

(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
2022年4月7日(07.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/071530 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01) *C08F 216/14* (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) *H01B 7/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/036301
- (22) 国際出願日: 2021年9月30日(30.09.2021)
- (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 2020-166523 2020年9月30日(30.09.2020) JP
- (71) 出願人: 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2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 井坂 忠晴 (ISAKA, Tadaharu); 〒5308323 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 Osaka (JP). 善家 佑美 (ZENKE, Yumi); 〒5308323 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 Osaka (JP). 山本 有香里 (YAMAMOTO, Yukari); 〒5308323 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 Osaka (JP). 津田 早登 (TSUDA, Hayato); 〒5308323 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 Osaka (JP). 青山 高久 (AOYAMA, Takahisa); 〒5308323 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 Osaka (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号西新宿KNビル 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COPOLYMER, INJECTION MOLDED ARTICLE, AND MEMBER TO BE COMPRESSED

(54) 発明の名称: 共重合体、射出成形体、および被圧縮部材

(57) Abstract: Provided is a copolymer which contains tetrafluoroethylene units and fluoro(alkyl vinyl ether) units. The content of fluoro(alkyl vinyl ether) units is 2.0-2.8 mass% relative to all monomer units. The copolymer has a melt flow rate of 5-23 g/10 min at 372°C. The number of functional groups is 50 or less per 10^6 main chain carbon atoms.

(57) 要約: テトラフルオロエチレン単位およびフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位を含有し、フルオロ(アルキルビニルエーテル)単位の含有量が、全単量体単位に対して、2.0~2.8質量%であり、372°Cにおけるメルトフローレートが、5~23g/10分であり、官能基数が、主鎖炭素数 10^6 個あたり、50個以下である共重合体を提供する。



WO 2022/071530 A1

明 細 書

発明の名称： 共重合体、射出成形体、および被圧縮部材

技術分野

[0001] 本開示は、共重合体、射出成形体、および被圧縮部材に関する。

背景技術

[0002] 機械的特性、化学的特性、電気的特性などに優れており、しかも、溶融加工が可能なフッ素樹脂として、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）が知られている。

[0003] たとえば、特許文献1には、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位、及び、1種類以上のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を有する含フッ素重合体からなる封止材料であって、上記含フッ素重合体は、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位が全重合単位に対して4.0質量%以下であり、かつ、メルトフローレートが0.1～100g/10分であることを特徴とする封止材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-177574号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示では、ガラス転移温度が高く、射出成形法により容易に成形することができ、成形に用いる金型を腐食させにくく、電気特性に優れる共重合体であって、さらには、水蒸気低透過性に非常に優れ、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、圧縮応力に対する耐クラック性、耐熱変形性および耐摩耗性に優れており、高温でのシール性に非常に優れており、電解液中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] 本開示によれば、テトラフルオロエチレン単位およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位を含有し、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、2.0～2.8質量%であり、372℃におけるメルトフローレートが、5～23g/10分であり、官能基数が、主鎖炭素数10⁶個あたり、50個以下である共重合体が提供される。
- [0007] また、本開示によれば、上記の共重合体を含有する射出成形体が提供される。
- [0008] また、本開示によれば、上記の共重合体を含有する被圧縮部材が提供される。
- [0009] また、本開示によれば、上記の共重合体を含有する押出成形体が提供される。
- [0010] また、本開示によれば、上記の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。
- [0011] また、本開示によれば、上記の共重合体を含有するフィルムが提供される。

発明の効果

- [0012] 本開示によれば、ガラス転移温度が高く、射出成形法により容易に成形することができ、成形に用いる金型を腐食させにくく、電気特性に優れる共重合体であって、さらには、水蒸気低透過性に非常に優れ、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、圧縮応力に対する耐クラック性、耐熱変形性および耐摩耗性に優れており、高温でのシール性に非常に優れており、電解液中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共重合体を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]図1は、電解液漏出試験に用いる試験治具の概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0014] 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。

- [0015] 本開示の共重合体は、テトラフルオロエチレン（TFE）単位およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）単位を含有する。
- [0016] 特許文献1には、車載用の二次電池は、使用環境下において時には85℃以上という高温に晒されることもあり、電池内部の気密性及び液密性を保つためには、そのような苛酷な使用条件下でも封止材料が十分な圧縮復元性を保持し、電池缶体と封口体との高い密着性を維持できることが重要であることが記載されている。
- [0017] しかしながら、さらに高温の環境においても優れたシール性を発揮することができる共重合体が求められている。特に、共重合体のガラス転移温度を超える温度においても、優れたシール性を発揮することができる共重合体が求められている。
- [0018] TFE単位およびPPVE単位を含有する共重合体のPPVE単位の含有量、メルトフローレート（MFR）および官能基数を適切に調整することにより、共重合体のガラス転移温度が十分に上昇し、優れた耐熱性を示すことが見出された。また、このような共重合体が、射出成形法により容易に成形することができ、成形に用いる金型を腐食させにくく、電気特性にも優れることも見出された。さらに、このような共重合体を有する成形体が、水蒸気低透過性に非常に優れ、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、圧縮応力に対する耐クラック性、耐熱変形性および耐摩耗性に優れており、高温でのシール性に非常に優れており、電解液中にフッ素イオンを溶出させにくいことも、あわせて見出された。
- [0019] 本開示の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。
- [0020] 共重合体のPPVE単位の含有量は、全単量体単位に対して、2.0～2.8質量%である。共重合体のPPVE単位の含有量は、好ましくは2.1質量%以上であり、より好ましくは2.2質量%以上であり、さらに好まし

くは2.3質量%以上であり、特に好ましくは2.4質量%以上であり、好ましくは2.7質量%以下である。共重合体のPPVE単位の含有量が上記範囲内にあることにより、ガラス転移温度が一層高い共重合体を得ることができ、水蒸気低透過性に非常に優れ、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、圧縮応力に対する耐クラック性、耐熱変形性および耐摩耗性に優れており、高温でのシール性に非常に優れた成形体を与える共重合体を得ることができる。

[0021] 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97.2~98.0質量%であり、より好ましくは97.8質量%以下であり、さらに好ましくは97.7質量%以下であり、尚さらに好ましくは97.7質量%以下であり、特に好ましくは97.6質量%以下であり、好ましくは97.3質量%以上である。共重合体のTFE単位の含有量が上記範囲内にあることにより、ガラス転移温度が一層高い共重合体を得ることができ、水蒸気低透過性に非常に優れ、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、圧縮応力に対する耐クラック性、耐熱変形性および耐摩耗性に優れており、高温でのシール性に非常に優れた成形体を与える共重合体を得ることができる。

[0022] 本開示において、共重合体中の各単量体単位の含有量は、 ^{19}F -NMR法により測定する。

[0023] 共重合体は、TFEおよびPPVEと共重合可能な単量体に由来する単量体単位を含有することもできる。この場合、TFEおよびPPVEと共重合可能な単量体単位の含有量は、共重合体の全単量体単位に対して、好ましくは0~4.0質量%であり、より好ましくは0.05~0.80質量%であり、さらに好ましくは0.1~0.5質量%である。

[0024] TFEおよびPPVEと共重合可能な単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、 $\text{CZ}^1\text{Z}^2=\text{CZ}^3(\text{CF}_2)_n\text{Z}^4$ (式中、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、同一または異なって、HまたはFを表し、 Z^4 は、H、FまたはClを表し、 n は2~10の整数を表す。)で表されるビニル単量体、および

、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^1$ （式中、 Rf^1 は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）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等が挙げられる。なかでも、HFPが好ましい。

[0025] 共重合体としては、TFE単位およびPPVE単位のみからなる共重合体、および、TFE/HFP/PPVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、TFE単位およびPPVE単位のみからなる共重合体がより好ましい。

[0026] 共重合体のメルトフローレート（MFR）は、5～23 g/10分である。共重合体のMFRは、好ましくは6 g/10分以上であり、より好ましくは7 g/10分以上であり、さらに好ましくは8 g/10分以上であり、好ましくは21 g/10分以下であり、より好ましくは20 g/10分以下であり、さらに好ましくは19 g/10分以下であり、特に好ましくは18 g/10分以下であり、最も好ましくは16 g/10分以下である。共重合体のMFRが上記範囲内にあることにより、射出成形法により容易に成形することができ、水蒸気低透過性に非常に優れ、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、耐摩耗性および耐熱変形性に優れ、高温でのシール性に非常に優れた成形体を与える共重合体が得られる。

[0027] 本開示において、MFRは、ASTM D1238に従って、メルトインデクサーを用いて、372℃、5 kg荷重下で内径2.1 mm、長さ8 mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量（g/10分）として得られる値である。

[0028] MFR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。

[0029] 本開示において、共重合体の主鎖炭素数 10^6 個当たりの官能基数は、50個以下である。共重合体の主鎖炭素数 10^6 個当たりの官能基数は、好ましくは40個以下であり、より好ましくは30個以下であり、さらに好ましくは20個以下であり、尚さらに好ましくは15個以下であり、特に好ましくは

10個以下であり、最も好ましくは6個未満である。共重合体の官能基数が上記範囲内にあることにより、金型を用いる成形時の金型を一層腐食させにくく、共重合体の電気特性に一層向上させることができる。また、電解液低透過性に一層優れ、電解液を一層漏出させにくく、電解液中にフッ素イオンを一層溶出させにくい成形体を与える共重合体を得ることができる。さらに、共重合体の官能基数が上記範囲内にあることにより、共重合体の官能基が分解してガスが発生して、発泡などの成形不良が生じることを抑制できる。

[0030] 上記官能基の種類の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。

[0031] 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、上記共重合体をコールドプレスにより成形して、厚さ0.25～0.30mm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。

[0032]
$$N = I \times K / t \quad (A)$$

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

[0033] 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FT-IR測定データから決定したものである。

[表1]

表 1

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	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$
-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, -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	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

[0034] $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COF}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ の吸収周波数は、それぞれ表中に示す、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH free}$ と $-\text{COOH bonded}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ の吸収周波数から数十カイザー (cm^{-1}) 低くなる。

[0035] たとえば、 $-\text{COF}$ の官能基数とは、 $-\text{CF}_2\text{COF}$ 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、 $-\text{CH}_2\text{COF}$ 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。

[0036] 官能基は、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。官能基数は、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ および $-\text{CH}_2\text{OH}$ の合計数であってよい。

[0037] 上記官能基は、たとえば、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、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 $-\text{CH}_2\text{OH}$ の構造を有する過酸化剤を使用した場合、共重合体の主鎖末端に $-\text{CH}_2\text{OH}$ 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、上記官能基が共重合体の側鎖末端に導入される。

- [0038] このような官能基を有する共重合体を、フッ素化処理することによって、上記範囲内の官能基数を有する共重合体を得ることができる。すなわち、本開示の共重合体は、フッ素化処理されたものであることが好ましい。本開示の共重合体は、 $-CF_3$ 末端基を有することも好ましい。
- [0039] 共重合体の融点は、好ましくは $305\sim 317^\circ C$ であり、より好ましくは $305\sim 315^\circ C$ である。融点が上記範囲内にあることにより、特に高温でのシール性に一層優れた成形体を与える共重合体を得ることができる。
- [0040] 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。
- [0041] 共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、好ましくは $95^\circ C$ 以上であり、より好ましくは $98^\circ C$ 以上であり、より好ましくは $99^\circ C$ 以上であり、好ましくは $110^\circ C$ 以下であり、より好ましくは $105^\circ C$ 以下であり、さらに好ましくは $103^\circ C$ 以下である。本開示の共重合体は、このように高いガラス転移温度を有することができることから、優れた耐熱性を示し、特に高温でのシール性により一層優れた成形体を与える共重合体を得ることができる。
- [0042] 本開示において、ガラス転移温度は、動的粘弾性測定により測定できる。
- [0043] 共重合体の水蒸気透過度は、好ましくは $8.5\text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2$ 以下であり、より好ましくは $8.0\text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $7.9\text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2$ 以下であり、よりさらに好ましくは $7.6\text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2$ 以下である。本開示の共重合体は、TFE単位およびPPVE単位を含有する共重合体のPPVE単位の含有量、メルトフローレート（MFR）および官能基数が適切に調整されていることから、非常に優れた水蒸気低透過性を有する。そのため、本開示の共重合体を含有する成形体を例えば、二次電池の被圧縮部材として用いることにより、高温多湿条件下でも水分の透過を効果的に防止することができる。
- [0044] 本開示において、水蒸気透過度は、温度 $95^\circ C$ 、30日間の条件で、測定できる。水蒸気透過度の具体的な測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。

- [0045] 共重合体の電解液透過度は、好ましくは $7.5 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2$ 以下であり、より好ましくは $7.3 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $7.1 \text{ g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2$ 以下である。本開示の共重合体は、TFE単位およびPPVE単位を含有する共重合体のPPVE単位の含有量、メルトフローレート（MFR）および官能基数が適切に調整されていることから、非常に優れた電解液低透過性を有する。そのため、本開示の共重合体を含有する成形体を例えば、二次電池の被圧縮部材として用いることにより、二次電池内に収容された電解液の透過を効果的に防止することができる。
- [0046] 本開示において、電解液透過度の具体的な測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。
- [0047] 本開示の共重合体は、電解液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 1.0 ppm 以下であり、より好ましくは 0.8 ppm 以下であり、さらに好ましくは 0.7 ppm 以下である。溶出フッ素イオン量が上記範囲内にあることにより、非水電解液電池中でのHFなどのガスの発生を一層抑制できたり、非水電解液電池の電池性能の劣化および短寿命化を一層抑制できる。
- [0048] 本開示において、電解液浸漬試験は、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 2 g のジメチルカーボネート（DMC）とを入れたガラス製サンプル瓶を、 80°C の恒温槽に入れて、144時間放置することにより、行うことができる。
- [0049] 本開示の共重合体は、高温でのシール性に非常に優れる成形体を与えることができる。高温でのシール性は、 150°C での貯蔵弾性率（ E' ）、 150°C での復元量および 150°C での面圧を測定することにより、評価することができる。 150°C での貯蔵弾性率（ E' ）が高く、 150°C での復元量大きい共重合体は、十分な反発弾性を高温においても長期間発揮し続けることを可能にする。また、 150°C での面圧が高い共重合体は、高温でのシール性に優れる成形体を与えることができる。本開示の共重合体は、共重合

体のガラス転移温度を超える高温においても、優れたシール性を示す成形体を与えることができる。

[0050] 共重合体の150℃での貯蔵弾性率(E')は、好ましくは140MPa以上であり、より好ましくは145MPa以上であり、さらに好ましくは148MPa以上であり、好ましくは1000MPa以下であり、より好ましくは500MPa以下であり、さらに好ましくは300MPa以下である。共重合体の150℃での貯蔵弾性率(E')が上記範囲内にあることにより、十分な反発弾性を高温においても長期間発揮し続けることができ、高温でのシール性により一層優れた成形体を与える共重合体を得ることができる。

[0051] 貯蔵弾性率(E')は、昇温速度2℃/分、周波数10Hz条件下で、30~250℃の範囲で、動的粘弾性測定を行うことにより、測定することができる。150℃での貯蔵弾性率(E')は、共重合体のPPVE単位の含有量およびメルトフローレート(MFR)を調整することにより、高めることができる。

[0052] 共重合体の150℃における面圧は、好ましくは1.60MPa以上であり、より好ましくは1.65MPa以上であり、さらに好ましくは1.70MPa以上であり、上限は特に限定されないが、3.00MPa以下であってよい。150℃での面圧は、共重合体のPPVE単位の含有量、メルトフローレート(MFR)および官能基数を調整することにより、高めることができる。

[0053] 面圧は、共重合体から得られる試験片を50%の圧縮変形率で変形させた状態で、150℃で18時間放置し、圧縮状態を解放し、室温で30分放置した後、試験片の高さ(圧縮変形させた後の試験片の高さ)を測定し、圧縮変形させた後の試験片の高さと150℃での貯蔵弾性率(MPa)とから、次式により算出することができる。

$$150^{\circ}\text{C面圧 (MPa)} = (t_2 - t_1) / t_1 \times E'$$

t_1 : 圧縮変形させる前の試験片の元の高さ (mm) × 50%

t_2 : 圧縮変形させた後の試験片の高さ (mm)

E' : 150°Cでの貯蔵弾性率 (MPa)

- [0054] 共重合体の150°Cでの復元量は、面圧の測定と同じ方法により測定できる。成形体の150°Cでの復元量は、試験片を50%の圧縮変形率で変形させた場合の、圧縮変形させた後の試験片の高さ (t_2) と圧縮変形させる前の試験片の元の高さ (t_1) との差 ($t_2 - t_1$) である。成形体の150°Cでの復元量は、共重合体のPPVE単位の含有量、メルトフローレート (MFR) および官能基数を調整することにより、増加させることができる。
- [0055] 本開示の共重合体の6GHzにおける誘電正接は、好ましくは 6.0×10^{-4} 以下であり、より好ましくは 5.0×10^{-4} 以下であり、さらに好ましくは 4.0×10^{-4} 以下である。近年、送信する情報量の増加にともなって、ますます高周波数領域の電波が使用される傾向にある。たとえば高周波無線LANや衛星通信、携帯電話基地局などには3~30GHzのマイクロ波が使用される。このような高周波を使用する通信機器に使用する資材の材料として、低い誘電正接 ($\tan \delta$) を有する材料が求められている。本開示の共重合体の誘電正接が上記範囲にあると、高周波信号の減衰率が大きく低減するため、好ましい。
- [0056] 本開示において、誘電正接は、アジレントテクノロジー社製ネットワークアナライザおよび空洞共振器を用いて、共振周波数および電界強度の変化を、20~25°Cの温度範囲下で測定して得られる値である。
- [0057] 本開示の共重合体は、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合などの重合方法により、製造することができる。重合方法としては、乳化重合または懸濁重合が好ましい。これらの重合において、温度、圧力などの各条件、重合開始剤やその他の添加剤は、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。
- [0058] 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重合開始剤を使用できる。
- [0059] 油溶性ラジカル重合開始剤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、ジ-2-エトキシエ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；

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-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；

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；

などが代表的なものとしてあげられる。

[0060] ジ[フルオロ（またはフルオロクロロ）アシル]パーオキサイド類としては、 $[(RfCOO)-]_2$ （Rfは、パーフルオロアルキル基、 ω -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サイドが挙げられる。

[0061] ジ[フルオロ（またはフルオロクロロ）アシル]パーオキサイド類としては、たとえば、ジ（ ω -ハイドロドデカフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（ ω -ハイドロテトラデカフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（ ω -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、ジ（パーフルオロプロピオニル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロブチリル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロパレリル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロヘプタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（パーフルオロノナノイル）パーオキサイド、ジ（ ω -クロロヘキサフルオロブチリル）パーオキサイド、ジ（ ω -クロロドデカフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（ ω -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、 ω -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル- ω -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、 ω -クロロヘキサフルオロブチリル- ω -クロロドデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、 ω -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチリル-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。

[0062] 水溶性ラジカル重合開始剤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、ジコハク酸パーオキサイド、ジグルタル酸パーオキサイドなどの有機過酸化物、*t*-ブチルパーマレート、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどが挙げられる。亜硫酸塩類のような還元剤を過酸化物に組み合わせて使用してもよく、その使用量は過酸化物に対して0.1～20倍であってよい。

[0063] 重合においては、界面活性剤、連鎖移動剤、および、溶媒を使用することができ、それぞれ従来公知のものを使用することができる。

[0064] 界面活性剤としては、公知の界面活性剤が使用でき、たとえば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが使用できる。なかでも、含フッ素アニオン性界面活性剤が好ましく、エーテル結合性酸素を含んでもよい（すなわち、炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい）、炭素数4～20の直鎖または分岐した含フッ素アニオン性界面活性剤がより好ましい。界面活性剤の添加量（対重合水）は、好ましくは50～5000ppmである。

[0065] 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、シクロヘキサンなどの炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族類；アセトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；メチルメルカプタンなどのメルカプタン類；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などが挙げられる。連鎖移動剤の添加量は、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、通常重合溶媒に対して0.0

1～20質量%の範囲で使用される。

[0066] 溶媒としては、水や、水とアルコールとの混合溶媒等が挙げられる。

[0067] 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、 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$ 等のハイドロクロロフルオロアルカン類； $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ 等のクロロフルオロアルカン類； $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等のハイドロフルオロアルカン類； $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{F}_5\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 等のハイドロフルオロエーテル類；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、水性媒体に対して10～100質量%が好ましい。

[0068] 重合温度としては特に限定されず、0～100℃であってよい。重合圧力は、用いる溶媒の種類、量および蒸気圧、重合温度等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。

[0069] 重合反応により共重合体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共重合体を凝析させ、洗浄し、乾燥することにより、共重合体を回収できる。また、重合反応により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、共重合体を回収できる。乾燥することによりパウダーの形状で共重合体を回収できる。

[0070] 重合により得られた共重合体を、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共

重合体を溶融押し出しし、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、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、好ましくは共重合体の融点+20℃~共重合体の融点+140℃である。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。

[0071] 重合により得られた共重合体を、フッ素化処理してもよい。フッ素化処理は、フッ素化処理されていない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、共重合体の-COOH、-COOCH₃、-CH₂OH、-COF、-CF=CF₂、-CONH₂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-CF₂Hなどの官能基を、熱的に極めて安定な-CF₃に変換することができる。結果として、共重合体の-COOH、-COOCH₃、-CH₂OH、-COF、-CF=CF₂、-CONH₂、および、-CF₂Hの合計数（官能基数）を容易に上述した範囲に調整できる。

[0072] 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、F₂ガス、CoF₃、AgF₂、UF₆、OF₂、N₂F₂、CF₃OF、フッ化ハロゲン（たとえばIF₅、CIF₃）などが挙げられる。

[0073] F₂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。

[0074] フッ素化処理の条件は、特に限定されず、溶融させた状態の共重合体とフ

フッ素含有化合物とを接触させてもよいが、通常、共重合体の融点以下、好ましくは20～240℃、より好ましくは100～220℃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共重合体をフッ素ガス（F₂ガス）と接触させるものが好ましい。

[0075] 本開示の共重合体と、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。

[0076] 充填剤としては、たとえば、シリカ、カオリン、クレイ、有機化クレイ、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。

[0077] 上記その他の成分として、上記した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。

[0078] 上記組成物の製造方法としては、共重合体とその他の成分とを乾式で混合する方法や、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。

[0079] 本開示の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。本開示の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、本開示の共重合体は上述した特性を有するものであるので、上記成形材料として使用することが好ましい。

[0080] 本開示の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。

[0081] 上記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。

[0082] 上記成形体の形状としては特に限定されず、例えば、ホース、パイプ、チューブ、電線被覆、シート、シール、ガスケット、パッキン、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器等であってもよい。

[0083] 本開示の共重合体、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 사용되는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ス

ケット、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、ガスケット、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；

[0084] 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。

[0085] 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

プも挙げる事ができる。

[0086] 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、ベロース、スパーサ、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。

[0087] 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。

[0088] 本開示の共重合体を含有する成形体は、耐熱性に優れており、金型を腐食させることなく容易に射出成形法により製造することができ、水蒸気低透過性に非常に優れており、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、圧縮応力に対する耐クラック性、耐熱変形性および耐摩耗性に優れており、高温でのシール性に優れており、電解液中にフッ素イオンを溶出させにくいことから、共重合体を含有する被圧縮部材として、好適に利用することができる。

[0089] 本開示の被圧縮部材は、高い圧縮変形率で変形させても、高い面圧を示す。本開示の被圧縮部材は、10%以上の圧縮変形率で圧縮変形した状態で用いることができ、20%以上または25%以上の圧縮変形率で圧縮変形した状態で用いることができる。本開示の被圧縮部材を、このような高い圧縮変形率で変形させて用いることによって、一定の反発弾性を長期間維持することができる、封止特性および絶縁特性を長期間維持できる。

[0090] 本開示の被圧縮部材は、高温で高い圧縮変形率で変形させても、高い貯蔵弾性率、高い復元量および高い面圧を示す。本開示の被圧縮部材は、150℃以上で、10%以上の圧縮変形率で圧縮変形した状態で用いることができ、150℃以上で、20%以上または25%以上の圧縮変形率で圧縮変形した状態で用いることができる。本開示の被圧縮部材を、このような高温で、高い圧縮変形率で変形させて用いることによって、一定の反発弾性を高温下

でも長期間維持することができ、高温での封止特性および絶縁特性を長期間維持できる。

[0091] 上記の圧縮変形率は、被圧縮部材が圧縮された状態で用いられる場合に、最も圧縮変形率が大きい部位の圧縮変形率である。たとえば、扁平な被圧縮部材が、その厚み方向に圧縮した状態で用いられる場合には、厚み方向の圧縮変形率である。また、たとえば、被圧縮部材の一部のみが圧縮された状態で用いられる場合は、圧縮された部位の圧縮変形率のうち、最も圧縮変形率が大きい部位の圧縮変形率である。

[0092] 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。

[0093] 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、水蒸気低透過性に非常に優れており、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、圧縮応力に対する耐クラック性、耐熱変形性および耐摩耗性に優れており、高温でのシール性に非常に優れており、電解液中にフッ素イオンを溶出させにくいことから、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。

[0094] 本開示の被圧縮部材は、非水電解液にフッ素イオンを溶出させにくい。したがって、本開示の被圧縮部材を用いることによって、非水電解液中のフッ素イオン濃度の上昇を抑制することができる。結果として、本開示の被圧縮部材を用いることによって、非水電解液電池中でのHFなどのガスの発生を抑制できたり、非水電解液電池の電池性能の劣化および短寿命化を抑制できたりする。

[0095] 本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池中でのHFなどのガスの発生を一

層抑制できたり、非水電解液電池の電池性能の劣化および短寿命化を一層抑制できたりすることから、電解液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、1.0 ppm以下であることが好ましく、0.8 ppm以下であることが好ましく、0.7 ppm以下であることがより好ましい。電解液浸漬試験は、被圧縮部材を用いて、成形体（15 mm×15 mm×0.2 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2 gのジメチルカーボネート（DMC）とを入れたガラス製サンプル瓶を、80℃の恒温槽に入れて、144時間放置することにより、行うことができる。

[0096] 本開示の被圧縮部材は液密性および電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させたり、透過させたりしにくい。したがって、本開示の被圧縮部材を用いることによって、非水電解液電池の電池性能不良および短寿命化を抑制できる。

[0097] 本開示の被圧縮部材の電解液漏出量は、非水電解液電池の電池性能不良および短寿命化を一層抑制できることから、好ましくは0.0030 g/1000 hrs以下であり、より好ましくは0.0025 g/1000 hrs以下である。被圧縮部材の電解液漏出量は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0098] 本開示の被圧縮部材は、水蒸気を透過させにくい。したがって、本開示の被圧縮部材を用いることによって、二次電池に外部から水蒸気が透過することを抑制することができる。結果として、本開示の被圧縮部材を用いることによって非水電解液電池の電池性能の劣化および短寿命化を抑制できる。

[0099] 本開示の被圧縮部材の水蒸気透過度は、非水電解液電池の電池性能の劣化および短寿命化を一層抑制できることから、好ましくは8.5 g·cm/m²以下であり、より好ましくは8.0 g·cm/m²以下であり、さらに好ましくは7.9 g·cm/m²以下であり、よりさらに好ましくは7.6 g·cm/m²以下である。被圧縮部材の水蒸気透過度は、温度95℃、30日間の条件で、測定できる。

- [0100] 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、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。
- [0101] 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。
- [0102] 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。
- [0103] 本開示の被圧縮部材は、耐熱性および耐熱変形性に優れており、高温でのシール性にも非常に優れていることから、高温となる環境下で好適に使用できる。たとえば、本開示の被圧縮部材は、最高温度が40℃以上となる環境下で使用することが好適である。たとえば、本開示の被圧縮部材は、最高温度が150℃以上となる環境下で使用することが好適である。本開示の被圧縮部材がこのような高温になり得る場合としては、たとえば、被圧縮部材を圧縮した状態で電池に取り付けた後、その他の電池部材を溶接により電池に取付ける場合や、非水電解液電池が発熱した場合などが挙げられる。
- [0104] 本開示の被圧縮部材は、水蒸気低透過性に非常に優れており、電解液低透過性に優れ、電解液を漏出させにくく、圧縮応力に対する耐クラック性、耐

熱変形性および耐摩耗性に優れており、高温でのシール性に非常に優れており、電解液中にフッ素イオンを溶出させにくいことから、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。たとえば、非水電解液二次電池などの電池の充電時には、電池の温度が一時的に40℃以上、特に一時的に150℃以上となることがある。本開示の被圧縮部材は、非水電解液二次電池などの電池中で、高温で高い圧縮変形率で変形させて使用しても、さらには、高温で非水電解液と接触しても、高い反発弾性が損なわれない。したがって、本開示の被圧縮部材を封止部材として使用した場合には、優れた封止特性を有するとともに、該封止特性が高温下においても長期間維持される。また、本開示の被圧縮部材は、上記の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。

- [0105] 本開示の共重合体は、6GHzでの誘電正接が低いものであることから、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。
- [0106] 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、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。
- [0107] 上記高周波信号伝送用製品において、本開示の共重合体は、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。
- [0108] 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。

[0109] 上記（３）被覆電線としては、本開示の共重合体を含有する被覆層を備える被覆電線が好ましい。すなわち、本開示の共重合体を含有する成形体は、共重合体を含有する被覆層として、好適に利用することができる。

[0110] 市販されているテトラフルオロエチレン／フルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体は、 260°C の連続使用温度を有することが知られている。連続使用温度とは、ポリマーが連続的に耐えられる最高作動温度を意味する。

近年、より過酷な作業環境で使用できる、言い換えると 260°C を超える連続使用温度を有する共重合体が必要とされている。油田やガス田における数多くの現実世界の工業用途においては、建設工事などで遭遇する極度に高い作動温度に耐えるために、 260°C を超える連続使用温度を有する溶融加工可能なポリマー材料を有する必要性が生じつつある。例えば、深掘を行う場合、データ通信ケーブルは、ダウンホール坑井内で 280°C 以上の温度に曝露させられる可能性がある。

本開示の共重合体を含有する成形体は、 280°C の連続使用温度を有することを可能にする。本開示の共重合体を含有する成形体は、 280°C という極めて高い温度においても融解することなく、成形体からなる被覆層が熱負荷に起因する破裂若しくは割れ目を形成せず被覆を保ち、連続的に使用できる。そのため、本開示の共重合体を含有する成形体は、最高温度が 280°C 以上となる環境で用いられる被覆電線が備える、被覆層としての使用に適する。

[0111] 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、被覆層が優れた耐熱性および低い誘電正接を有していることから、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、なかでも高周波伝送ケーブルに好適である。

- [0112] 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。
- [0113] 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。
- [0114] 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。
- [0115] 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。本開示の共重合体を含有する成形体は、共重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。
- [0116] 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。
- [0117] 気泡の平均泡径は限定されるものではないが、例えば、60 μ m以下であることが好ましく、45 μ m以下であることがより好ましく、35 μ m以下であることが更に好ましく、30 μ m以下であることが更に好ましく、25 μ m以下であることが特に好ましく、23 μ m以下であることが殊更に好ましい。また、平均泡径は、0.1 μ m以上であることが好ましく、1 μ m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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 被覆電線は、たとえば、押出機を用いて、共重合体を加熱し、共重合体が溶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。

[0121] 被覆層の形成に際しては、共重合体を加熱し、共重合体が溶融した状態で、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、溶融状

態の共重合体中に溶解する。

[0122] 本開示の共重合体を含有する成形体は、耐熱性に優れていることから、共重合体を含有するフィルムとして好適に利用することができる。

[0123] テトラフルオロエチレンとフルオロ（アルキルビニルエーテル）との共重合体は、耐薬品性および耐熱性に優れ、かつ溶融成形が可能であるため、離型フィルムや、OA機器に用いるロールの表面材料として有用である。近年、薄膜製品の製造においては、熱ラミネート加工に耐え得る高い耐熱性が求められ、OA機器分野においては、カラー化及び高速化が進み、定着部のロールの表面材料にも、より高い耐熱性が求められるという、シビアな状況が続いている。

[0124] 本開示の共重合体は、TFE単位およびPPVE単位を含有する共重合体のPPVE単位の含有量およびメルトフローレート（MFR）が適切に調整されていることから、該共重合体から形成されるフィルムは高い耐熱性を有する。上記した熱ラミネート加工においては、100～300℃付近までという幅広い温度条件に耐え得ることが要されるが、本開示の共重合体は、上記構成を有するため、過酷な温度状況下でも好適に用いることができる。本開示の共重合体を含有するフィルムは、280℃という極めて高い温度においても融解することなく、その高いガラス転移温度のため、100℃近くまで軟化に耐えることが可能である。したがって、本開示の共重合体を含有するフィルムは、最高温度が280℃以上となる環境で用いられる耐熱フィルムとしての使用に適する。

[0125] 上記離型フィルムは、本開示の共重合体を、溶融押出成形、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、溶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。

本開示の共重合体を、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。特に溶融押

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。

[0126] 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

[0127] 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。

[0128] 実施例及び比較例の各数値は以下の方法により測定した。

[0129] (単量体単位の含有量)

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プン社製、AVANCE 300 高温プローブ)により測定した。

[0130] (メルトフローレート (MFR))

ASTM D1238に従って、メルトインデクサーG-01(東洋精機製作所社製)を用いて、372℃、5kg荷重下で内径2.1mm、長さ8mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量(g/10分)を求めた。

[0131] (官能基数)

共重合体のペレットを、コールドプレスにより成形して、厚さ0.25~0.30mm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、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た。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。

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

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

参考までに、本開示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。モル吸光係数は低分子モデル化合物のFTIR測定データから決定したものである。

[0132] [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	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$
-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, -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	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

[0133] (融点)

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 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C から 350°C までの1度目の昇温を行い、続けて、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 350°C から 200°C まで冷却し、再度、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 200°C から 350°C 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。

[0134] (ガラス転移温度(T_g))

動的粘弾性装置DVA-220(アイティー計測制御社製)を用いた動的粘弾性測定を行い求めた。昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、周波数 10Hz で測定し、 $\tan\delta$ 値のピークにおける温度をガラス転移温度として求めた。

[0135] 実施例1

174L容積のオートクレーブに純水53.8Lを投入し、十分に窒素置換を行った後、パーフルオロシクロブタン41.7kgとパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)0.44kg、メタノール0.61kgとを仕込み、系内の温度を 35°C 、攪拌速度を 200rpm に保った。次

いで、テトラフルオロエチレン（TFE）を0.5MPaまで圧入した後、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液0.224kgを投入して重合を開始した。重合の進行とともに系内圧力が低下するので、TFEを連続供給して圧力を一定にし、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.022kg追加して7時間重合を継続した。TFEを放出して、オートクレーブ内を大気圧に戻した後、得られた反応生成物を水洗、乾燥して30kgの粉末を得た。

[0136] 得られた粉末を、スクリー押出機（商品名：PCM46、池貝社製）により360℃にて溶融押出して、TFE/PPVE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PPVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0137] 得られたペレットを、真空振動式反応装置 VVD-30（大川原製作所社製）に入れ、210℃に昇温した。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、210℃の温度下で10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た。フッ素化し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。

[0138] 実施例2

PPVEを0.49kg、メタノールを0.96kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.025kg追加に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0139] 実施例3

PPVEを0.53kg、メタノールを0.42kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.027kg追加、重合時間を7.5時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に

示す。

[0140] 実施例 4

PPVEを0.53kg、メタノールを1.04kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.027kg追加、重合時間を7.5時間、真空振動式反応装置の昇温温度を180℃、反応を180℃の温度下で10時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0141] 実施例 5

PPVEを0.53kg、メタノールを1.29kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.027kg追加、重合時間を7.5時間、真空振動式反応装置の昇温温度を180℃、反応を180℃の温度下で10時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0142] 実施例 6

PPVEを0.55kg、メタノールを0.71kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.028kg追加、重合時間を7.5時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0143] 実施例 7

PPVEを0.55kg、メタノールを1.16kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.028kg追加、重合時間を7.5時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0144] 実施例 8

PPVEを0.57kg、メタノールを0.77kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.029kg追加、重合時間を7.5時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0145] 実施例 9

PPVEを0.53kg、メタノールを1.55kg、ジーンプロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液を0.112kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.027kg追加、重合時間を10時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0146] 実施例 10

PPVEを0.51kg、メタノールを1.38kg、ジーンプロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液を0.112kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.026kg追加、重合時間を10時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0147] 実施例 11

PPVEを0.46kg、メタノールを1.21kg、ジーンプロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液を0.112kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.024kg追加、重合時間を9時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0148] 比較例 1

純水を26.6L、パーフルオロシクロブタンを30.4kg、PPVEを0.77kg、メタノールを3.30kgに変更し、TFEを0.58MPaまで圧入し、ジーンプロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液を0.011kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.031kg追加、重合時間を10時間に変更し、15kgの粉末を得た以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0149] 比較例 2

PPVEを0.25kg、メタノールを2.49kg、ジーンプロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液を0.149kg、PP

VEをTFEの供給1kg毎に0.013kg追加に変更した以外は、実施例1と同様にして、ペレット（フッ素化していないペレット）を得た。結果を表3に示す。

[0150] 比較例3

PPVEを0.53kg、メタノールを0.63kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.027kg追加、重合時間を7.5時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、ペレット（フッ素化していないペレット）を得た。結果を表3に示す。

[0151] 比較例4

PPVEを0.46kg、メタノールを加えず、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液を0.104kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.024kg追加、重合時間を8時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0152] 比較例5

PPVEを0.53kg、メタノールを1.83kg、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液を0.224kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.027kg追加、重合時間を8時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。結果を表3に示す。

[0153]

[表3]

表3

	PPVE 含有量 (質量%)	MFR (g/10分)	官能基数 (個/C10 ⁶)	融点 (°C)	T _g (°C)
実施例1	2.2	11.0	< 6	313	101.0
実施例2	2.4	15.0	< 6	311	100.0
実施例3	2.6	10.0	< 6	310	99.5
実施例4	2.6	17.0	20	310	99.5
実施例5	2.6	21.0	11	310	99.5
実施例6	2.7	13.0	< 6	310	99.5
実施例7	2.7	19.0	< 6	310	99.5
実施例8	2.8	14.0	< 6	310	99.0
実施例9	2.6	8.5	< 6	310	99.5
実施例10	2.5	7.0	< 6	311	100.0
実施例11	2.3	5.6	< 6	312	100.5
比較例1	3.0	17.2	< 6	310	98.5
比較例2	1.3	19.0	261	319	103.5
比較例3	2.6	10.8	211	310	99.5
比較例4	2.3	1.8	< 6	312	100.5
比較例5	2.6	33.0	< 6	310	99.5

[0154] 表3中の「<6」との記載は、官能基数が6個未満であることを意味する。

[0155] 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。

[0156] (水蒸気透過度)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約0.2mmのシート状試験片を作製した。試験カップ(透過面積12.56cm²)内に水を18g入れ、シート状試験片で覆い、PTFEガスケットを挟んで締め付け、密閉した。シート状試験片と水が接するようにして、温度95°Cで30日間保持した後取出し、室温で2時間放置後に質量減少量を測定した。次式により、水蒸気透過度(g・cm/m²)を求めた。表4中、「クラック」との記載は、試験片が圧縮応力に対する耐クラック性に劣っており、試験中に試験片にクラックが生じたことを意味する。

$$\text{水蒸気透過度 (g} \cdot \text{cm/m}^2\text{)} = \text{質量減少量 (g)} \times \text{シート状試験片}$$

の厚さ (c m) / 透過面積 (m²)

[0157] (電解液漏出試験)

射出成形機 (住友重機械工業社製、SE50EV-A) を使用し、シリンダ温度を350~385℃、金型温度を150~200℃として、共重合体を射出成形することにより、外径Φ17.7mm、内径Φ14.3mm、厚み1.6mm t のガスケットを得た。

[0158] 図1に示すように、アルミ合金製のカップ1に電解液2を2g入れた。電解液は、エチレンカーボネート (EC) およびジエチルカーボネート (DEC) を含有し、ECとDECとの体積比 (EC/DEC) が30/70 (体積%) である。カップ1とガスケット圧縮治具3との間にガスケット7を組み込み、蓋4をボルト5で締めて、ガスケット7を圧縮した。蓋4とカップ1との間にスペーサ6を設置し、ガスケット7の圧縮変形率を50%に調整した。このようにして得られた試験治具10の質量を測定した。試験治具10を60℃に加熱した恒温槽に投入し、1000時間放置後に取出し、室温で2時間放置後に質量を測定した。次式により電解液漏出量を求めた。この操作を5回繰り返し、電解液漏出量の平均値を求めた。表4には平均値を記載する。

電解液漏出量 (g / 1000h) = (加熱前の試験治具の質量) - (加熱後の試験治具の質量)

[0159] (復元量)

金型 (内径13mm、高さ38mm) に、上記ペレットを約2g投入した状態で、熱板プレスにて370℃で30分間熔融後、圧力0.2MPa (樹脂圧) で加圧しながら水冷して、高さ約8mmの成形体を作製した。その後、得られた成形体を切削することにより、外径13mm、高さ6mmの試験片を作製した。

[0160] 作製した試験片を、圧縮装置を用いて、常温で、圧縮変形率50%まで圧縮 (つまり、高さ6mmの試験片を、高さ3mm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、150℃で18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、次式により復元量を求めた。

$$\text{復元量 (mm)} = t_2 - t_1$$

t_1 : スペーサの高さ (mm)

t_2 : 圧縮装置から取り外した試験片の高さ (mm)

上記の試験においては、 $t_1 = 3 \text{ mm}$ である。表4中、「クラック」との記載は、試験片が圧縮応力に対する耐クラック性に劣っており、試験中に試験片にクラックが生じたこと意味する。

[0161] (貯蔵弾性率 (E'))

DVA-220 (アイティー計測制御社製) を用いた動的粘弾性測定を行い求めた。サンプル試験片として、長さ25mm、幅5mm、厚み0.2mmのヒートプレス成形シートを用いて、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、周波数10Hz条件下で、 $30^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲で測定を行い、 150°C の貯蔵弾性率 (MPa) を読み取った。

[0162] (150°C における面圧)

150°C での圧縮試験の結果と 150°C における貯蔵弾性率測定の結果から、次式により 150°C 面圧を求めた。

$$150^\circ\text{C面圧 (MPa)} = (t_2 - t_1) / t_1 \times E'$$

t_1 : スペーサの高さ (mm)

t_2 : 圧縮装置から取り外した試験片の高さ (mm)

E' : 150°C での貯蔵弾性率 (MPa)

[0163] (電解液浸漬試験)

金型 (内径120mm、高さ38mm) に、上記ペレットを約5g投入した状態で、熱板プレスにて 370°C で20分間熔融後、圧力1MPa (樹脂圧) で加圧しながら水冷して、厚み約0.2mmの成形体を作製した。その後、得られた成形体を用いて、15mm四方の試験片を作製した。

[0164] 20mLガラス製サンプル瓶に、得られた試験片10枚、および、2gの

電解液（ジメチルカーボネート（DMC））を入れて、サンプル瓶の蓋を閉めた。サンプル瓶を、80℃の恒温槽に入れて、144時間放置することにより、試験片を電解液に浸漬させた。その後、サンプル瓶を恒温槽から取り出し、室温まで冷却してから、サンプル瓶から試験片を取り出した。試験片を取り出した後に残った電解液を、サンプル瓶に入った状態のままで、25℃で管理された部屋で24時間風乾し、超純水2gを加えた。得られた水溶液を、イオンクロマトシステムの測定セルに移し、この水溶液のフッ素イオン量を、イオンクロマトグラフシステム（Thermo Fisher Scientific社製 Dionex ICS-2100）により測定した。

[0165]（金型腐食試験）

ペレット20gをガラス容器（50mlスクリー管）に入れ、HPM38（Crめっき）またはHPM38（Niめっき）により形成された金属柱（5mm四方の四角形状、長さ30mm）を、ガラス容器にペレットに触れないようにぶら下げた。そして、ガラス容器にアルミホイルで蓋をした。ガラス容器をこの状態のままオープンに入れ、380℃で3時間加熱した。その後、加熱したガラス容器をオープンから取り出し、室温まで冷却を行い、金属柱表面の腐食の程度を目視で観察した。腐食程度は次の基準で判定を行った。

○：腐食が観察されない

△：わずかに腐食が観察される

×：腐食が観察される

[0166]（誘電正接）

ペレットを、溶融成形することにより、直径2mmの円柱状の試験片を作製した。作製した試験片を、関東電子応用開発社製6GHz用空洞共振器にセットし、アジレントテクノロジー社製ネットワークアナライザで測定した。測定結果を、ネットワークアナライザに接続されたPC上の関東電子応用開発社製解析ソフト「CPMA」で解析することにより、20℃、6GHz

での誘電正接 ($\tan \delta$) を求めた。

[0167] (電線被覆特性)

各実施例で得られたペレットを用いて、30 mm ϕ 電線被覆成形機 (田辺プラスチック機械社製) により、導体径 0.812 mm の銅導体上に、下記被覆厚みで押出被覆し、被覆電線を得た。電線被覆押出成形条件は以下の通りである。

a) 心導体：軟鋼線導体径 0.812 mm (AWG 20)

b) 被覆厚み：0.9 mm

c) 被覆電線径：2.6 mm

d) 電線引取速度：7 m/分)

e) 押出条件：

・ シリンダ軸径 = 30 mm, $L/D = 22$ の単軸押出成形機

・ ダイ (内径) / チップ (外径) = 26.0 mm / 8.0 mm

押出機の設定温度：バレル部 C-1 (330°C)、バレル部 C-2 (350°C)、バレル部 C-3 (370°C)、ヘッド部 H (380°C)、ダイ部 D-1 (380°C)、ダイ部 D-2 (380°C)。心線予備加熱は 80°C に設定した。

[0168] 得られた被覆電線を、20 cm に切り、10 本を束ねてアルミ箔に包み、280°C のオープン内に 24 時間放置した。熱処理後、アルミ箔から取り出して被覆電線を観察し、被覆層が融着、融解、破裂せずに保たれていることを確認した。表中○で示す。

[0169] (フィルム耐熱性)

各実施例で得られたペレットを用いて、 $\phi 14$ mm 押出機 (井元製作所製) にて、Tダイを用い、フィルムを作成した。押出成形条件は以下の通りである。

a) 巻き取り速度：1 m/分

b) ロール温度：120°C

c) フィルム幅：70 mm

d) 厚み：0.10 mm

e) 押出条件：

・ シリンダ軸径 = 14 mm, L/D = 20 の単軸押出成形機

押出機の設定温度：バレル部 C-1 (330°C)、バレル部 C-2 (350°C)、バレル部 C-3 (370°C)、Tダイ部 (380°C)

得られたフィルムを、長さ 10 cm に切り出し、10 枚重ねにして、アルミ箔に包み、280°C のオーブン内に 24 時間放置した。熱処理後、アルミ箔から取り出してフィルムを観察し、フィルムが融着していないことを確認した。表中○で示す。

[0170] (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 mm のシート状試験片を作製し、10 cm × 10 cm の試験片を切り出した。テーバー摩耗試験機 (No. 101 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、荷重 500 g、摩耗輪 CS-10 (研磨紙 #240 で 20 回転研磨したもの)、回転速度 60 rpm 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。1000 回転後の試験片重量を計量し、同じ試験片でさらに 10000 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。

$$\text{摩耗量 (mg)} = M1 - M2$$

M1 : 1000 回転後の試験片重量 (mg)

M2 : 10000 回転後の試験片重量 (mg)

[0171] (電解液透過度)

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 のシート状試験片を作製した。試験カップ (透過面積 12.56 cm²) 内にジメチルカーボネート (DMC) を 10 g 入れ、シート状試験片で覆い、PTFE ガスケットを挟んで締め付け、密閉した。シート状試験片と DMC が接するようにして、温度 60°C で 30 日間保持した後取出し、室温で 1 時間放置後に質量減少量を測定した。次式により、DMC 透過度 (g · cm / m²) を求め

た。

電解液透過度 ($\text{g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2$) = 質量減少量 (g) \times シート状試験片の厚さ (cm) \div 透過面積 (m^2)

表4中、「クラック」との記載は、試験片が圧縮応力に対する耐クラック性に劣っており、試験中に試験片にクラックが生じたこと意味する。

[0172] (射出成形性)

射出成形機(住友重機械工業社製、SE50EV-A)を使用し、シリンダ温度を395℃、金型温度を220℃、射出速度3mm/sとして、共重合体を射出成形した。金型として、HPM38にCrめっきを施した金型(100mm \times 100mm \times 3mm t、フィルムゲート、ゲートからの流動長が100mm)を用いた。

得られた射出成形体を観察し、以下の基準により評価した。白濁の有無は、目視により確認した。表面の荒れの有無は、射出成形体の表面を触ることにより、確認した。

3 : 射出成形体全体が透明であり、かつ、表面全体が平滑である

2 : 金型のゲートが位置していた箇所から1cmの範囲内に白濁が観察され、かつ、表面全体が平滑である

1 : 金型のゲートが位置していた箇所から1cmの範囲内に白濁が観察され、かつ、金型のゲートが位置していた箇所から1cmの範囲内の表面に荒れが確認される

0 : 金型全体に共重合体が充填されず、所望の形状の成形体を得られない

[0173] (ベンディングクラック試験(耐熱変形性))

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約2mmのシートを製作した。13.5mm \times 38mm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、ASTM D1693に準じて、19mm \times 0.45mmの刃でノッチを入れた。得られたノッチ試験片3個をASTM D1693に準じた

応力亀裂試験治具に取り付け、電気炉にて80℃で2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、耐熱変形性が優れている。

○：亀裂の数が0個である

×：亀裂の数が1個以上である

[0174]

[表4]

表4

	水蒸気透過度 (g・cm/m ²)	電解液漏出量 (g/1000hrs)	復元量 (mm)	150°C貯蔵弾性率 (MPa)	150°C面圧 (MPa)	電解液浸漬試験 溶出フッ素イオン量 (質量ppm)	金型腐食試験		誘電正接	電線被覆特性	フィルム耐熱性	摩耗量 (mg)	電解液透過度 (g・cm/m ²)	射出成形性	耐熱変形性 80°C
							HPM38 (Crめっき)	HPM38 (Niめっき)							
実施例1	7.3	0.0028	0.042	150	2.10	0.6	○	○	0.00034	○	○	21.3	6.4	3	○
実施例2	7.3	0.0029	0.038	153	1.94	0.6	○	○	0.00033	○	○	24.6	6.2	3	○
実施例3	8.1	0.0028	0.039	145	1.89	0.6	○	○	0.00035	○	○	19.9	6.6	3	○
実施例4	7.4	0.0030	0.036	152	1.82	0.6	○	○	0.00038	○	○	25.3	6.2	3	○
実施例5	7.0	0.0030	0.034	153	1.73	0.6	○	○	0.00036	○	○	27.2	6.0	3	○
実施例6	7.9	0.0029	0.038	148	1.87	0.6	○	○	0.00034	○	○	22.0	6.4	3	○
実施例7	7.2	0.0030	0.035	151	1.76	0.6	○	○	0.00033	○	○	25.9	6.1	3	○
実施例8	7.9	0.0029	0.036	144	1.73	0.6	○	○	0.00033	○	○	22.7	6.4	3	○
実施例9	8.4	0.0025	0.040	144	1.92	0.6	○	○	0.00035	○	○	18.4	6.8	3	○
実施例10	8.4	0.0025	0.042	143	2.00	0.6	○	○	0.00035	○	○	17.2	6.9	2	○
実施例11	8.2	0.0025	0.043	143	2.05	0.6	○	○	0.00035	○	○	16.2	7.0	1	○
比較例1	7.9	0.0035	0.032	135	1.44	0.6	○	○	0.00034	—	—	24.3	6.3	3	○
比較例2	クランク	中止	クランク	—	—	1.6	×	×	0.00082	—	—	29.6	クランク	—	×
比較例3	8.0	0.0037	0.037	147	1.81	1.5	×	×	0.00084	—	—	20.4	7.6	3	○
比較例4	9.5	0.0024	0.046	135	2.07	0.6	○	○	0.00036	—	—	11.8	8.0	0	○
比較例5	6.4	0.0035	0.027	159	1.43	0.6	○	○	0.00032	—	—	33.8	5.6	3	×

符号の説明

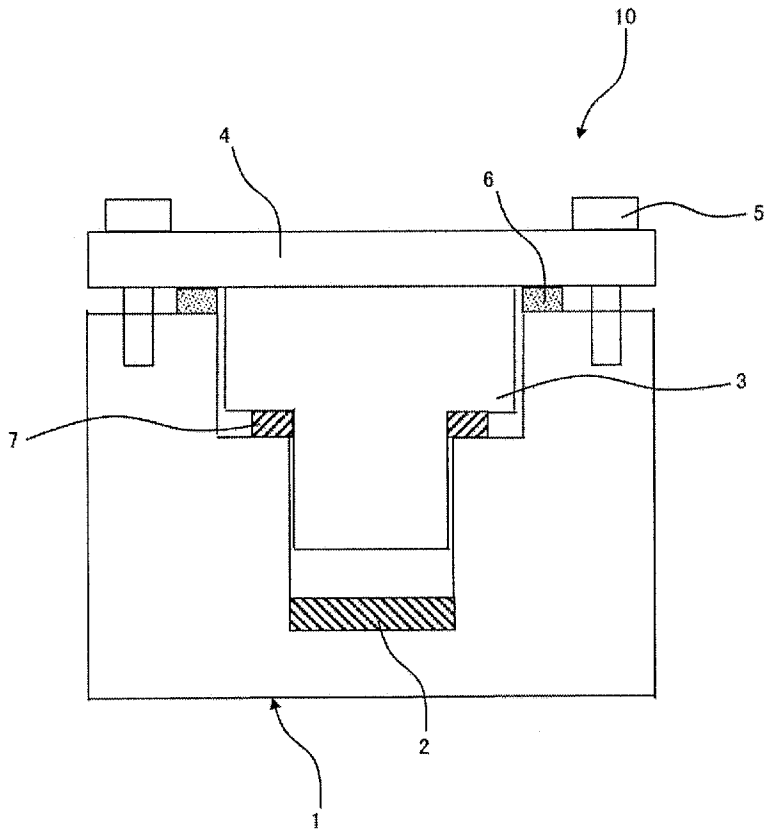
[0175]	10	試験治具
	1	カップ
	2	電解液
	3	ガスケット圧縮治具
	4	蓋
	5	ボルト
	6	スペーサ
	7	ガスケット

請求の範囲

- [請求項1] テトラフルオロエチレン単位およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位を含有し、
- パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、2.0～2.8質量%であり、
- 372℃におけるメルトフローレートが、5～23g/10分であり、
- 官能基数が、主鎖炭素数10⁶個あたり、50個以下である共重合体。
- [請求項2] 請求項1に記載の共重合体を含有する射出成形体。
- [請求項3] 請求項1に記載の共重合体を含有する被圧縮部材。
- [請求項4] 請求項1に記載の共重合体を含有する押出成形体。
- [請求項5] 請求項1に記載の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に記載の共重合体を含有するフィルム。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/036301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 8/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 216/14</i> (2006.01)i; <i>H01B 7/02</i> (2006.01)i FI: C08F8/00; C08F216/14; H01B7/02 Z; C08F214/26		
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) C08F, C08L27		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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.
Y	JP 48-20788 B1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO.) 23 June 1973 (1973-06-23) page 2, examples	1-6
Y	JP 10-292054 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 04 November 1998 (1998-11-04) claims, paragraph [0003], example 5	1-6
Y	JP 3-247609 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS & CO.) 05 November 1991 (1991-11-05) claims, examples	1-6
Y	WO 2010/113864 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 07 October 2010 (2010-10-07) claims, examples	1-6
X	WO 2008/047759 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 24 April 2008 (2008-04-24) claims, paragraph [0034], example 1	1-5
X	WO 2019/003265 A1 (DU PONT MITSUI FLUOROCHEM CO., LTD.) 03 January 2019 (2019-01-03) claims, paragraphs [0031], [0032], examples	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 November 2021		Date of mailing of the international search report 21 December 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/036301

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-197690 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 02 November 2017 (2017-11-02) claims, paragraphs [0055], [0063], examples	1-6
Y	JP 2013-177574 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09 September 2013 (2013-09-09) claims, paragraph [0040], synthesis example 1, examples	1-6
Y	WO 2008/032613 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 20 March 2008 (2008-03-20) claims, paragraphs [0024], [0038], examples 16, 17	1-6
Y	JP 2005-523979 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 11 August 2005 (2005-08-11) claims, paragraph [0016], example 24	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/036301

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 48-20788 B1	23 June 1973	US 3635926 A column 2, line 40 to column 3, line 19, examples GB 1311370 A	
JP 10-292054 A	04 November 1998	US 6689833 B1 claims, column 1, lines 15-35, example 5 EP 870792 A1 CN 1199062 A	
JP 3-247609 A	05 November 1991	US 4743658 A claims, examples EP 220910 A2	
WO 2010/113864 A1	07 October 2010	US 2012/0035329 A1 claims, examples EP 2418227 A1 CN 102365299 A	
WO 2008/047759 A1	24 April 2008	US 2010/0212929 A1 claims, paragraph [0046], example 1	
WO 2019/003265 A1	03 January 2019	US 2020/0114563 A1 claims, paragraphs [0043], [0044], examples EP 3647344 A1 KR 10-2020-0023400 A CN 111032746 A	
JP 2017-197690 A	02 November 2017	(Family: none)	
JP 2013-177574 A	09 September 2013	CN 103946250 A KR 10-2014-0117544 A	
WO 2008/032613 A1	20 March 2008	US 2009/0176952 A1 claims, paragraphs [0049]-[005 2], [0083], examples 16, 17 EP 2058341 A1 CN 101511887 A	
JP 2005-523979 A	11 August 2005	US 2003/0216531 A1 claims, paragraph [0015], example 24 WO 2003/093333 A1 EP 1790671 A1 CN 1649916 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/00(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08F 216/14(2006.01)i; H01B 7/02(2006.01)i FI: C08F8/00; C08F216/14; H01B7/02 Z; C08F214/26</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F, C08L27</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
Y	JP 48-20788 B1 (イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 23.06.1973 (1973 - 06 - 23) 2 頁、実施例	1-6								
Y	JP 10-292054 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 04.11.1998 (1998 - 11 - 04) 特許請求の範囲、[0003]、実施例 5	1-6								
Y	JP 3-247609 A (イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 05.11.1991 (1991 - 11 - 05) 特許請求の範囲、実施例	1-6								
Y	WO 2010/113864 A1 (ダイキン工業株式会社) 07.10.2010 (2010 - 10 - 07) 特許請求の範囲、実施例	1-6								
X	WO 2008/047759 A1 (ダイキン工業株式会社) 24.04.2008 (2008 - 04 - 24) 特許請求の範囲、[0034]、実施例 1	1-5								
X	WO 2019/003265 A1 (三井・デュボンフロロケミカル株式会社) 03.01.2019 (2019 - 01 - 03) 特許請求の範囲、[0031][0032]、実施例	1-6								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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）	<p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
24.11.2021	21.12.2021									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	渡辺 陽子 4J 9279									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2017-197690 A (ダイキン工業株式会社) 02.11.2017 (2017 - 11 - 02) 特許請求の範囲、[0055][0063]、実施例	1-6
Y	JP 2013-177574 A (ダイキン工業株式会社) 09.09.2013 (2013 - 09 - 09) 特許請求の範囲、[0040]、合成例 1、実施例	1-6
Y	WO 2008/032613 A1 (旭硝子株式会社) 20.03.2008 (2008 - 03 - 20) 特許請求の範囲、[0024][0038]、実施例 1 6、1 7	1-6
Y	JP 2005-523979 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 11.08.2005 (2005 - 08 - 11) 特許請求の範囲、[0016]、実施例 2 4	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/036301

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 48-20788 B1	23.06.1973	US 3635926 A column2 line40-column3 line19, examples GB 1311370 A	
JP 10-292054 A	04.11.1998	US 6689833 B1 claims, column1 lines15- 35, example5 EP 870792 A1 CN 1199062 A	
JP 3-247609 A	05.11.1991	US 4743658 A claims, examples EP 220910 A2	
WO 2010/113864 A1	07.10.2010	US 2012/0035329 A1 claims, examples EP 2418227 A1 CN 102365299 A	
WO 2008/047759 A1	24.04.2008	US 2010/0212929 A1 claims, [0046], example1	
WO 2019/003265 A1	03.01.2019	US 2020/0114563 A1 claims, [0043][0044], examples EP 3647344 A1 KR 10-2020-0023400 A CN 111032746 A	
JP 2017-197690 A	02.11.2017	(ファミリーなし)	
JP 2013-177574 A	09.09.2013	CN 103946250 A KR 10-2014-0117544 A	
WO 2008/032613 A1	20.03.2008	US 2009/0176952 A1 claims, [0049]-[0052] [0083], examples16,17 EP 2058341 A1 CN 101511887 A	
JP 2005-523979 A	11.08.2005	US 2003/0216531 A1 claims, [0015], example24 WO 2003/093333 A1 EP 1790671 A1 CN 1649916 A	