

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7660535号
(P7660535)

(45)発行日 令和7年4月11日(2025.4.11)

(24)登録日 令和7年4月3日(2025.4.3)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 F 214/26 (2006.01) C 0 8 F 214/26
H 0 1 B 7/02 (2006.01) H 0 1 B 7/02 Z

請求項の数 6 (全26頁)

(21)出願番号	特願2022-29721(P2022-29721)	(73)特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス
(22)出願日	令和4年2月28日(2022.2.28)	(74)代理人	110000486 弁理士法人とこしえ特許事務所
(65)公開番号	特開2022-132231(P2022-132231 A)	(72)発明者	井坂 忠晴 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 ダイキン工業株式 会社内
(43)公開日	令和4年9月7日(2022.9.7)	(72)発明者	善家 佑美 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 ダイキン工業株式 会社内
審査請求日	令和4年2月28日(2022.2.28)	(72)発明者	山本 有香里
審判番号	不服2023-6645(P2023-6645/J1)		
審判請求日	令和5年4月21日(2023.4.21)		
(31)優先権主張番号	特願2021-31109(P2021-31109)		
(32)優先日	令和3年2月26日(2021.2.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素共重合体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびパーフルオロ(エチルビニルエーテル)単位を含有する含フッ素共重合体であって、

ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、9.5~11.6質量%であり、

パーフルオロ(エチルビニルエーテル)単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.2~2.9質量%であり、

テトラフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、85.5~89.3質量%であり、

372におけるメルトフローレートが、23.0~27.0g/10分であり、
-CF₂H、カルボニル基含有末端基、-CF=CF₂および-CH₂OHの合計数が、主鎖炭素数10⁶個あたり、40個以下である
含フッ素共重合体。

【請求項2】

ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、10.1~11.5質量%である請求項1に記載の含フッ素共重合体。

【請求項3】

パーフルオロ(エチルビニルエーテル)単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.3~2.1質量%である請求項1または2に記載の含フッ素共重合体。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の含フッ素共重合体を含有する射出成形体。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の含フッ素共重合体を含有する被覆層を備える被覆電線。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の含フッ素共重合体を含有する成形体であって、前記成形体が、熱プレス加工用シート、保護フィルム、離型フィルム、チューブ、フィルムまたは電線被覆である成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本開示は、含フッ素共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、約 2.8 ~ 5.3 の HFPI に一致する量でテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンを含む部分的結晶性コポリマーであって、添加されるアルカリ金属塩の不在下で重合および単離され、約 30 ± 3 g / 10 分の範囲内の熔融流量を有し、および約 50 以下の不安定末端基を有することを特徴とするコポリマーが記載されている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0003】

【文献】特表 2006 - 528274

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示では、押出成形性に優れる含フッ素共重合体であって、金型追従性に優れる成形体を得られ、さらには、65 耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性、空気低透過性、耐クリープ性、140 耐引張クリープ特性に優れており、薬液にフッ素イオンを溶出させにくい成形体を得ることができる含フッ素共重合体を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示によれば、テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびパーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位を含有する含フッ素共重合体であって、ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、9.5 ~ 11.6 質量%であり、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.2 ~ 2.9 質量%であり、372 におけるメルトフローレートが $19.0 \sim 28.0$ g / 10 分であり、 $-CF_2H$ 、カルボニル基含有末端基、 $-CF=CF_2$ および $-CH_2OH$ の合計数が、主鎖炭素数 10^6 個あたり、90 個以下である含フッ素共重合体が提供される。

40

【0006】

ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、10.1 ~ 11.5 質量%であることが好ましい。

パーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.3 ~ 2.1 質量%であることが好ましい。

372 におけるメルトフローレートが、 $20.0 \sim 27.0$ g / 10 分であることが好ましい。

【0007】

また、本開示によれば、上記の含フッ素共重合体を含有する射出成形体を提供される。

50

【 0 0 0 8 】

また、本開示によれば、上記の含フッ素共重合体を含有する被覆層を備える被覆電線が提供される。

【 0 0 0 9 】

また、本開示によれば、上記の含フッ素共重合体を含有する成形体であって、前記成形体が、熱プレス加工用シート、保護フィルム、離型フィルム、チューブ、フィルムまたは電線被覆である成形体を提供される。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本開示によれば、押出成形性に優れる含フッ素共重合体であって、金型追従性に優れる成形体を得られ、さらには、65 耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性、空気低透過性、耐クリープ性、140 耐引張クリープ特性に優れており、薬液にフッ素イオンを溶出させにくい成形体を得ることができる含フッ素共重合体を提供することができる。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 1 】

以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 1 2 】

本開示の含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン (T F E) 単位、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 単位およびパーフルオロ (エチルビニルエーテル) (P E V E) 単位を含有する。

20

【 0 0 1 3 】

熱プレス成形においては、加工用樹脂シートを加熱して軟化させ、金型で両面からシートに圧力をかけ、所望の形状を有する成形体を得る。したがって、熱プレス成形に用いる加工用シートには、軟化時に変形しやすく、金型の形状に追従することができる特性が求められる。同時に、得られる成形体には、圧縮または引張により容易に変形しにくく、摩耗しにくいこと、オゾンや薬液と接した場合でもクラックが生じないことが求められる。さらに、加工用樹脂シート自体を容易に製造できる材料を選択することが好ましい。

【 0 0 1 4 】

30

T F E 単位、H F P 単位および P E V E 単位を含有する含フッ素共重合体の H F P 単位および P E V E 単位の含有量、メルトフローレートならびに官能基数を適切に調整することによって、含フッ素共重合体位の押出圧力が低下すると同時に、含フッ素共重合体の高温での荷重たわみ率が驚くほど上昇し、押出成形性および金型追従性が高度にバランスされた含フッ素共重合体が見出された。さらには、このような含フッ素共重合体から得られる成形体は、65 耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性、空気低透過性、耐クリープ性、140 耐引張クリープ特性に優れている。したがって、このような含フッ素共重合体から得られる成形体は、繰り返し使用しても摩耗しにくく、また、圧力によって潰れにくいことから、離型フィルムとしても好適に利用できる。また、このような含フッ素共重合体から得られる成形体は、摩耗しにくく潰れにくい上、オゾン水や過酸化水素水に対して優れた耐久性を有しており、ガスバリア性にも優れていることから、保護フィルムとしても好適に利用できる。

40

【 0 0 1 5 】

本開示の含フッ素共重合体は溶融加工性のフッ素樹脂である。溶融加工性とは、押出機および射出成形機などの従来の加工機器を用いて、ポリマーを溶融して加工することが可能であることを意味する。

【 0 0 1 6 】

含フッ素共重合体の H F P 単位の含有量は、全単量体単位に対して、9.5 ~ 11.6 質量%であり、好ましくは9.6 質量%以上であり、より好ましくは9.7 質量%以上であり、さらに好ましくは9.8 質量%以上であり、尚さらに好ましくは9.9 質量%以上

50

であり、特に好ましくは10.0質量%以上であり、最も好ましくは10.1質量%以上であり、好ましくは11.5質量%以下であり、より好ましくは11.2質量%以下であり、さらに好ましくは11.1質量%以下であり、特に好ましくは11.0質量%以下であり、最も好ましくは10.9質量%以下である。HFP単位の含有量が少なすぎると、金型追従性に優れる成形体を得ることができず、また、65耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性に優れる成形体を得ることができない。HFP単位の含有量が多すぎると、金型追従性に優れる成形体を得ることができない。

【0017】

含フッ素共重合体のPEVE単位の含有量は、全単量体単位に対して、1.2~2.9質量%であり、好ましくは1.3質量%以上であり、好ましくは2.7質量%以下であり、より好ましくは2.6質量%以下であり、さらに好ましくは2.5質量%以下であり、尚さらに好ましくは2.4質量%以下であり、殊さらに好ましくは2.3質量%以下であり、特に好ましくは2.2質量%以下であり、最も好ましくは2.1質量%以下である。PEVE単位の含有量が上記範囲内にあることにより、金型追従性に優れる成形体を得られ、さらには、65耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性、空気低透過性、耐クリープ性、140耐引張クリープ特性に優れる成形体を得ることができる。PEVE単位の含有量が少なすぎると、金型追従性に優れる成形体を得ることができず、また、65耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性に優れる成形体を得ることができない。

【0018】

含フッ素共重合体のTFE単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは85.5質量%以上であり、より好ましくは85.7質量%以上であり、さらに好ましくは86.0質量%以上であり、尚さらに好ましくは86.2質量%以上であり、特に好ましくは86.4質量%以上であり、好ましくは89.3質量%以下であり、より好ましくは89.0質量%以下であり、さらに好ましくは88.9質量%以下であり、尚さらに好ましくは88.8質量%以下であり、特に好ましくは88.7質量%以下であり、最も好ましくは88.6質量%以下である。また、HFP単位、PEVE単位、TFE単位およびその他の単量体単位の含有量の合計が100質量%となるように、TFE単位の含有量を選択してもよい。

【0019】

本開示の含フッ素共重合体は、上記の3つの単量体単位を含有するものであれば、上記の3つの単量体単位のみを含有する共重合体であっても、上記の3つの単量体単位およびその他の単量体単位を含有する共重合体であってもよい。

【0020】

その他の単量体としては、TFE、HFPおよびPEVEと共重合可能な単量体であれば特に限定されず、フルオロモノマーであっても、フッ素非含有モノマーであってもよい。

【0021】

フルオロモノマーとしては、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン、 $CH_2=CZ^1(CF_2)_nZ^2$ (式中、 Z^1 はHまたはF、 Z^2 はH、FまたはCl、 n は1~10の整数である) で表される単量体、 $CF_2=CF-ORf^1$ (式中、 Rf^1 は炭素数1~8のパーフルオロアルキル基) で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル) [PAVE] (ただし、PEVEを除く)、 $CF_2=CF-O-CH_2-Rf^2$ (式中、 Rf^2 は、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基) で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール [PDD]、および、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン [PMD] からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0022】

$CH_2=CZ^1(CF_2)_nZ^2$ で表される単量体としては、 $CH_2=CF_2CF_3$ 、 $CH_2=CH-C_4F_9$ 、 $CH_2=CH-C_6F_{13}$ 、 $CH_2=CF-C_3F_6H$ などが挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0023】

$CF_2 = CF - ORf^1$ で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）としては、 $CF_2 = CF - OCF_3$ 、 $CF_2 = CF - OCF_2CF_2CF_3$ などが挙げられる。

【0024】

フッ素非含有モノマーとしては、TFE、HFPおよびPEVEと共重合可能な炭化水素系モノマーなどが挙げられる。炭化水素系モノマーとしては、たとえば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、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、安息香酸ビニル、パラ-t-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステル等のアルキルアリルエステル類等が挙げられる。

【0025】

フッ素非含有モノマーとしては、また、TFE、HFPおよびPEVEと共重合可能な官能基含有炭化水素系モノマーであってもよい。官能基含有炭化水素系モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；グリシジルビニルエーテル、グリシジリアルルエーテル等のグリシジル基を有するフッ素非含有モノマー；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等のアミノ基を有するフッ素非含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミド等のアミド基を有するフッ素非含有モノマー；臭素含有オレフィン、ヨウ素含有オレフィン、臭素含有ビニルエーテル、ヨウ素含有ビニルエーテル；ニトリル基を有するフッ素非含有モノマー等が挙げられる。

【0026】

本開示の含フッ素共重合体におけるその他の単量体単位の含有量としては、全単量体単位に対して、好ましくは0～3.8質量%であり、より好ましくは1.1質量%以下であり、さらに好ましくは0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.1質量%以下である。

【0027】

含フッ素共重合体のメルトフローレート（MFR）は、19.0～28.0g/10分であり、好ましくは20.0g/10分以上であり、より好ましくは23.0g/10分以上であり、さらに好ましくは24.0g/10分以上であり、特に好ましくは25.0g/10分以上であり、好ましくは27.9g/10分以下であり、より好ましくは27.5g/10分以下であり、さらに好ましくは27.0g/10分以下である。MFRが低すぎると、押出成形性に優れる含フッ素共重合体を得ることができず、空気低透過性に優れる成形体を得ることができない。MFRが高すぎると、金型追従性に優れる成形体を得ることができず、また、65 耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性に優れる成形体を得ることができない。

【0028】

本開示において、メルトフローレートは、ASTM D-1238に準拠して、メルト

10

20

30

40

50

インデクサー G - 0 1 (東洋精機製作所製) を用い、 3 7 2 、 5 k g 荷重下で、内径 2 mm、長さ 8 mm のダイから 1 0 分間あたりに流出するポリマーの質量 (g / 1 0 分) として得られる値である。

【 0 0 2 9 】

M F R は、単量体を重合する際に用いる重合開始剤の種類および量、連鎖移動剤の種類および量などを調整することによって、調整することができる。

【 0 0 3 0 】

含フッ素共重合体の主鎖炭素数 10^6 個当たりの $-CF_2H$ 、カルボニル基含有末端基、 $-CF=CF_2$ および $-CH_2OH$ の合計数は、90 個以下である。これらの官能基の合計数は、好ましくなる順に、80 個以下、70 個以下、60 個以下、50 個以下、40 個以下、30 個以下、25 個以下、21 個未満である。これらの官能基の合計数が上記範囲内にあることにより、過酸化水素水などの薬液にフッ素イオンを溶出させにくい成形体を得ることができる。

10

【 0 0 3 1 】

カルボニル基含有末端基は、たとえば、 $-COF$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (R はアルキル基)、 $-CONH_2$ 、および、 $-O(C=O)O-R$ (R はアルキル基) である。 $-COOR$ および $-O(C=O)O-R$ が有するアルキル基 (R) の種類は、含フッ素共重合体を製造する際に用いた重合開始剤、連鎖移動剤などにより決まり、たとえば、 $-CH_3$ などの炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。

【 0 0 3 2 】

上記官能基の種類と同定および官能基数の測定には、赤外分光分析法を用いることができる。

20

【 0 0 3 3 】

官能基数については、具体的には、以下の方法で測定する。まず、上記含フッ素共重合体をコールドプレスにより成形して、厚さ 0 . 2 5 ~ 0 . 3 0 mm のフィルムを作製する。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析により分析して、上記含フッ素共重合体の赤外吸収スペクトルを得、完全にフッ素化されて官能基が存在しないベーススペクトルとの差スペクトルを得る。この差スペクトルに現れる特定の官能基の吸収ピークから、下記式 (A) に従って、上記含フッ素共重合体における炭素原子 1×10^6 個あたりの官能基数 N を算出する。

30

【 0 0 3 4 】

$$N = I \times K / t \quad (A)$$

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

【 0 0 3 5 】

参考までに、いくつかの官能基について、吸収周波数、モル吸光係数および補正係数を表 1 に示す。また、モル吸光係数は低分子モデル化合物の F T - I R 測定データから決定したものである。

40

【表 1】

表1

官能基	吸収周波数 (cm^{-1})	モル吸光係数 ($\text{l}/\text{cm}/\text{mol}$)	補正係数	モデル化合物
-COF	1883	600	388	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$
-COOH free	1815	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
-COOH bonded	1779	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
-COOCH ₃	1795	680	342	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_3$
-CONH ₂	3436	506	460	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$
-CH ₂ OH ₂ , -OH	3648	104	2236	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$
-CF ₂ H	3020	8.8	26485	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
-CF=CF ₂	1795	635	366	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

10

【0036】

-CH₂CF₂H、-CH₂COF、-CH₂COOH、-CH₂COOCH₃、-CH₂CONH₂の吸収周波数は、それぞれ表中に示す、-CF₂H、-COF、-COOH freeと-COOH bonded、-COOCH₃、-CONH₂の吸収周波数から数十カイザー(cm^{-1})低くなる。

20

【0037】

たとえば、-COFの官能基数とは、-CF₂COFに起因する吸収周波数1883 cm^{-1} の吸収ピークから求めた官能基数と、-CH₂COFに起因する吸収周波数1840 cm^{-1} の吸収ピークから求めた官能基数との合計である。

【0038】

また、-CF₂H基の数は、核磁気共鳴装置を用い、測定温度を(ポリマーの融点+20)として¹⁹F-NMR測定を行い、-CF₂H基のピーク積分値からも求めることができる。

【0039】

-CF₂H基などの官能基は、含フッ素共重合体の主鎖末端または側鎖末端に存在する官能基、および、主鎖中または側鎖中に存在する官能基である。これらの官能基は、たとえば、含フッ素共重合体を製造する際に用いた連鎖移動剤や重合開始剤によって、含フッ素共重合体に導入される。たとえば、連鎖移動剤としてアルコールを使用する、あるいは重合開始剤として-CH₂OHの構造を有する過酸化物を使用した場合、含フッ素共重合体の主鎖末端に-CH₂OHが導入される。また、官能基を有する単量体を重合することによって、上記官能基が含フッ素共重合体の側鎖末端に導入される。

30

【0040】

このような官能基を有する含フッ素共重合体に対して、湿潤熱処理、フッ素化処理などの処理をすることによって、上記範囲内の官能基数を有する含フッ素共重合体を得ることができる。本開示の含フッ素共重合体は、湿潤熱処理またはフッ素化処理されたものであることが好ましく、フッ素化処理されたものであることがより好ましい。本開示の含フッ素共重合体は、-CF₃末端基を有することも好ましい。

40

【0041】

含フッ素共重合体の融点は、好ましくは220~290 であり、より好ましくは240~280 である。融点が上記範囲内にあることにより、金型追従性に一層優れており、65 耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性、空気低透過性、耐クリープ性、140 耐引張クリープ特性に一層優れる成形体を得ることができる。

【0042】

本開示において、融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定できる。

50

【 0 0 4 3 】

含フッ素共重合体の空気透過係数は、好ましくは $370 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下である。本開示の含フッ素共重合体は、HFP単位およびPEVE単位の含有量、メルトフローレート(MFR)ならびに官能基数が適切に調整されていることから、優れた空気低透過性を有している。

【 0 0 4 4 】

本開示において、空気透過係数は、試験温度 70 、試験湿度 $0\% \text{ RH}$ の条件で、測定できる。空気透過係数の具体的な測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。

【 0 0 4 5 】

本開示の含フッ素共重合体は、過酸化水素水への浸漬試験において検出される溶出フッ素イオン量が、質量基準で、好ましくは 4.0 ppm 以下であり、より好ましくは 3.0 ppm 以下であり、より好ましくは 2.8 ppm 以下である。本開示の含フッ素共重合体は、過酸化水素水へのフッ素イオン溶出量が少ないことから、過酸化水素水に対する耐久性に優れるといえる。

10

【 0 0 4 6 】

本開示において、過酸化水素水への浸漬試験は、含フッ素共重合体を用いて、成形体 ($15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$) 10枚に相当する重量を有する試験片を作製し、試験片と 15 g の 3 質量% 過酸化水素水溶液とを入れたポリプロピレン製ボトルを、 95 の恒温槽に入れて、 20 時間放置することにより、行うことができる。

【 0 0 4 7 】

本開示の含フッ素共重合体は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などのいずれの重合方法によっても製造することができる。これらの重合方法において、温度、圧力等の各条件、重合開始剤、連鎖移動剤、溶媒やその他の添加剤は、所望の含フッ素共重合体の組成や量に応じて適宜設定することができる。

20

【 0 0 4 8 】

重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤または水溶性ラジカル開始剤を使用できる。

【 0 0 4 9 】

油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえば、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類；

30

t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類；

ジt-ブチルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類；

ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキシド類；

などが代表的なものとしてあげられる。

【 0 0 5 0 】

ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキシド類としては、 $[(\text{RfCOO})_2]$ (Rfは、パーフルオロアルキル基、 -H - ハイドロパーフルオロアルキル基またはフルオロクロロアルキル基) で表されるジアシルパーオキシドが挙げられる。

40

【 0 0 5 1 】

ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキシド類としては、たとえば、ジ(-H - ハイドロ - ドデカフルオロヘキサノイル)パーオキシド、ジ(-H - ハイドロ - テトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキシド、ジ(-H - ハイドロ - ヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキシド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキシド、ジ(パーフルオロパレリル)パーオキシド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキシド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキシド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキシド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキシド、ジ(-Cl - クロロ - ヘキサフルオロブチリル)パーオキシド、ジ(-Cl - クロロ - デカフルオロヘキサノイル)パ

50

- オキサイド、ジ(- クロロ - テトラデカフルオロオクタノイル) パーオキサイド、
 - ハイドロドデカフルオロヘプタノイル - - ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル
 - パーオキサイド、 - クロロ - ヘキサフルオロブチル - - クロロ - デカフルオロヘ
 キサノイル - パーオキサイド、 - ハイドロドデカフルオロヘプタノイル - パーフルオロ
 ブチル - パーオキサイド、ジ(ジクロロペンタフルオロブタノイル)パーオキサイド、
 ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(テトラクロロウンデ
 カフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ペンタクロロテトラデカフルオロデカノ
 イル)パーオキサイド、ジ(ウンデカクロロトリアコンタフルオロドコサノイル)パーオ
 キサイドなどが挙げられる。

【0052】

水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、
 過硫酸、過ホウ素酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、
 ナトリウム塩、t - ブチルパーマレエート、t - ブチルヒドロパーオキサイドなどがあ
 げられる。亜硫酸塩類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対
 して0.1 ~ 20倍であってよい。

【0053】

重合開始剤として、油溶性ラジカル重合開始剤を用いると、-COFおよび-COOH
 の生成を回避でき、含フッ素共重合体の-COFおよび-COOHの合計数を容易に上述
 した範囲に調整できることから好ましい。また、油溶性ラジカル重合開始剤を用いると、
 -CF₂H、カルボニル基含有末端基、-CF=CF₂および-CH₂OHの合計数を上述
 した範囲に調整することも容易になる傾向がある。特に、油溶性ラジカル重合開始剤を用
 いた懸濁重合により、含フッ素共重合体を製造することが好適である。油溶性ラジカル重
 合開始剤としては、ジアルキルパーオキシカーボネート類およびジ[フルオロ(またはフル
 オロクロロ)アシル]パーオキサイド類からなる群より選択される少なくとも1種が好
 ましく、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカ
 ーボネートおよびジ(- ハイドロ - ドデカフルオロヘプタノイル) パーオキサイドから
 なる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。

【0054】

連鎖移動剤としては、たとえば、エタン、イソペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサ
 ン等の炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族類；アセトン等のケトン類；酢酸エチ
 ル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；メタノール、エタノール、2, 2, 2 - トリフルオ
 ロエタノール等のアルコール類；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、
 クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素；3 - フルオロベンゾ
 トリフルオリド等が挙げられる。添加量は用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより
 変わりうるが、通常、溶媒100質量部に対して0.01 ~ 20質量部の範囲で使用され
 る。

【0055】

たとえば、重合開始剤として、ジアルキルパーオキシカーボネート類、ジ[フルオロ(ま
 たはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類などを用いる場合、得られる含フッ素
 共重合体の分子量が高くなりすぎ、所望のメルトフローレートに調整することが容易でな
 い場合があるが、連鎖移動剤を用いて、分子量を調整することができる。特に、アルコ
 ール類などの連鎖移動剤および油溶性ラジカル重合開始剤を用いた懸濁重合により、含フ
 ッ素共重合体を製造することが好適である。

【0056】

溶媒としては、水、水とアルコールとの混合溶媒等が挙げられる。また、本開示の含フ
 ッ素共重合体の重合に用いるモノマーを、溶媒として用いることもできる。

【0057】

懸濁重合では、水に加えて、フッ素系溶媒を使用してもよい。フッ素系溶媒としては、
 CH₃CClF₂、CH₃CCl₂F、CF₃CF₂CCl₂H、CF₂CClCF₂CFH
 CCl等のハイドロクロロフルオロアルカン類；CF₂CClCFC₂CF₂CF₃、CF₃C

10

20

30

40

50

$\text{FC}_1\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等のクロロフルオロアルカン類；パーフルオロシクロブタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等のパーフルオロアルカン類等が挙げられ、なかでも、パーフルオロアルカン類が好ましい。フッ素系溶媒の使用量は、懸濁性および経済性の面から、溶媒100質量部に対して、10～100質量部が好ましい。

【0058】

重合温度としては特に限定されず、0～100であってよい。また、重合開始剤として、ジアルキルパーオキシカーボネート類、ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類などを用いる場合など、重合開始剤の分解速度が速すぎる場合には、重合温度を0～35の範囲とするなど、比較的低温の重合温度を採用することが好ましい。

10

【0059】

重合圧力は、用いる溶媒の種類、溶媒の量、蒸気圧、重合温度などの他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常、0～9.8MPaGであってよい。重合圧力は、好ましくは0.1～5MPaG、より好ましくは0.5～2MPaG、さらに好ましくは0.5～1.5MPaGである。また、重合圧力を1.5MPaG以上とすると、生産効率を向上させることができる。

【0060】

重合における添加剤としては、たとえば、懸濁安定剤が挙げられる。懸濁安定剤としては、従来公知のものであれば特に限定されず、メチルセルロース、ポリビニルアルコール等を使用することができる。懸濁安定剤を用いると、重合反応により生成する懸濁粒子が水性媒体に安定に分散するので、グラスライニングなどの付着防止処理を施していないSUS製の反応槽を使用しても、反応槽に懸濁粒子が付着しにくい。したがって、高压に耐える反応槽を使用することができるので、高压下での重合が可能となり、生産効率を向上させることができる。これに対し、懸濁安定剤を用いずに重合を行った場合、付着防止処理を施していないSUS製の反応槽を使用すると、懸濁粒子が付着して生産効率が低下するおそれがある。懸濁安定剤の水性媒体に対する濃度は、条件によって適宜調節することができる。

20

【0061】

重合反応によりフルオロポリマーを含む水性分散液が得られる場合は、水性分散液中に含まれる含フッ素共重合体を凝析させ、洗浄し、乾燥することにより乾燥フルオロポリマーを回収してもよい。また、重合反応により含フッ素共重合体がスラリーとして得られる場合は、反応容器からスラリーを取り出し、洗浄し、乾燥することにより乾燥フルオロポリマーを回収してもよい。乾燥することによりパウダーの形状で含フッ素共重合体を回収できる。

30

【0062】

重合により得られた含フッ素共重合体を、ペレットに成形してもよい。ペレットに成形する成形方法としては、特に限定はなく、従来公知の方法を用いることができる。たとえば、単軸押出機、二軸押出機、タンデム押出機を用いて含フッ素共重合体を溶融押し出し、所定長さに切断してペレット状に成形する方法などが挙げられる。溶融押し出しする際の押し出し温度は、含フッ素共重合体の溶融粘度や製造方法により変える必要があり、好ましくは含フッ素共重合体の融点+20～含フッ素共重合体の融点+140である。含フッ素共重合体の切断方法は、特に限定は無く、ストランドカット方式、ホットカット方式、アンダーウォーターカット方式、シートカット方式などの従来公知の方法を採用できる。得られたペレットを、加熱することにより、ペレット中の揮発分を除去してもよい(脱気処理)。得られたペレットを、30～200の温水、100～200の水蒸気、または、40～200の温風と接触させて処理してもよい。

40

【0063】

重合により得られた含フッ素共重合体を、空気および水の存在下で、100以上の温度に加熱してもよい(湿潤熱処理)。湿潤熱処理の方法としては、たとえば、押出機を用

50

いて、空気および水を供給しながら、重合により得られた含フッ素共重合体を溶融させ、押し出す方法が挙げられる。湿潤熱処理により、含フッ素共重合体の $-COF$ 、 $-COOH$ などの熱的に不安定な官能基を、熱的に比較的安定な $-CF_2H$ に変換することができ、含フッ素共重合体の $-CF_2H$ 、カルボニル基含有末端基、 $-CF=CF_2$ および $-CH_2OH$ の合計数を容易に上述した範囲に調整できる。空気および水に加えて、アルカリ金属塩の存在下で、含フッ素共重合体を加熱することにより、 $-CF_2H$ への変換反応を促進することができる。しかしながら、含フッ素共重合体の用途によっては、アルカリ金属塩による汚染を回避すべきであることに留意すべきである。

【0064】

重合により得られた含フッ素共重合体を、フッ素化処理してもよい。過酸化水素水などの薬液にフッ素イオンを溶出させにくい成形体を得る観点から、含フッ素共重合体をフッ素化処理することが好ましい。フッ素化処理は、フッ素化処理されていない含フッ素共重合体とフッ素含有化合物とを接触させることにより行うことができる。フッ素化処理により、含フッ素共重合体の $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 、 $-CF=CF_2$ 、 $-CONH_2$ などの熱的に不安定な官能基、および、熱的に比較的安定な $-CF_2H$ などの官能基を、熱的に極めて安定な $-CF_3$ に変換することができる。結果として、含フッ素共重合体の $-CF_2H$ 、カルボニル基含有末端基、 $-CF=CF_2$ および $-CH_2OH$ の合計数を容易に上述した範囲に調整できる。

10

【0065】

フッ素含有化合物としては特に限定されないが、フッ素化処理条件下にてフッ素ラジカルを発生するフッ素ラジカル源が挙げられる。上記フッ素ラジカル源としては、 F_2 ガス、 COF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 CF_3OF 、フッ化ハロゲン（たとえば IF_5 、 ClF_3 ）などが挙げられる。

20

【0066】

F_2 ガスなどのフッ素ラジカル源は、100%濃度のものであってもよいが、安全性の面から不活性ガスと混合し、5～50質量%に希釈して使用することが好ましく、15～30質量%に希釈して使用することがより好ましい。上記不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどが挙げられるが、経済的な面より窒素ガスが好ましい。

【0067】

フッ素化処理の条件は、特に限定されず、溶融させた状態の含フッ素共重合体とフッ素含有化合物とを接触させてもよいが、通常、含フッ素共重合体の融点以下、好ましくは20～220、より好ましくは100～200の温度下で行うことができる。上記フッ素化処理は、一般に1～30時間、好ましくは5～25時間行う。フッ素化処理は、フッ素化処理されていない含フッ素共重合体をフッ素ガス（ F_2 ガス）と接触させるものが好ましい。

30

【0068】

本開示の含フッ素共重合体と、必要に応じてその他の成分とを混合し、組成物を得てもよい。その他の成分としては、充填剤、可塑剤、加工助剤、離型剤、顔料、難燃剤、滑剤、光安定剤、耐候安定剤、導電剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、香料、オイル、柔軟化剤、脱フッ化水素剤等を挙げることができる。

40

【0069】

充填剤としては、たとえば、シリカ、カオリン、クレー、有機化クレー、タルク、マイカ、アルミナ、炭酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、架橋ポリスチレン、チタン酸カリウム、カーボン、チッ化ホウ素、カーボンナノチューブ、ガラス繊維等が挙げられる。導電剤としてはカーボンブラック等があげられる。可塑剤としては、ジオクチルフタル酸、ペンタエリスリトール等があげられる。加工助剤としては、カルナバワックス、スルホン化合物、低分子量ポリエチレン、フッ素系助剤等があげられる。脱フッ化水素剤としては有機オニウム、アミジン類等があげられる。

【0070】

50

また、上記その他の成分として、上記した含フッ素共重合体以外のその他のポリマーを用いてもよい。その他のポリマーとしては、上記した含フッ素共重合体以外のフッ素樹脂、フッ素ゴム、非フッ素化ポリマーなどが挙げられる。

【0071】

上記組成物の製造方法としては、含フッ素共重合体とその他の成分とを乾式で混合する方法や、含フッ素共重合体とその他の成分とを予め混合機で混合し、次いで、ニーダー、溶融押出し機等で溶融混練する方法等を挙げることができる。

【0072】

本開示の含フッ素共重合体または上記の組成物は、加工助剤、成形材料等として使用できるが、成形材料として使用することが好適である。また、本開示の含フッ素共重合体の水性分散液、溶液、懸濁液、および共重合体/溶媒系も利用可能であり、これらは塗料として塗布したり、包封、含浸、フィルムの流延に使用したりできる。しかし、本開示の含フッ素共重合体は上述した特性を有するものであるため、上記成形材料として使用することが好ましい。

【0073】

本開示の含フッ素共重合体または上記の組成物を成形して、成形体を得てもよい。

【0074】

上記含フッ素共重合体または上記組成物を成形する方法は特に限定されず、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、トランスファー成形法、ロト成形法、ロトライニング成形法等が挙げられる。成形方法としては、なかでも、押出成形法、圧縮成形法、射出成形法またはトランスファー成形法が好ましく、高い生産性で成形体を生産できることから、射出成形法、押出成形法またはトランスファー成形法がより好ましく、射出成形法がさらに好ましい。すなわち、成形体としては、押出成形体、圧縮成形体、射出成形体またはトランスファー成形体であることが好ましく、高い生産性で生産できることから、射出成形体、押出成形体またはトランスファー成形体であることがより好ましく、射出成形体であることがさらに好ましい。本開示の含フッ素共重合体を射出成形法により成形することにより、美しい成形体を得ることができる。

【0075】

本開示の含フッ素共重合体を含む成形体としては、たとえば、ナット、ボルト、継手、フィルム、ボトル、ガasket、電線被覆、チューブ、ホース、パイプ、バルブ、シート、シール、パッキン、タンク、ローラー、容器、コック、コネクタ、フィルターハウジング、フィルターケース、流量計、ポンプ、ウェハーキャリア、ウェハーボックス等であってもよい。

【0076】

本開示の含フッ素共重合体、上記の組成物、または上記の成形体は、例えば、次の用途に使用できる。

食品包装用フィルム、食品製造工程で使用する流体移送ラインのライニング材、パッキン、シール材、シート等の食品製造装置用流体移送部材；

薬品用の薬栓、包装フィルム、薬品製造工程で使用する流体移送ラインのライニング材、パッキン、シール材、シート等の薬液移送部材；

化学プラントや半導体工場の薬液タンクや配管の内面ライニング部材；

自動車の燃料系統並びに周辺装置に用いられるO(角)リング・チューブ・パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材等、自動車のAT装置に用いられるホース、シール材等の燃料移送部材；

自動車のエンジン並びに周辺装置に用いられるキャブレターのフランジガasket、シャフトシール、バルブステムシール、シール材、ホース等、自動車のブレーキホース、エアコンホース、ラジエーターホース、電線被覆材等のその他の自動車部材；

半導体製造装置のO(角)リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材、ロール、ガasket、ダイヤフラム、継手等の半導体装置用薬液移送部材；

塗装設備用の塗装ロール、ホース、チューブ、インク用容器等の塗装・インク用部材；

飲食物用のチューブ又は飲食物用ホース等のチューブ、ホース、ベルト、パッキン、継手等の飲食物移送部材、食品包装材、ガラス調理機器；
 廃液輸送用のチューブ、ホース等の廃液輸送用部材；
 高温液体輸送用のチューブ、ホース等の高温液体輸送用部材；
 スチーム配管用のチューブ、ホース等のスチーム配管用部材；
 船舶のデッキ等の配管に巻き付けるテープ等の配管用防食テープ；
 電線被覆材、光ファイバー被覆材、太陽電池の光起電素子の光入射側表面に設ける透明な表面被覆材および裏面剤等の各種被覆材；
 ダイヤフラムポンプのダイヤフラムや各種パッキン類等の摺動部材；
 農業用フィルム、各種屋根材・側壁等の耐候性カバー；
 建築分野で使用される内装材、不燃性防火安全ガラス等のガラス類の被覆材；
 家電分野等で使用されるラミネート鋼板等のライニング材；

【 0 0 7 7 】

上記自動車の燃料系統に用いられる燃料移送部材としては、更に、燃料ホース、フィルターホース、エバポホース等が挙げられる。上記燃料移送部材は、耐サワーガソリン用、耐アルコール燃料用、耐メチルターシャルブチルエーテル・耐アミン等ガソリン添加剤入燃料用の燃料移送部材として使用することもできる。

【 0 0 7 8 】

上記薬品用の薬栓・包装フィルムは、酸等に対し優れた耐薬品性を有する。また、上記薬液移送部材として、化学プラント配管に巻き付ける防食テープも挙げることができる。

【 0 0 7 9 】

上記成形体としては、また、自動車のラジエータタンク、薬液タンク、ペロース、スペーサ、ローラー、ガソリタンク、廃液輸送用容器、高温液体輸送用容器、漁業・養魚タンク等が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

上記成形体としては、更に、自動車のバンパー、ドアトリム、計器板、食品加工装置、調理機器、撥水撥油性ガラス、照明関連機器、OA機器の表示盤・ハウジング、電照式看板、ディスプレイ、液晶ディスプレイ、携帯電話、プリント基盤、電気電子部品、雑貨、ごみ箱、浴槽、ユニットバス、換気扇、照明枠等に用いられる部材も挙げられる。

【 0 0 8 1 】

本開示の含フッ素共重合体を含む成形体は、金型追従性に優れており、65 耐摩耗性、耐オゾン性、耐ソルベントクラック性、空気低透過性、耐クリーブ性、140 耐引張クリーブ特性に優れていることから、熱プレス加工用シート、保護フィルム、離型フィルム、チューブ、フィルムまたは電線被覆などに好適に利用することができる。

【 0 0 8 2 】

本開示の含フッ素共重合体を含む成形体は、ガスケット、パッキンなどの被圧縮部材として好適に利用することができる。本開示の被圧縮部材は、ガスケットまたはパッキンであってよい。

【 0 0 8 3 】

本開示の被圧縮部材の大きさや形状は用途に応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。本開示の被圧縮部材の形状は、たとえば、環状であってよい。また、本開示の被圧縮部材は、平面視で円形、長円形、角を丸めた四角形などの形状を有し、かつその中央部に貫通孔を有するものであってよい。

【 0 0 8 4 】

本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池を構成するための部材として用いることが好ましい。本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池中の非水電解液と接する状態で用いられる部材として、特に好適である。すなわち、本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池中の非水電解液との接液面を有するものであってもよい。

【 0 0 8 5 】

非水電解液電池としては、非水電解液を備える電池であれば特に限定されず、たとえば

10

20

30

40

50

、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。また、非水電解液電池を構成する部材としては、封止部材、絶縁部材などが挙げられる。

【0086】

上記非水電解液は、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの公知の溶媒の1種もしくは2種以上が使用できる。非水電解液電池は、電解質をさらに備えてもよい。上記電解質は、特に限定されるものではないが、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、炭酸セシウムなどを用いることができる。

10

【0087】

本開示の被圧縮部材は、たとえば、封止ガスケット、封止パッキンなどの封止部材、絶縁ガスケット、絶縁パッキンなどの絶縁部材として、好適に利用できる。封止部材は、液体もしくは気体の漏出または外部からの液体もしくは気体の侵入を防止するために用いられる部材である。絶縁部材は、電気を絶縁するために用いられる部材である。本開示の被圧縮部材は、封止および絶縁の両方の目的のために用いられる部材であってもよい。

【0088】

本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池用封止部材または非水電解液電池用絶縁部材として好適に使用できる。また、本開示の被圧縮部材は、上記の含フッ素共重合体を含有することから、優れた絶縁特性を有している。したがって、本開示の被圧縮部材を絶縁部材として使用した場合には、2以上の導電部材にしっかりと密着して、短絡を長期間に渡って防止する。

20

【0089】

本開示の含フッ素共重合体は、電線被覆を形成するための材料として好適に利用することができる。本開示の含フッ素共重合体を含有する被覆層を備える被覆電線は、外径の変動がほとんどないことから、電気特性に優れている。

【0090】

被覆電線は、心線と、前記心線の周囲に設けられており、本開示の含フッ素共重合体を含有する被覆層と、を備えるものである。例えば、心線上に本開示の含フッ素共重合体を溶融押出成形した押出成形体を上記被覆層とすることができる。被覆電線は、LANケーブル(Ethernet Cable)、高周波伝送ケーブル、フラットケーブル、耐熱ケーブル等に好適であり、なかでも、LANケーブル(Ethernet Cable)、高周波伝送ケーブルなどの伝送ケーブルに好適である。

30

【0091】

心線の材料としては、例えば、銅、アルミ等の金属導体材料を用いることができる。心線は、直径0.02~3mmであるものが好ましい。心線の直径は、0.04mm以上であることがより好ましく、0.05mm以上が更に好ましく、0.1mm以上が特に好ましい。心線の直径は、2mm以下がより好ましい。

【0092】

心線の具体例としては、例えば、AWG(アメリカンワイヤゲージ)-46(直径40マイクロメートルの中実銅製ワイヤー)、AWG-26(直径404マイクロメートルの中実銅製ワイヤー)、AWG-24(直径510マイクロメートルの中実銅製ワイヤー)、AWG-22(直径635マイクロメートルの中実銅製ワイヤー)等を用いてもよい。

40

【0093】

被覆層の厚みは、0.1~3.0mmであるものが好ましい。被覆層の厚みは、2.0mm以下であることも好ましい。

【0094】

高周波伝送ケーブルとしては、同軸ケーブルが挙げられる。同軸ケーブルは、一般に、内部導体、絶縁被覆層、外部導体層および保護被覆層が芯部より外周部に順に積層することからなる構造を有する。本開示の含フッ素共重合体を含有する成形体は、含フッ素共重

50

合体を含有する絶縁被覆層として、好適に利用することができる。上記構造における各層の厚さは特に限定されないが、通常、内部導体は直径約0.1～3mmであり、絶縁被覆層は、厚さ約0.3～3mm、外部導体層は、厚さ約0.5～10mm、保護被覆層は、厚さ約0.5～2mmである。

【0095】

被覆層は、気泡を含有するものであってもよく、気泡が被覆層中に均一に分布しているものが好ましい。

【0096】

気泡の平均泡径は限定されるものではないが、例えば、60μm以下であることが好ましく、45μm以下であることがより好ましく、35μm以下であることが更に好ましく、30μm以下であることが更により好ましく、25μm以下であることが特に好ましく、23μm以下であることが殊更に好ましい。また、平均泡径は、0.1μm以上であることが好ましく、1μm以上であることがより好ましい。平均泡径は、電線断面の電子顕微鏡画像を取り、画像処理により各泡の直径を算出し、平均することにより求めることができる。

10

【0097】

被覆層は、発泡率が20%以上であってもよい。より好ましくは30%以上であり、更に好ましくは33%以上であり、更により好ましくは35%以上である。上限は特に限定されないが、例えば、80%である。発泡率の上限は60%であってもよい。発泡率は、 $(\text{電線被覆材の比重} - \text{被覆層の比重}) / \text{電線被覆材の比重} \times 100$ として求める値である。発泡率は、例えば後述する押出機中のガスの挿入量の調節等により、あるいは、溶解するガスの種類を選択することにより、用途に応じて適宜調整することができる。

20

【0098】

被覆電線は、上記心線と上記被覆層との間に別の層を備えていてもよく、被覆層の周囲に更に別の層(外層)を備えていてもよい。被覆層が気泡を含有する場合、本開示の電線は、心線と被覆層の間に非発泡層を挿入した2層構造(スキン-フォーム)や、外層に非発泡層を被覆した2層構造(フォーム-スキン)、更にはスキン-フォームの外層に非発泡層を被覆した3層構造(スキン-フォーム-スキン)であってもよい。非発泡層は特に限定されず、TFE/HFP系共重合体、TFE/PAVE共重合体、TFE/エチレン系共重合体、フッ化ビニリデン系重合体、ポリエチレン〔PE〕等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル〔PVC〕等の樹脂からなる樹脂層であってよい。

30

【0099】

被覆電線は、たとえば、押出機を用いて、含フッ素共重合体を加熱し、含フッ素共重合体が熔融した状態で心線上に押し出し、被覆層を形成することにより製造することができる。

【0100】

被覆層の形成に際しては、含フッ素共重合体を加熱し、含フッ素共重合体が熔融した状態で、含フッ素共重合体中にガスを導入することにより、気泡を含有する上記被覆層を形成することもできる。ガスとしては、たとえば、クロロジフルオロメタン、窒素、二酸化炭素等のガス又は上記ガスの混合物を用いることができる。ガスは、加熱した含フッ素共重合体中に加圧気体として導入してもよいし、化学的発泡剤を含フッ素共重合体中に混和させることにより発生させてもよい。ガスは、熔融状態の含フッ素共重合体中に溶解する。

40

【0101】

また、本開示の含フッ素共重合体は、高周波信号伝送用製品の材料として、好適に利用することができる。

【0102】

上記高周波信号伝送用製品としては、高周波信号の伝送に用いる製品であれば特に限定されず、(1)高周波回路の絶縁板、接続部品の絶縁物、プリント配線基板等の成形板、(2)高周波用真空管のベース、アンテナカバー等の成形体、(3)同軸ケーブル、LANケーブル等の被覆電線等が挙げられる。上記高周波信号伝送用製品は、衛星通信機器、

50

携帯電話基地局などのマイクロ波、特に3～30GHzのマイクロ波を利用する機器に、好適に使用することができる。

【0103】

上記高周波信号伝送用製品において、本開示の含フッ素共重合体は、誘電正接が低い点で、絶縁体として好適に用いることができる。

【0104】

上記(1)成形板としては、良好な電気特性が得られる点で、プリント配線基板が好ましい。上記プリント配線基板としては特に限定されないが、例えば、携帯電話、各種コンピューター、通信機器等の電子回路のプリント配線基板が挙げられる。上記(2)成形体としては、誘電損失が低い点で、アンテナカバーが好ましい。

10

【0105】

本開示の含フッ素共重合体は、フィルムに好適に利用することができる。

【0106】

本開示のフィルムは、離型フィルムとして有用である。離型フィルムは、本開示の含フッ素共重合体を、熔融押出成形、カレンダー成形、プレス成形、流延成形等により成形して製造することができる。均一な薄膜が得られる観点から、熔融押出成形により離型フィルムを製造することができる。

【0107】

本開示のフィルムは、OA機器に用いるロールの表面に適用することができる。また、本開示の含フッ素共重合体を、押出成形、圧縮成形、プレス成形などにより必要な形状に成形してシート状やフィルム状、チューブ状に成形し、OA機器ロールまたはOA機器ベルト等の表面材料に使用することができる。特に熔融押出成形法により薄肉のチューブやフィルムを製造することができる。

20

【0108】

本開示の含フッ素共重合体は、チューブ、ボトルなどにも好適に利用することができる。

【0109】

以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

【実施例】

【0110】

つぎに本開示の実施形態について実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

30

【0111】

実施例の各数値は以下の方法により測定した。

【0112】

(単量体単位の含有量)

含フッ素共重合体の各単量体単位の含有量は、NMR分析装置(たとえば、ブルカーバイオスピン社製、AVANCE 300 高温プローブ)、または、赤外吸収測定装置(パーキンエルマー社製、Spectrum One)を用いて測定した。

【0113】

(メルトフローレート(MFR))

含フッ素共重合体のMFRは、ASTM D-1238に準拠して、メルトインデクサーG-01(東洋精機製作所製)を用い、372、5kg荷重下で、内径2mm、長さ8mmのダイから10分間あたりに流出するポリマーの質量(g/10分)を測定することにより、求めた。

40

【0114】

(-CF₂Hの数)

含フッ素共重合体の-CF₂H基の数は、核磁気共鳴装置AVANCE-300(ブルカーバイオスピン社製)を用い、測定温度を(ポリマーの融点+20)として¹⁹F-NMR測定を行い、-CF₂H基のピーク積分値から求めた。

50

【0115】

(- COOH、 - COOCH₃、 - CH₂OH、 - COF、 - CF = CF₂、 - CONH₂ の数)

実施例および比較例で得られた乾燥粉体もしくはペレットを、コールドプレスにより成形して、厚さ 0.25 ~ 0.3 mm のフィルムを作製した。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置〔FT - IR (Spectrum One、パーキンエルマー社製)〕により 40 回スキャンし、分析して赤外吸収スペクトルを得た。得られた赤外吸収スペクトルを、既知のフィルムの赤外吸収スペクトルと比較して末端基の種類を決定した。また、得られた赤外吸収スペクトルと、既知のフィルムの赤外吸収スペクトルとの差スペクトルに現れる特定の官能基の吸収ピークから、下記式 (A) に従って試料における炭素原子 1×10^6 個あたりの官能基数 N を算出した。

10

【0116】

$$N = I \times K / t \quad (A)$$

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

【0117】

参考までに、実施例における官能基について、吸収周波数、モル吸光係数および補正係数を表 2 に示す。また、モル吸光係数は低分子モデル化合物の FT - IR 測定データから決定したものである。

20

【0118】

【表 2】

表 2

官能基	吸収周波数 (cm ⁻¹)	モル吸光係数 (l/cm/mol)	補正係数	モデル化合物
-COF	1883	600	388	C ₇ F ₁₅ COF
-COOH free	1815	530	439	H(CF ₂) ₆ COOH
-COOH bonded	1779	530	439	H(CF ₂) ₆ COOH
-COOCH ₃	1795	680	342	C ₇ F ₁₅ COOCH ₃
-CONH ₂	3436	506	460	C ₇ H ₁₅ CONH ₂
-CH ₂ OH ₂ , -OH	3648	104	2236	C ₇ H ₁₅ CH ₂ OH
-CF=CF ₂	1795	635	366	CF ₂ =CF ₂

30

【0119】

(- OC(=O)O - R (カーボネート基) の数)

国際公開第 2019/220850 号に記載の方法にて分析を行った。吸収周波数を 1817 cm^{-1} 、モル吸光度係数を $170 \text{ (l / cm / mol)}$ 、補正係数を 1426 とした以外は、官能基数 N の算出方法と同様にして、 - OC(=O)O - R (カーボネート基) の数を算出した。

40

【0120】

(融点)

含フッ素共重合体の融点は、示差走査熱量計 (商品名 : X - DSC7000、日立ハイテクサイエンス社製) を用いて、昇温速度 10 / 分 で 200 から 350 までの 1 度目の昇温を行い、続けて、冷却速度 10 / 分 で 350 から 200 まで冷却し、再度、昇温速度 10 / 分 で 200 から 350 までの 2 度目の昇温を行い、2 度目の昇温過程で生ずる溶融曲線ピークから融点を求めた。

50

【 0 1 2 1 】

比較例 1

容積 4 L の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水 9 4 5 g とメタノール 7 . 8 g を投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内に H F P 9 4 5 g と P E V E 9 . 1 g を投入し、オートクレーブを 3 0 . 0 に加温した。続けて、オートクレーブの内部圧力が 0 . 9 2 0 M P a になるまで T F E を投入し、次に 8 質量 % のジ (- ヒドロパーフルオロヘキサノイル) パーオキサイド溶液 (以下 D H P と略す) 1 4 . 7 g をオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を 0 . 9 2 0 M P a に設定し、T F E を連続追加することで設定圧力を保つようにした。重合開始から 1 . 5 時間後にメタノール 7 . 8 8 . 7 g を追加投入した。重合開始から 2 時間後、4 時間後、に D H P 1 4 . 7 g を追加投入するとともに内部圧力を 0 . 0 0 1 M P a 下げ、6 時間後に 1 1 . 3 g を投入するとともに内部圧力を 0 . 0 0 1 M P a 下げた。以降、反応が終了するまで 2 時間ごとに D H P 3 . 0 g を追加投入し、その都度内部圧力を 0 . 0 0 1 M P a 下げた。

10

【 0 1 2 2 】

なお、P E V E は T F E の連続追加投入量が 1 9 0 g 、 3 8 0 g に達した時点でそれぞれ 2 . 6 g 追加投入した。また、T F E の追加投入量が 1 4 0 g に達した時点で 7 . 8 g のメタノールをオートクレーブ内に追加投入した。そして、T F E の追加投入量が 4 5 4 g に達したところで重合を終了させた。重合終了後、未反応の T F E 及び H F P を放出し、湿潤粉体を得た。そしてこの湿潤粉体を純水で洗浄した後、1 5 0 で 1 0 時間乾燥し、5 1 8 g の乾燥粉体を得た。

20

【 0 1 2 3 】

得られた粉末を、1 4 スクリュー押出機 (井元製作所製) により 3 7 0 にて熔融押出して、共重合体のペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により H F P 含有量と P E V E 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 4 】

得られたペレットを、電気炉にて 2 0 0 で 8 時間脱気した後、ポータブルリアクター T V S 1 型 (耐圧ガラス工業社製) に入れ、2 0 0 に加温した。真空引き後、N₂ ガスで 2 0 体積 % に希釈した F₂ ガスを大気圧まで導入した。F₂ ガス導入時から 0 . 5 時間後、いったん真空引きし、再度 F₂ ガスを導入した。さらにその 0 . 5 時間後、再度真空引きし、再度 F₂ ガスを導入した。以降、上記 F₂ ガス導入及び真空引きの操作を 1 時間に 1 回行い続け、2 0 0 の温度下で 8 時間反応を行った。反応終了後、反応器内を N₂ ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了し、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

30

【 0 1 2 5 】

比較例 2

重合開始前に投入するメタノールの量を 8 . 1 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ 8 . 1 g に変更し、重合開始前に投入する P E V E の量を 1 3 . 8 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入する P E V E の量をそれぞれ 3 . 9 g に変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を 0 . 9 2 6 M P a に変更した以外は、比較例 1 と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により H F P 含有量と P E V E 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

40

【 0 1 2 6 】

得られたペレットを、比較例 1 と同様にしてフッ素化した。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 2 7 】

比較例 3

重合開始前に投入するメタノールの量を 4 . 3 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ 4 . 3 g に変更し、重合開始前に投入する P E V E の

50

量を 17.0 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入する PEVE の量をそれぞれ 5.2 g に変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を 0.909 MPa に変更した以外は、比較例 1 と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により HFP 含有量と PEVE 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

【0128】

得られたペレットを、比較例 1 と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

【0129】

比較例 4

容積 4 L の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水 945 g とメタノール 13.2 g を投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内に HFP 945 g と PEVE 27.8 g を投入し、オートクレーブを 25.5 に加温した。続けて、オートクレーブの内部圧力が 0.927 MPa になるまで TFE を投入し、次に 8 質量% のジ(- ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド溶液(以下 DHP と略す) 29.4 g をオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を 0.927 MPa に設定し、TFE を連続追加することで設定圧力を保つようにした。重合開始から 1.5 時間後にメタノール 13.2 g を追加投入した。重合開始から 2 時間後、4 時間後、に DHP 29.4 g を追加投入するとともに内部圧力を 0.002 MPa 下げ、6 時間後に 22.6 g を投入するとともに内部圧力を 0.002 MPa 下げた。以降、反応が終了するまで 2 時間ごとに DHP 6.0 g を追加投入し、その都度内部圧力を 0.002 MPa 下げた。

【0130】

なお、PEVE は TFE の連続追加投入量が 190 g、380 g に達した時点でそれぞれ 5.2 g 追加投入した。また、TFE の追加投入量が 140 g に達した時点で 13.2 g のメタノールをオートクレーブ内に追加投入した。そして、TFE の追加投入量が 454 g に達したところで重合を終了させた。重合終了後、未反応の TFE 及び HFP を放出し、湿潤粉体を得た。そしてこの湿潤粉体を純水で洗浄した後、150 で 10 時間乾燥し、500 g の乾燥粉体を得た。

【0131】

得られた粉末を、14 スクリュー押出機(井元製作所製)により 370 にて熔融押出して、共重合体のペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により HFP 含有量と PEVE 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

【0132】

得られたペレットを、比較例 1 と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

【0133】

比較例 5

重合開始前に投入するメタノールの量を 4.3 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ 4.3 g に変更し、重合開始前に投入する PEVE の量を 13.1 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入する PEVE の量をそれぞれ 4.4 g に変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を 0.888 MPa に変更した以外は、比較例 1 と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により HFP 含有量と PEVE 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

【0134】

得られたペレットを、比較例 1 と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

【0135】

比較例 6

容積 174 L の攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水 40.25 kg とメタノール 0

． 2 3 7 k g を投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内に H F P 4 0 . 2 5 k g と P P V E 0 . 4 5 k g 投入し、オートクレーブを 3 0 . 0 に加温した。続けて、オートクレーブの内部圧力が 0 . 8 9 7 M P a になるまで T F E を投入し、次に 8 質量% のジ (- ヒドロパーフルオロヘキサノイル) パーオキサイド溶液 (以下 D H P と略す) 0 . 6 3 k g をオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を 0 . 8 9 7 M P a に設定し、T F E を連続追加することで設定圧力を保つようにした。重合開始から 1 . 5 時間後にメタノール 0 . 2 3 7 k g を追加投入した。重合開始から 2 時間後、4 時間後、に D H P 0 . 6 3 k g を追加投入するとともに内部圧力を 0 . 0 0 1 M P a 下げ、6 時間後に 0 . 4 8 k g を投入するとともに内部圧力を 0 . 0 0 1 M P a 下げた。以降、反応が終了するまで 2 時間ごとに D H P 0 . 1 3 k g を追加投入し、その都度内部圧力を 0 . 0 0 1 M P a 下げた。

10

【 0 1 3 6 】

なお、P P V E は T F E の連続追加投入量が 8 . 1 k g 、 1 6 . 2 k g 、 2 4 . 3 k g に達した時点でそれぞれ 0 . 1 4 k g 追加投入した。また、T F E の追加投入量が 6 . 0 k g 、 1 8 . 1 k g に達した時点でそれぞれ 0 . 2 3 7 k g のメタノールをオートクレーブ内に追加投入した。そして、T F E の追加投入量が 4 0 . 2 5 k g に達したところで重合を終了させた。重合終了後、未反応の T F E 及び H F P を放出し、湿潤粉体を得た。そしてこの湿潤粉体を純水で洗浄した後、1 5 0 で 1 0 時間乾燥し、4 6 . 6 k g の乾燥粉体を得た。

20

【 0 1 3 7 】

得られた粉末を、スクリュウ押出機 (商品名 : P C M 4 6 、池貝社製) により 3 7 0 にて熔融押出して、共重合体のペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により H F P 含有量と P P V E 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 3 8 】

得られたペレットを、電気炉にて 2 0 0 で 8 時間脱気した後、真空振動式反応装置 V V D - 3 0 (大川原製作所社製) に入れ、2 0 0 に昇温した。真空引き後、N₂ ガスで 2 0 体積% に希釈した F₂ ガスを大気圧まで導入した。F₂ ガス導入時から 0 . 5 時間後、いったん真空引きし、再度 F₂ ガスを導入した。さらにその 0 . 5 時間後、再度真空引きし、再度 F₂ ガスを導入した。以降、上記 F₂ ガス導入及び真空引きの操作を 1 時間に 1 回行い続け、2 0 0 の温度下で 8 時間反応を行った。反応終了後、反応器内を N₂ ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了し、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

30

【 0 1 3 9 】

比較例 7

重合開始前に投入するメタノールの量を 6 . 2 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ 6 . 2 g に変更し、重合開始前に投入する P E V E の量を 1 8 . 2 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入する P E V E の量をそれぞれ 5 . 2 g に変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を 0 . 9 2 6 M P a に変更した以外は、比較例 1 と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットをフッ素化せずに用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

40

【 0 1 4 0 】

実施例 1

重合開始前に投入するメタノールの量を 7 . 0 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ 7 . 0 g に変更し、重合開始前に投入する P E V E の量を 1 9 . 4 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入する P E V E の量をそれぞれ 5 . 4 g に変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を 0 . 9 2 9 M P a に変更した以外は、比較例 1 と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により H F P 含有量と P E V E 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 1 】

50

得られたペレットを、電気炉にて200 で72時間脱気した後、ポータブルリアクターTVS1型（耐圧ガラス工業社製）に入れ、120 に加温した。真空引き後、N₂ガスで20体積%に希釈したF₂ガスを大気圧まで導入した。F₂ガス導入時から0.5時間後、いったん真空引きし、再度F₂ガスを導入した。さらにその0.5時間後、再度真空引きし、再度F₂ガスを導入した。以降、上記F₂ガス導入及び真空引きの操作を1時間に1回行い続け、120 の温度下で7時間反応を行った。反応終了後、反応器内をN₂ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了し、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

【0142】

実施例2

重合開始前に投入するメタノールの量を6.0gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ6.0gに変更し、重合開始前に投入するPEVEの量を15.5gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するPEVEの量をそれぞれ4.7gに変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.912MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

【0143】

得られたペレットを、比較例1と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

【0144】

実施例3

重合開始前に投入するメタノールの量を5.2gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ5.2gに変更し、重合開始前に投入するPEVEの量を10.6gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するPEVEの量をそれぞれ3.4gに変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.912MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

【0145】

得られたペレットを、比較例1と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

【0146】

【表3】

表3

	HFP 含有量 (質量%)	PEVE 含有量 (質量%)	MFR (g/10分)	-CF ₂ H (個/C10 ⁶)	-COOH -COF -CH ₂ OH (個/C10 ⁶)	-OCOOR (個/C10 ⁶)	その他 (個/C10 ⁶)	融点 (°C)
比較例1	10.5	1.0	24.0	<9	<6	ND	<6	257
比較例2	10.2	1.5	30.0	<9	<6	ND	<6	255
比較例3	11.0	2.0	17.0	<9	<6	ND	<6	245
比較例4	6.3	2.0	27.0	<9	<6	ND	<6	274
比較例5	12.1	1.7	26.0	<9	<6	ND	<6	242
比較例6	11.5	1.3(PPVE)	20.0	<9	<6	ND	<6	249
比較例7	10.2	2.0	21.0	438	39	ND	<6	251
実施例1	10.1	2.1	27.0	12	7	ND	<6	251
実施例2	10.9	1.8	25.0	<9	<6	ND	<6	248
実施例3	11.5	1.3	20.0	<9	<6	ND	<6	249

【0147】

表3中の「その他(個/C10⁶)」との記載は、-COOCH₃、-CF=CF₂およ

10

20

30

40

50

び - C O N H₂ の合計数を表す。表 3 中の「 < 9 」との記載は、 - C F₂ H 基の数（合計数）が 9 個未満であることを意味する。表 3 中の「 < 6 」との記載は、対象の官能基の数（合計数）が 6 個未満であることを意味する。表 3 中の「 N D 」との記載は、対象の官能基について、定量できる程度のピークを確認できなかったことを意味する。

【 0 1 4 8 】

次に得られたペレットを用いて、下記の特性を評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 4 9 】

（摩耗試験）

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約 0 . 2 m m のシート状試験片を作製し、これから 1 0 c m × 1 0 c m の試験片を切り出した。テーバー摩耗試験機（ N o . 1 0 1 特型テーバー式アブレーションテスター、安田精機製作所社製）の試験台に作製した試験片を固定し、試験片表面温度 6 5 ° C 、荷重 5 0 0 g 、摩耗輪 C S - 1 0 （研磨紙 # 2 4 0 で 2 0 回転研磨したもの）、回転速度 6 0 r p m の条件で、テーバー摩耗試験機を用いて摩耗試験を行った。1 0 0 0 回転後の試験片重量を計量し、同じ試験片でさらに 5 5 0 0 回転試験後に試験片重量を計量した。次式により、摩耗量を求めた。

$$\text{摩耗量 (m g)} = M 1 - M 2$$

M 1 : 1 0 0 0 回転後の試験片重量 (m g)

M 2 : 5 5 0 0 回転後の試験片重量 (m g)

【 0 1 5 0 】

（オゾン曝露試験）

含フッ素共重合体を、3 5 0 ° C にて 0 . 5 M P a の圧力で圧縮成形して厚さ 1 m m のシートを作製し、これから 1 0 × 2 0 m m に切出し、オゾン曝露試験用の試料とした。オゾン発生装置（商品名： S G X - A 1 1 M N （改）、住友精機工業社製）で発生させたオゾンガス（オゾン / 酸素 = 1 0 / 9 0 容量 % ）をイオン交換水が入った P F A 製の容器に接続し、イオン交換水中にバブリングしてオゾンガスに水蒸気を添加した後、試料が入った P F A 製のセルに 0 . 7 リットル / 分で室温にて通して試料を湿潤オゾンガスに曝露した。曝露を開始してから 8 0 日後に試料を取り出し、表面をイオン交換水で軽くすすいだ後、透過型光学顕微鏡を用いて倍率 1 0 0 倍で試料表面から深さ 5 ~ 2 0 0 μ m の部分を観察し、標準スケールとともに撮影し、試料表面 1 m m² あたりの長さ 1 0 μ m 以上のクラックの数を測定した。

評価は、以下の基準で行った。

○ : クラック数 1 0 個以下

× : クラック数 1 0 個超

【 0 1 5 1 】

（薬液浸漬クラック試験）

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚み約 2 m m の成形体を作製した。1 3 . 5 m m × 3 8 m m の長方形ダンベルを用いて、得られたシートを打ち抜くことにより、3 個の試験片を得た。得られた各試験片の長辺の中心に、A S T M D 1 6 9 3 に準じて、1 9 m m × 0 . 4 5 m m の刃でノッチを入れた。1 0 0 m L ポリプロピレン製ボトルに、ノッチ試験片 3 個とテトラグライム 2 5 g を入れ、電気炉にて 1 5 0 ° C で 2 0 時間加熱後、ノッチ試験片を取り出した。得られたノッチ試験片 3 個を A S T M D 1 6 9 3 に準じた応力亀裂試験治具に取り付け、電気炉にて 1 5 0 ° C で 2 4 時間加熱した後、ノッチおよびその周辺を目視で観察し、亀裂の数を数えた。亀裂が生じないシートは、耐ソルベントクラック性が優れている。

○ : 亀裂の数が 0 個である

× : 亀裂の数が 1 個以上である

【 0 1 5 2 】

（空気透過係数）

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約 0 . 1 m m のシート状試験片を作製した。得られた試験片を用い、J I S K 7 1 2 6 - 1 : 2 0 0 6 に記載の方法に従って

、差圧式ガス透過度計（L100-5000型ガス透過度計、Systech Illinois社製）を用いて、空気透過度の測定を行った。透過面積 50.24 cm^2 、試験温度 70°C 、試験湿度 $0\% \text{ RH}$ での空気透過度の数値を得た。得られた空気透過度と試験片厚みを用いて、次式より空気透過係数を算出した。

$$\text{空気透過係数} (\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})) = \text{GTR} \times d$$

$$\text{GTR} : \text{空気透過度} (\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}))$$

$$d : \text{試験片厚み} (\text{mm})$$

【0153】

（85 荷重たわみ率）

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約 4.0 mm のシート状試験片を作製し、これから $80 \times 10\text{ mm}$ の試験片を切り出し、電気炉にて 85°C で20時間加熱した。得られた試験片を用いた以外は、JIS K-K7191-1に記載の方法に準じて、ヒートディストーションテスター（安田精機製作所社製）にて、試験温度 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $120^\circ\text{C} / \text{時間}$ 、曲げ応力 1.8 MPa 、フラットワイズ法の条件にて試験を行った。次式により荷重たわみ率を求めた。 85°C での荷重たわみ率が大きいシートは、軟化して変形しやすいことから、金型追従性に優れている。

$$\text{荷重たわみ率} (\%) = a_2 / a_1 \times 100$$

$$a_1 : \text{試験前の試験片厚み} (\text{mm})$$

$$a_2 : 85^\circ\text{C} \text{ でのたわみ量} (\text{mm})$$

【0154】

（耐クリープ性評価）

耐クリープ性の測定は、ASTM D395またはJIS K6262:2013に記載の方法に準じた。ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、外径 13 mm 、高さ 8 mm の成形体を作製した。得られた成形体を切削することにより、外径 13 mm 、高さ 6 mm の試験片を作製した。作製した試験片を、圧縮装置を用いて、常温で圧縮変形率 25% まで圧縮した。圧縮した試験片を圧縮装置に固定したまま、電気炉内に静置し、 40°C 、72時間放置した。電気炉から圧縮装置を取り出し、室温まで冷却後、試験片を取り外した。回収した試験片を室温で30分放置した後、回収した試験片の高さを測定し、次式により復元割合を求めた。

$$\text{復元割合} (\%) = (t_2 - t_1) / t_3 \times 100$$

$$t_1 : \text{スペーサーの高さ} (\text{mm})$$

$$t_2 : \text{圧縮装置から取り外した試験片の高さ} (\text{mm})$$

$$t_3 : \text{圧縮変形させた高さ} (\text{mm})$$

上記の試験においては、 $t_1 = 4.5\text{ mm}$ 、 $t_3 = 1.5\text{ mm}$ である。

【0155】

（引張クリープ試験）

日立ハイテックスサイエンス社製TMA-7100を用いて引張クリープ歪を測定した。ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約 0.1 mm のシートを作製し、シートから幅 2 mm 、長さ 22 mm のサンプルを作製した。サンプルを治具間距離 10 mm で測定治具に装着した。サンプルに対して、断面荷重が 3.32 N/mm^2 になるように荷重を負荷し、 140°C に放置し、試験開始後90分の時点から試験開始後450分の時点までのサンプルの長さの変位 (mm) を測定し、初期のサンプル長 (10 mm) に対する長さの変位 (mm) の割合（引張クリープ歪 $(\%)$ ）を算出した。 140°C 、450分間の条件で測定する引張クリープ歪 $(\%)$ が小さいシートは、高温の環境中で引張荷重が長時間負荷されても伸びにくく、高温耐引張クリープ特性 (140°C) に優れている。

【0156】

（押出圧力）

押出圧力は、ツインキャピラリーレオメーターRHEOGRAPH 25（Goettfert社製）を用いて測定した。メインダイス内径 1 mm 、 $L/D = 16$ 、サブダイス内径 1 mm 、 $L/D < 1$ 、を用いて、測定温度 302°C 、ペレット投入後余熱時間 10 分

10

20

30

40

50

、せん断速度 20 sec^{-1} で 10 分間押し出した後のシリンダー内圧力値をバーグレー補正することによって押し出圧力とした。押し出圧力が低い共重合体は、押し出成形性、射出成形性などの成形性に優れている。

【0157】

(過酸化水素水への浸漬試験)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約 0.2 mm のシートを作製し、 15 mm 四方の試験片を作製した。 50 mL ポリプロピレン製ボトルに、試験片 10 枚と 3 質量% 過酸化水素水溶液 15 g を入れ、電気炉にて 95°C で 20 時間加熱後、室温まで冷却した。過酸化水素水溶液から試験片を取り出し、残った過酸化水素水溶液に T I S A B 溶液 (10) (関東化学社製) を添加し、得られた過酸化水素水溶液中のフッ素イオン濃度を、フッ素イオンメーターにて測定した。得られた測定値から、下記式にしたがって、シート重量当たりのフッ素イオン濃度 (溶出フッ素イオン濃度) を算出した。

溶出フッ素イオン濃度 (質量 ppm) = 測定値 (ppm) × 過酸化水素水溶液量 (g) / 試験片重量 (g)

【0158】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

	65°C 摩耗量 (mg)	オゾン 暴露試験 80days	薬剤浸漬 クラック 試験	空気 透過係数 cm ³ ·mm /(m ² ·24h· atm)	85°C 荷重 たわみ率 (%)	耐クリープ性 評価 還元割合 (%)	140°C 引張 クリープ歪 (%)	押出圧力 (kPa)	過酸化 水素水 浸漬試験 溶出フッ素 イオン量 (質量ppm)
比較例1	29.8	×	×	333	37%	21%	3.16	58.9	2.5
比較例2	29.9	×	×	338	40%	21%	3.11	50.5	2.5
比較例3	24.3	○	○	404	57%	18%	4.35	75.1	2.6
比較例4	29.5	×	×	319	25%	29%	0.71	54.3	2.4
比較例5	27.4	○	○	373	59%	14%	7.25	55.7	2.6
比較例6	25.9	○	○	354	44%	19%	4.72	66.9	2.5
比較例7	26.0	○	○	350	50%	20%	3.34	64.7	6.5
実施例1	27.3	○	○	363	50%	19%	3.36	54.3	2.8
実施例2	27.4	○	○	362	51%	18%	4.42	57.3	2.5
実施例3	27.2	○	○	361	50%	18%	4.94	66.9	2.5

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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 ダイキン工業株式会社内

合議体

審判長 藤原 浩子

審判官 藤井 勲

審判官 加藤 幹

- (56)参考文献 特表2015-516029号公報(JP, A)
中国特許出願公開第110790854号明細書(CN, A)
特開2014-224228号公報(JP, A)
特開2017-197690号公報(JP, A)
特表2011-514407号公報(JP, A)