性含フッ素樹脂とを溶融混練する方法、また湿式ブレンド法が好ましい。

本発明の球晶微小化剤は非晶質であるにもかかわらず結晶性含フッ素樹脂への分散性に優れている。特に含フッ素多元セグメント化ポリマーはその結晶性セグメントがさらに親和性（相溶性）を向上させるので、より一層均一な組成物を与える。球晶微小化剤を水性分散液の形で使用する場合は０．０５～１μｍの平均粒径の微粒子が好ましく、粉末の形で使用する場合は数ミクロン～数十ミクロンの平均粒径のものが好ましい。

また、本発明の結晶性含フッ素樹脂組成物は、特に半導体製造の分野で用いられる場合、前記のフッ素化処理を施して不安定な末端基を安定化させ、溶出するフッ素イオン量を低減させることが好ましい（特公平８－３００９７号、特開平４－２０５０７号各公報）。

本発明の結晶性含フッ素樹脂組成物は溶融加工が可能であり、溶融押出成形、射出成形、加熱圧縮成形などの各種溶融成形法が適用できる。こうした溶融成形においては、一旦溶融した結晶性含フッ素樹脂が再結晶する際

に球晶を生じるが、本発明の球晶微小化剤を配合しておくことにより、再結晶時に発生する球晶を微小化できる。たとえば結晶性ＰＦＡを後述の球晶の平均径測定に記載するような条件で徐冷した場合、球晶微小化剤を配合しないときの球晶径は平均で約３０～６０μｍであるが、本発明の球晶微小化剤を配合することにより平均２０μｍ以下、特に１０μｍ以下にすることができる。

しかして本発明は前記結晶性含フッ素樹脂組成物を溶融成形して得られる成形品に関する。本発明の成形品は球晶の平均径が５μｍ以下のものであり、平滑な表面を有している。特に透視性に劣る含フッ素樹脂（ＰＦＡ、ＰＶｄＦなど）をマトリックス樹脂として用いる場合、透視性が改善されると共に透明性も向上する。したがって、内部の観察の窓用材料として有用である。

また、球晶微小化剤として含フッ素多元セグメント化ポリマーを用いる場合、結晶性セグメントがアンカー作用を果たすので、球晶微小化剤の脱落が少なく、汚染の原因となるパーティクルの発生を抑制できる。

本発明の成形品は成形法などにより各種の形状をとることができる。たとえばチューブ状、フィルム状、シート状、板状のほか容器や各種目的に応じた部品の形状に成形することができる。

このような本発明の成形品は、含フッ素樹脂の耐熱性、耐薬品性に加え、表面が平滑であるため、特に汚染を嫌う半導体装置の製造用の各種部品、配管、容器として好適に使用できる。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

なお、実施例および比較例において各種の物性を測定しているが、それらの測定法は以下のとおりである。

（ＰＡＶＥ含量）

^{19}Ｆ－ＮＭＲ法によりＰＡＶＥ含量を算出する。

（融解ピーク温度Ｔｍおよび結晶化ピーク温度Ｔｃ）

示差走査熱量計（ＤＳＣ。セイコー電子（株）製のＲＤＣ２２０）により、試料を３ｍｇ用いて測定する。まず２００℃から３５０℃まで１０℃／分で昇温し、３５０℃に１分間保持したのち２００℃まで１０℃／分で降温し、このとき得られる結晶化曲線から結晶化ピーク温度（Ｔｃ）を求める。さらに２００℃まで降温したのち２００℃で１分間保持し、再度１０℃／分で３５０℃まで昇温し、このとき得られる融解曲線から融解ピーク温度（Ｔｍ）を求める。

（ガラス転移温度Ｔｇ）

前記示差走査型熱量計を用い、試料１０ｍｇを－７０℃から１１０℃まで２０℃／分で昇温し、つぎに－７０℃まで２０℃／分で降温する。再度、２０℃／分で１１０℃まで昇温し、このとき得られる曲線からガラス転移温度（中点）を求める。

（球晶の平均径）

厚さ約５０μｍにスライスした円盤状試料をスライドグラスに載せ、ＦＰ８２ＨＴ型ホットステージ（メトラー社製）に取りつける。３６０℃まで４０℃／分で昇温して試料を融解させ、３６０℃で３分間保持したのち１０℃／分で２００℃まで降温し、再結晶化させる。ホットステージから取りはずし室温まで放冷したのち光学顕微鏡（１４０倍）により調べる。測定は偏光で球晶を確

認しながら試料表面に観測される球晶のうち連続した３０個の直径を測定することにより行なう。評価は平均値とする。なお、チューブ状の成形品については、走査型電子顕微鏡（１０００～５０００倍）により観察し、上記と同様にして連続する３０個の球晶の直径の平均値で評価する。

（ムーニー粘度：ML_{1+10}）

（株）上島製作所製のムーニー粘度計を用い、ＪＩＳＫ　６３００に従って測定する。

（極限粘度：［η］）

スリーエム社製のＦＣ－７５を用いて３５℃にて測定し、算出する。

（メルトフローレート：ＭＦＲ）

ＡＳＴＭ　Ｄ　２１１６に従い、３７２℃、５ｋｇ荷重で測定する。

（熱重量分析）

示差走査型熱量計（セイコー電子（株）製のＲＤＣ２２０）により、試料１０ｍｇを用い、空気を２００ｍｌ流しながら２０℃から６００℃まで１０℃／分で昇温したときの重量減を測定する。

（表面粗度）

接触式表面粗さ測定機（（株）ミツトヨ製のサーフテスト６００）により、チューブ内表面の表面粗度（算術平均粗さ（Ｒａ）と最大高さ（Ｒｙ））をＪＩＳ－Ｂ０６０１に従い、測定する。

合成例１（非晶質含フッ素ポリマーの合成）

内容積４７リットルのステンレス製オートクレーブに、純水３０リットルおよび乳化剤として$C_7F_{15}COONH_4$

３００ｇ、ｐＨ調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・１２水塩３００ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、２００ｒｐｍで攪拌しながら５０℃に昇温し、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（ＰＭＶＥ）の混合ガス（ＴＦＥ／ＰＭＶＥ＝３２／６８モル比）を内圧が８．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇになるように仕込んだ。ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の５５．８ｍｇ／ｍｌの濃度の水溶液１００ｍｌを窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が７．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇまで降下した時点で、ジヨウ素化合物Ｉ（CF_2）$_4$Ｉを２７．２４ｇと$C_7F_{15}COONH_4$の１０重量％水溶液２３４ｇの混合物を窒素圧にて圧入した。ついで圧力が８．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇになるように、ＴＦＥを自圧にて６０ｇ、ＰＭＶＥ５８ｇ（ＴＦＥ／ＰＭＶＥ＝６３／３７モル比）をプランジャーポンプにて圧入した。以後、反応の進行にともない同様にＴＦＥ、ＰＭＶＥを圧入し、７～８ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇのあいだで昇圧降圧を繰り返した。

重合反応の開始から１２時間後、ＴＦＥおよびＰＭＶＥの合計仕込み量が、６０００ｇになった時点でオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度１８．０４重量％の水性分散体を得た。

この水性分散体の一部を取り、凍結させ凝析を行ない、解凍後、凝析物を水洗、真空乾燥してエラストマー性の重合体を得た。この重合体のムーニー粘度ML_{1+10}（１００℃）は９４であった。極限粘度は［η］＝０．６５４ｄｌ／ｇであった。

^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析の結果、この重合体のモノマー単位

組成はＴＦＥ／ＰＭＶＥ＝６０／４０モル％であり、ＤＳＣ分析により測定したＴｇ（中央値）は２℃であった。

合成例２（非晶質含フッ素ポリマーの合成）

内容積４７リットルのステンレス製オートクレーブに、純水３０リットルおよび乳化剤として$C_7F_{15}COONH_4$３００ｇ、ｐＨ調整剤としてリン酸水素二ナトリウム・１２水塩３００ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、２００ｒｐｍで攪拌しながら５０℃に昇温し、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（ＰＭＶＥ）の混合ガス（ＴＦＥ／ＰＭＶＥ＝３２／６８モル比）を、内圧が８．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇになるように仕込んだ。ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）の２７．９ｍｇ／ｍｌの濃度の水溶液１００ｍｌを窒素圧で圧入して反応を開始した。

重合の進行により内圧が７．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇまで降下した時点で、ジヨウ素化合物Ｉ$(CF_2)_4$Ｉを１３．６２ｇと$C_7F_{15}COONH_4$の１０重量％水溶液１１７ｇの混合物を窒素圧にて圧入した。ついで圧力が８．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇになるように、ＴＦＥを自圧にて６０ｇ、ＰＭＶＥ５８ｇ（ＴＦＥ／ＰＭＶＥ＝６３／３７モル比）をプランジャーポンプにて圧入した。以後、反応の進行にともない同様にＴＦＥ、ＰＭＶＥを圧入し、７～８ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇのあいだで昇圧降圧を繰り返した。

重合反応の開始から１６時間後、ＴＦＥおよびＰＭＶＥの合計仕込み量が、６０００ｇになった時点でオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度１８．１６重量％の水性分散体を得た。

この水性分散体の一部を取り、凍結させ凝析を行ない、

解凍後、凝析物を水洗、真空乾燥してエラストマー性の重合体を得た。この重合体は溶融せず、ムーニー粘度ML_{1+10}（１００℃）は測定できなかった。極限粘度は、[η]＝１．３８７ｄｌ／ｇであった。

^{19}F－ＮＭＲ分析の結果、この重合体のモノマー単位組成はＴＦＥ／ＰＭＶＥ＝６０／４０モル％であり、ＤＳＣ分析により測定したＴｇ（中央値）は２℃であった。

合成例３（含フッ素多元セグメント化ポリマーの合成）

内容積３リットルのステンレス製オートクレーブに、合成例１で得られた水性分散体３４９ｇ、純水６８５ｇ、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（ＰＰＶＥ）２６．４ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、系内の温度を８０℃に保った。４００ｒｐｍで撹拌を行ないながらテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）を内圧が８．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇとなるよう圧入した。

ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）１０ｍｇを水２ｍｌにとかした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行にともなって圧力が低下するので、７．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇまで低下した時点でＴＦＥで８．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇまで再加圧し、７．０～８．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇの間で降圧昇圧を繰り返した。

重合開始よりＴＦＥが１８９ｇ消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体１２３１ｇを得た。

得られた水性分散体中の固形分濃度は２０．２重量％であり、動的光散乱法で測定した粒子径は８２．３ｎｍであった。

ポリマーの得量の増加により計算された重合体全体に対する結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）の比率、すなわち、｛（後重合で得られたポリマー得量）－（仕込んだポリマー量）｝÷（後重合で得られたポリマー得量）×１００は７５重量％であった。

得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを洗浄、乾燥し、白色固体を得た。

得られた含フッ素多元セグメント化ポリマー中の結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）の組成は^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析により、ＴＦＥ／ＰＰＶＥ＝９７．１／２．９モル％であった。また、ＤＳＣ分析により、非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）はＴｍ、Ｔｃをもたずは２℃であり、結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）のＴｍおよびＴｃはそれぞれ３１２．７℃および２９４．３℃であった。またセグメント化ポリマーのＭＦＲは１１ｇ／１０分であった。

合成例４（含フッ素多元セグメント化ポリマーの合成）

内容積６リットルのステンレス製オートクレーブに、合成例１で得られたディスパージョン３０００ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、系内の温度を８０℃に保った。６００ｒｐｍで撹拌を行ないながらテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）を内圧が２．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇとなるよう圧入した。

ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）１０ｍｇを水２ｍｌにとかした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行にともなって圧力が低下するので、１．５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇまで低下した時点でＴＦＥで２．０

ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇまで再加圧し、１．５～２．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇの間で降圧昇圧を繰り返した。

重合開始よりＴＦＥが約１２０ｇ消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体３０８０ｇを得た。

得られた水性分散体中の固形分濃度は２０．１重量％であり、ポリマーの得量の増加により計算された重合体全体に対する結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）の比率、すなわち｛（後重合で得られたポリマー得量）－（仕込んだポリマー量）｝÷（後重合で得られたポリマー得量）×１００は１２．７重量％であった。

得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを洗浄、乾燥し、白色固体を得た。

ＤＳＣ分析により、非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）はＴｍ、Ｔｃをもたずガラス転移温度は２℃であり、結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）のＴｍおよびＴｃはそれぞれ３２３．４℃および２８０．９℃であった。この含フッ素多元セグメント化ポリマーのムーニー粘度ML_{1+10}（１４０℃）は１００であった。

合成例５（含フッ素多元セグメント化ポリマーの合成）

内容積３リットルのステンレス製オートクレーブに、合成例１で得られたディスパージョン６６５．５ｇと純水４１４ｇを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換したのち、系内の温度を８０℃に保った。４００ｒｐｍで撹拌を行ないながらテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）を内圧が６．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇとなるよう圧入した。

ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）１０ｍｇを水２ｍｌにとかした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始

した。

重合反応の進行にともなって圧力が低下するので、5.0kgf/cm²Gまで低下した時点でTFEで6.0kgf/cm²Gまで再加圧し、5.0～6.0kgf/cm²Gの間で降圧昇圧を繰り返した。

重合開始よりTFEが約120g消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体1183gを得た。

得られた水性分散体中の固形分濃度は20.7重量%であり、動的光散乱法で測定した粒子径は58.7nmであった。

ポリマーの得量の増加により計算された重合体全体に対する結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（B）の比率、すなわち、{（後重合で得られたポリマー得量）－（仕込んだポリマー量）}÷（後重合で得られたポリマー得量）×100は50.0重量%であった。

得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを洗浄、乾燥し、白色固体を得た。

DSC分析により、非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（A）はTm、Tcをもたず Tgは2℃であり、結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（B）のTmおよびTcはそれぞれ325.1℃および298.5℃であった。この含フッ素多元セグメント化ポリマーは溶融せずムーニー粘度（140℃）は測定できなかった。

合成例6（含フッ素多元セグメント化ポリマーの合成）

内容積3リットルのステンレス製オートクレーブに、合成例1で得られたディスパージョン687gと純水332.6gを仕込み、系内を窒素ガスで充分に置換した

のち、系内の温度を８０℃に保った。４００ｒｐｍで撹拌を行ないながらテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）を内圧が６．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇとなるよう圧入した。

ついで過硫酸アンモニウム（ＡＰＳ）１０ｍｇを水２ｍｌにとかした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。

重合反応の進行にともなって圧力が低下するので、５．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇまで低下した時点でＴＦＥで６．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇまで再加圧し、５．０～６．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}Ｇの間で降圧昇圧を繰り返した。

重合開始よりＴＦＥが約１８０ｇ消費された時点で供給を止め、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、半透明の水性分散体１２１７ｇを得た。

得られた水性分散体中の固形分濃度は１９．７重量％であり、動的光散乱法で測定した粒子径は７３．１ｎｍであった。

ポリマーの得量の増加により計算された重合体全体に対する結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）の比率、すなわち、｛（後重合で得られたポリマー得量）－（仕込んだポリマー量）｝÷（後重合で得られたポリマー得量）×１００は７５．０重量％であった。

得られた水性分散体を凍結凝析し、析出したポリマーを洗浄、乾燥し、白色固体を得た。

ＤＳＣ分析により、非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）はＴｍ、Ｔｃをもたず Ｔｇは２℃であり、結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）のＴｍおよびＴｃはそれぞれ３２５．５℃および３０７℃であった。

実施例１

合成例１で製造した含フッ素エラストマーからなる球晶微小化剤を表１に示す量で溶融加工可能な結晶性ＰＦＡ（ＰＰＶＥ含有量４．６重量％、平均球晶径３０μｍ、ＭＦＲ１．２ｇ／１０分）１００部に溶融混練して組成物を調製した。溶融混練は、東洋精機（株）製のローラーミキサーＲ－６０Ｈ型（ミキサー容量約６０ｃｃ）に各成分を投入し、３５０℃にて回転数１５ｒｐｍで１０分間溶融混練して行なった。

得られた溶融混練物について前記の方法でＴｍおよびＴｃ、さらに平均球晶径を調べた。結果を表１に示す。

比較例１

球晶微小化剤を配合しないほかは実施例１と同様にして溶融混練物を得、Ｔｍ、Ｔｃ、平均球晶径を調べた。結果を表１に示す。

比較例２

合成例１の球晶微小化剤に代えて低分子量ＰＴＦＥ（ダイキン工業（株）製のルブロンＬ５。Ｔｍ３２７．６℃、Ｔｃ３１０．９℃）をＰＦＡ１００部に対して１部配合したほかは実施例１と同様にして溶融混練物を得、Ｔｍ、Ｔｃ、平均球晶径を調べた。結果を表１に示す。

表　1

	実施例1			比較例1	比較例2
	1－1	1－2	1－3		
球晶微小化剤					
種類	合成例1	合成例1	合成例1	－	低分子量PTFE
配合量（部）	0.25	0.5	2	－	1
Tm（℃）	304.4	304.4	305.7	311.7	305.4
Tc（℃）	281.3	281.6	286.6	275.9	282.3
平均球晶径（μm）	14	10以下	10以下	30	20

実施例２

合成例２で得た含フッ素エラストマーを球晶微小化剤として表２に示す量（対ＰＦＡ１００部）配合したほかは実施例１と同様にして溶融混練物を得、Ｔｍ、Ｔｃ、平均球晶径を調べた。結果を表２に示す。

表　２

	実施例２		
	２－１	２－２	２－３
球晶微小化剤 種類	合成例２	合成例２	合成例２
配合量（部）	1	2	6.7
Ｔｍ（℃）	304.7	304.3	304.6
Ｔｃ（℃）	282.3	281.6	282.3
平均球晶径（μｍ）	20	１０以下	１０以下

実施例３

合成例３で得た含フッ素多元セグメント化ポリマーを球晶微小化剤として表３に示す量（対ＰＦＡ１００部）配合したほかは実施例１と同様にして溶融混練物を得、Ｔｍ、Ｔｃ、平均球晶径を調べた。結果を表３に示す。

表　3

	実施例3	
	3－1	3－2
球晶微小化剤 種類	合成例3	合成例3
配合量（部）	1.3	6.7
Tm（℃）	304.4	304.4
Tc（℃）	281.3	281.6
平均球晶径（μm）	10	10以下

実施例4

合成例4で得た含フッ素多元セグメントポリマーを球晶微小化剤として表4に示す量（対PFA100部）配合したほかは実施例1と同様にして溶融混練物を得、Tm、Tc、平均球晶径を調べた。結果を表4に示す。

表　4

	実施例4		
	4－1	4－2	4－3
球晶微小化剤 種類	合成例4	合成例4	合成例4
配合量（部）	2.3	7.7	38.5
Tm（℃）	304.3	304.3	305.4
Tc（℃）	281.6	281.6	283.0
平均球晶径（μm）	20	10以下	10以下

実施例5

合成例5で得た含フッ素多元セグメントポリマーを球晶微小化剤として表5に示す量（対ＰＦＡ１００部）配合したほかは実施例1と同様にして溶融混練物を得、Ｔｍ、Ｔｃ、平均球晶径を調べた。結果を表5に示す。

表　5

	実施例5		
	5－1	5－2	5－3
球晶微小化剤 種類	合成例5	合成例5	合成例5
配合量（部）	0.5	2	10
Tm（℃）	305.7	304.7	304.3
Tc（℃）	286.6	282.3	281.6
平均球晶径（μm）	20	10以下	10以下

実施例6

合成例6で得た含フッ素多元セグメントポリマーを球晶微小化剤として表6に示す量（対ＰＦＡ１００部）配合したほかは実施例1と同様にして溶融混練物を得、Ｔｍ、Ｔｃ、平均球晶径を調べた。結果を表6に示す。

表　6

	実施例6	
	6－1	6－2
球晶微小化剤 種類	合成例6	合成例6
配合量（部）	1.3	6.7
Tm（℃）	304.7	306.4
Tc（℃）	282.7	285.5
平均球晶径（μm）	10	10

以上の実施例1～6と比較例1～2の結果に示すとおり、本発明の非晶質含フッ素ポリマーを主体とする球晶微小化剤を配合するときは、比較的少量で球晶を微小化でき、しかも無色透明な成形物を与えることができる。一方、結晶性の低分子量PTFEを用いるとき（比較例2）は球晶の微小化効果がある程度得られて透視性は改善されるが、全体に白っぽいものであった。

実施例7

実施例1で使用したPFA（MFR1.4g／10分）100部に合成例5で製造した含フッ素多元セグメント化ポリマーからなる球晶微小化剤1部を配合し、スクリュー押出機（池貝（株）製のPCM46）により360℃にて溶融押出しして樹脂組成物を得た。この押出物の平均球晶径は10μm以下であり、MFRは1.5g／10分であった。なお、PFA単独の場合の平均球晶径は30μmであった。

この樹脂組成物を用いつぎの条件で外径１０．０ｍｍ、肉厚１．０ｍｍのチューブを押出成形した。

押出成形機：田辺プラスチックス機械（株）製

シリンダー内径：３０ｍｍ

ダイ内径：２０ｍｍ

マンドレル外径：１３ｍｍ

設定温度：シリンダー後部３３０℃

シリンダー中部３６５℃

シリンダー前部３８０℃

アダプター３８０℃

ダイ３９０℃

スクリュー回転数：１０ｒｐｍ

サイジングダイ内径：１０．０ｍｍ

引取り速度：０．４～０．５ｍ／分

得られたチューブから約５ｍｍ角の試料を切り取り、走査型電子顕微鏡でチューブの内表面の平均球晶径を、接触式表面粗さ測定機で表面粗度を測定した。結果を表７に示す。

比較例３

球晶微小化剤を配合しないほかは実施例７と同様に成形したチューブ内表面の平均球晶径および表面粗度を調べた。結果を表７に示す。

実施例８

５０リットルの容器にイオン交換水２０リットル、実施例１で用いた結晶性ＰＦＡ５ｋｇおよび合成例５で製造した含フッ素多元セグメント化ポリマーの水性分散液（ポリマー含有量２５０ｇ）を入れ、撹拌下に硝酸を加えて凝集し、洗浄後、１５０℃で１２時間乾燥した。得

られた乾燥粉末に前記結晶性ＰＦＡを加えて、ＰＦＡ１００部に対し含フッ素多元セグメント化ポリマー１部となるように調整し、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。

この組成物を実施例７と同様に押出成形してチューブを作製し、実施例７と同様にしてチューブ内表面の平均球晶径および表面粗度を調べた。結果を表７に示す。

実施例９

合成例２の含フッ素エラストマーを用いたほかは実施例８と同様にして湿式混合法により樹脂組成物を調製し、さらにチューブを押出成形した。得られたチューブの内表面の平均球晶径および表面粗度を調べた。結果を表７に示す。

表　７

	チューブ内面の平均球晶径 μm	表面粗度	
		チューブ内面の算術平均粗さ（Ra） μm	チューブ内面の最大高さ（Ry） μm
実施例７	2.4	0.015	0.067
実施例８	3.8	0.014	0.063
実施例９	1.6	0.020	0.110
比較例３	9.3	0.140	0.779

実施例１０

専用トレイに入れた合成例１で得た含フッ素エラストマーを箱型反応オーブンに入れて密閉し、窒素ガスで充分に置換したのちフッ素ガスと窒素ガスの混合ガス（フッ素ガス濃度２０重量％）を０．６リットル／分の流速

で５時間通した。オーブン内は大気圧とし、２３０℃に保った。

反応終了後、加熱を中止するとともに窒素ガスに切替え、約２時間にわたってフッ素ガスを充分に除いた。

得られたフッ素ガス処理物について示差熱分析による熱重量減少を測定したところ、フッ素ガス処理前では重量が１％減少する温度が３３４℃であったのに対し、フッ素ガス処理後は４３１℃と熱的に安定となった。

また、元素分析によるフッ素ガス処理後のヨウ素含量は、検出限界以下であった。

実施例１１

合成例４で得た含フッ素多元セグメント化ポリマーを用いた以外は実施例１０と同様の手順でフッ素ガス処理を行ない、熱重量分析を行なった。

フッ素ガス処理前では重量が１％減少する温度が３３４℃であったのに対し、処理後では３８７℃と熱的に安定となった。

また元素分析によるフッ素ガス処理後のヨウ素含量は、検出限界以下であった。

産業上の利用可能性

本発明の球晶微小化剤は微細な球晶を形成するため、これから得られる容器やチューブなどの溶融押出成形品中の球晶は従来のＰＦＡから得られる成形品に比べ極めて微小な球晶となる。この成形品は表面平滑性および透明性に優れているので、表面に汚染物質が残留することがなく、また成形品を通して観察される像の解像度に優れているという特性を有する。

添加剤として使用される球晶微小化剤はＰＦＡと同等の耐熱性や耐薬品性を有し、溶出物による半導体製造工程の汚染などの問題も生じない。さらに、本発明の組成物は、従来のＰＦＡと同等の溶融成形性や機械的特性を有するため、従来のＰＦＡと全く同様に押出成形、射出成形、圧縮成形などの溶融成形に使用することができる。

請求の範囲

1. 非晶質含フッ素ポリマーからなる溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂用の球晶微小化剤。
2. 前記非晶質含フッ素ポリマーのガラス転移温度が25℃以下である請求の範囲第1項記載の球晶微小化剤。
3. 前記非晶質含フッ素ポリマーが、非晶質のテトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体である請求の範囲第2項記載の球晶微小化剤。
4. 非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（A）およびテトラフルオロエチレン繰返し単位80～100モル%と式（I）：

$$CF_2=CF-R_f^1 \qquad (I)$$

[式中、R_f^1はCF_3またはOR_f^2（R_f^2は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基）である]で示される繰返し単位0～20モル%からなる結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（B）とからなる含フッ素多元セグメント化ポリマーを含む結晶性含フッ素樹脂用の球晶微小化剤。
5. 前記結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（B）がテトラフルオロエチレン繰返し単位のみからなる請求の範囲第4項記載の球晶微小化剤。
6. 前記結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（B）が、テトラフルオロエチレン繰返し単位とパーフルオロ(アルキルビニルエーテル）繰返し単位とからなり、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）繰返し単位を4モル%以下含む結晶性のセグメントである請求の範囲

第４項記載の球晶微小化剤。

7. フッ素化処理されてなる請求の範囲第１項～第６項のいずれかに記載の球晶微小化剤。

8. 溶融加工可能な結晶性含フッ素樹脂と請求の範囲第１項～第７項のいずれかに記載の球晶微小化剤とからなる結晶性含フッ素樹脂組成物。

9. 結晶性含フッ素樹脂１００重量部に対し球晶微小化剤を０．１～５０重量部含んでなる請求の範囲第８項記載の結晶性含フッ素樹脂組成物。

10. 前記結晶性含フッ素樹脂が、結晶性テトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体である請求の範囲第８項または第９項記載の結晶性含フッ素樹脂組成物。

11. 前記結晶性のテトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体が、テトラフルオロエチレン繰返し単位９０～９９重量％とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）繰返し単位１０～１重量％からなる結晶性共重合体である請求の範囲第１０項記載の結晶性含フッ素樹脂組成物。

12. 前記結晶性含フッ素樹脂が結晶性のテトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体であり、前記球晶微小化剤が非晶質含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ａ）およびテトラフルオロエチレン繰返し単位のみからなる結晶性含フッ素ポリマー鎖セグメント（Ｂ）からなる含フッ素多元セグメント化ポリマーである請求の範囲第８項～第１１項のいずれかに記載の結晶性含フッ素樹脂組成物。

13. 前記結晶性含フッ素樹脂が結晶性のテトラフルオロ

エチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体であり、前記球晶微小化剤が非晶質のテトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体である請求の範囲第８項～第１１項のいずれかに記載の結晶性含フッ素樹脂組成物。

14. 請求の範囲第８項～第１３項のいずれかに記載の結晶性含フッ素樹脂組成物を溶融成形して得られる成形品。

15. 球晶の平均径が５μｍ以下である請求の範囲第１４項記載の成形品。

16. 請求の範囲第８項～第１３項のいずれかに記載の結晶性含フッ素樹脂組成物を溶融成形して得られるチューブ。

17. 請求の範囲第８項～第１３項のいずれかに記載の結晶性含フッ素樹脂組成物を溶融成形して得られる容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C08L27/12, C08L53/00

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)
Int.Cl[6] C08L27/12, C08L53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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	JP, 2-036251, A (Kolbenschmidt AG.), 6 February, 1990 (06. 02. 90), Claims & EP, 340838, A2 & US, 5024881, A	8, 9
A	JP, 7-237257, A (Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), 12 September, 1995 (12. 09. 95), Claims ; column 2, line 39 to column 3, line 23 ; Tables 2 to 4 (Family: none)	1-10
A	JP, 9-316266, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 9 December, 1997 (09. 12. 97), Claims ; column 2, line 36 to column 3, line 9 (Family: none)	1-10
A	JP, 8-041267, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13. 02. 96), Claims ; column 5, lines 11 to 27 (Family: none)	1-10

[x] 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 document 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
9 August, 1999 (09. 08. 99)	17 August, 1999 (17. 08. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02750

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-073689, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 March, 1996 (19. 03. 96), Claims ; column 6, lines 6 to 24 ; Table 1 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９９／０２７５０

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl[6]C08L 27/12, C08L 53/00

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[6]C08L 27/12, C08L 53/00

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

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	関連する請求の範囲の番号
X	JP,2-036251,A(コルベンシュミット・アクチェンゲゼルシャフト)6.2月1990(06.02.90),特許請求の範囲、&EP,340838,A2&US,5024881,A	８，９
A	JP,7-237257,A(三井・デュポンフロロケミカル株式会社)12.9月1995(12.09.95),特許請求の範囲、第２欄３９目～第３欄２３行目、表２～４（ファミリー無し）	１～１０
A	JP,9-316266,A(旭硝子株式会社)9.12月1997(09.12.97),特許請求の範囲、第２欄３６目～第３欄９行目、	１～１０

☒ 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 ０９．０８．９９	国際調査報告の発送日　17.08.99
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） 佐藤　健史　印　４Ｊ　９８４３ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　3495

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第2ページ）（１９９８年7月）

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	関連する請求の範囲の番号
	（ファミリー無し）	
Ａ	JP,8-041267,A(旭硝子株式会社)13.2月1996(13.02.96),特許請求の範囲、第５欄１１目～２７行目、（ファミリー無し）	１～１０
Ａ	JP,8-073689,A(旭硝子株式会社)19.3月1996(19.03.96),特許請求の範囲、第６欄６目～２４行目、表１（ファミリー無し）	１～１０