

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6127976号
(P6127976)

(45) 発行日 平成29年5月17日 (2017.5.17)

(24) 登録日 平成29年4月21日 (2017.4.21)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 F 214/18 (2006.01)	C O 8 F 214/18
C O 8 F 2/26 (2006.01)	C O 8 F 2/26 B
C O 8 F 8/12 (2006.01)	C O 8 F 8/12
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E W

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-537555 (P2013-537555)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成24年10月4日 (2012.10.4)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/075852		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02013/051668	(74) 代理人	100083806
(87) 国際公開日	平成25年4月11日 (2013.4.11)		弁理士 三好 秀和
審査請求日	平成27年8月18日 (2015.8.18)	(74) 代理人	100101247
(31) 優先権主張番号	特願2011-220920 (P2011-220920)		弁理士 高橋 俊一
(32) 優先日	平成23年10月5日 (2011.10.5)	(74) 代理人	100095500
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100098327
			弁理士 高松 俊雄
		(72) 発明者	山本 弘賢
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

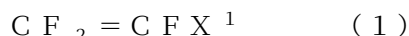
(54) 【発明の名称】 含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法および該共重合体を含む組成物から成形してなるフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記工程（１）および工程（２）を含むことを特徴とする含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

工程（１）：水性媒体および乳化剤の存在下に、下式（１）で表される含フッ素オレフィンと下式（２）で表されるビニルエーテルとを乳化重合させて、含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体を得る工程であって、該式（２）で表されるビニルエーテルの水性媒体に対する質量比が 5／95～70／30である、工程。



〔ただし、式（１）中、 X^1 はフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、または $O C_a F_{2-a+1}$ （ a は 1～3 の整数）である。また、式（２）中、 R^1 は炭素数 4～12 の第三級アルキル基またはアルコキシアルキル基、炭素数 4～6 のエーテル性酸素原子を含む脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 のアリール基、および $-S i(R^5)_3$ （ R^5 は炭素数 1～10 のアルキル基またはアリール基である）からなる群より選ばれる基である。〕

工程（２）：前記含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体における式（２）で表されるビニルエーテルに基づく繰り返し単位中の R^1 を水素原子に置換し、含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を得る工程。

【請求項2】

10

20

前記 R^1 が、 t -ブチル基である、請求項 1 に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記工程 (2) を、酸の存在下で行う、請求項 1 または 2 に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記工程 (1) で得られる含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体において、前記式 (1) で表される含フッ素オレフィンに基づく繰り返し単位と前記式 (2) で表されるビニルエーテルに基づく繰り返し単位とのモル比が $40/60 \sim 60/40$ である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

10

【請求項 5】

前記工程 (1) において、下式 (3) で表されるビニルエーテルをさらに共重合させる、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

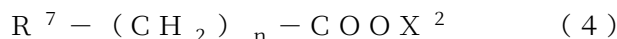


[ただし、式 (3) 中、 R^6 は、水酸基もしくはフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数 1～6 の第一級または第二級アルキル基および炭素数 6～12 のシクロアルキル基からなる群より選ばれる基である。]

【請求項 6】

20

前記乳化剤が下式 (4) で表される化合物である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。



[ただし、式 (4) 中、 R^7 はエーテル酸素原子を含んでもよい炭素数 1～9 のペルフルオロアルキル基、 n は 0～2 の整数、 X^2 は水素原子、 NH_4 またはアルカリ金属原子である。]

【請求項 7】

前記工程 (1) を、塩基性化合物の存在下で行う、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 8】

30

前記含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の重量平均分子量が $50,000 \sim 1,000,000$ である、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の製造方法により含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を得て、該含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を含む組成物からフィルムを成形するフィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記成形がキャスト法である、請求項 9 に記載の フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法および該共重合体を含む組成物から成形してなるフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

含フッ素オレフィンおよびビニルアルコールの共重合体である含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体は、塗料用樹脂の原料、気体／液体分離膜材料、ガスバリア材料、太陽電池用封止材料、各種表面保護シート材料および親水性多孔質材料等に用いられている（特許文献 1、2）。該含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法

50

としては、含フッ素オレフィンと酢酸ビニルとを共重合した後、酸性あるいは塩基性条件で加水分解する方法が知られている（特許文献1、2および非特許文献3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平5-261256号公報

【特許文献2】特開平6-1876号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】M. Ragazzini et. al., Eur. Polym. J., 3, 5 (1967)

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者の知見によれば、特許文献1、2および非特許文献1に記載の方法で得られる該含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体は、熱分解開始温度が低く、熱安定性が不十分である。また、含フッ素オレフィンと酢酸ビニルとの共重合体を酸性条件で加水分解する場合には、反応速度が遅く、生産性が低下する。含フッ素オレフィンと酢酸ビニルとの共重合体を塩基性条件で加水分解する場合には、加水分解反応は速いものの、塩基による主鎖の分解が進行し、得られる共重合体は脆くなる。

【0006】

20

本発明は、熱安定性が良好で、強靱なフィルムを形成することができる、高分子量の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を高い生産性で製造することができる方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

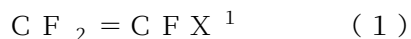
【0007】

本発明は、以下〔1〕～〔10〕の構成を有する含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法および該共重合体を含む組成物から成形してなるフィルムを提供する。

〔1〕 下記工程（1）および工程（2）を含むことを特徴とする含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

30

工程（1）：水性媒体および乳化剤の存在下に、下式（1）で表される含フッ素オレフィンと下式（2）で表されるビニルエーテルとを乳化重合させて、含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体を得る工程であって、該式（2）で表されるビニルエーテルの水性媒体に対する質量比が5／95～70／30である、工程。



〔ただし、式（1）中、 X^1 はフッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、または $\text{OC}_a\text{F}_{2a+1}$ （ a は1～3の整数）である。また、式（2）中、 R^1 は炭素数4～12の第三級アルキル基またはアルコキシアルキル基、炭素数4～6のエーテル性酸素原子を含む脂環式炭化水素基、炭素数6～10のアリール基、および $\text{Si}(\text{R}^5)_3$ （ R^5 は炭素数1～10のアルキル基またはアリール基である）からなる群より選ばれる基である。〕

40

工程（2）：前記含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体における式（2）で表されるビニルエーテルに基づく繰り返し単位中の R^1 を水素原子に置換し、含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を得る工程。

〔2〕 前記 R^1 が、 t -ブチル基である、前記〔1〕に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

〔3〕 前記工程（2）を、酸の存在下で行う、前記〔1〕または〔2〕に記載の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体の製造方法。

〔4〕 前記工程（1）で得られる含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体におい

50

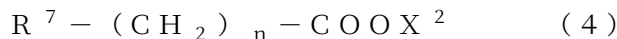
て、前記式(1)で表される含フッ素オレフィンに基づく繰り返し単位と前記式(2)で表されるビニルエーテルに基づく繰り返し単位とのモル比が40/60～60/40である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体の製造方法。

[5] 前記工程(1)において、下式(3)で表されるビニルエーテルをさらに共重合させる、前記[1]～[4]のいずれかに記載の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体の製造方法。



[ただし、式(3)中、 R^6 は、水酸基もしくはフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1～6の第一級または第二級アルキル基および炭素数6～12のシクロアルキル基からなる群より選ばれる基である。]

[6] 前記乳化剤が下式(4)で表される化合物である、前記[1]～[5]のいずれかに記載の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体の製造方法。



[ただし、式(4)中、 R^7 はエーテル酸素原子を含んでいてもよい炭素数1～9のペルフルオロアルキル基、 n は0～2の整数、 X^2 は水素原子、 NH_4 またはアルカリ金属原子である。]

[7] 前記工程(1)を、塩基性化合物の存在下で行う、前記[1]～[6]のいずれかに記載の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体の製造方法。

[8] 前記含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体の重量平均分子量が50,000～1,000,000である、前記[1]～[7]のいずれかに記載の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体の製造方法。

[9] 前記[1]～[8]のいずれかに記載の製造方法により得られる含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体を含む組成物から成形してなるフィルム。

[10] 前記成形がキャスト法である、前記[9]に記載のフィルム。

【発明の効果】

【0008】

本発明の製造方法によれば、含フッ素オレフィンに基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位との交互共重合性が高い、高分子量の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体を高い生産性で製造することができる。得られる含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体は、熱安定性が良好で、強靱なフィルムを形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書において、「単量体」とは、重合時に用いる化合物であって、重合後に繰り返し単位を形成する化合物である。

【0010】

[含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体の製造方法]

本発明の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体(以下、「共重合体(A)」ともいう。)の製造方法は、下記工程(1)および(2)を含む。

工程(1)：水性媒体および乳化剤の存在下に、上式(1)で表される含フッ素オレフィン(以下、「含フッ素オレフィン(1)」ともいう。)と上式(2)で表されるビニルエーテル(以下、「ビニルエーテル(2)」ともいう。)とを乳化重合させて、含フッ素オレフィン/ビニルエーテル共重合体を得る工程であって、該ビニルエーテル(2)の水性媒体に対する質量比が5/95～70/30である、工程。

工程(2)：前記含フッ素オレフィン/ビニルエーテル共重合体におけるビニルエーテル(2)に基づく繰り返し単位中の R^1 を水素原子に置換し、含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体を得る工程。

【0011】

本発明の方法によれば、交互共重合率が高く、重量平均分子量が50,000～1,0

10

20

30

40

50

00, 000の含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を得ることができる。これは、ビニルエーテルを用いる点、および乳化重合を行うことにより、連鎖移動反応による分子量の低下が少ないためであると考えられる。以下、各工程について詳述する。

【0012】

(工程(1))

本発明の製造方法において、含フッ素オレフィン(1)としては、上式(1)で表される化合物を用いる。

含フッ素オレフィン(1)の具体例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロプロピルビニルエーテル等が挙げられる。なかでも、耐熱性に優れることから、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンが好ましく、テトラフルオロエチレンが特に好ましい。含フッ素オレフィン(1)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0013】

本発明の製造方法において、ビニルエーテル(2)としては、上式(2)で表される化合物を用いる。

上式(2)において、 R^1 は炭素数4～12の第三級アルキル基またはアルコキシアルキル基、炭素数4～6のエーテル酸素原子を含む脂環式炭化水素基、炭素数6～10のアリール基、および $-Si(R^5)_3$ (R^5 は炭素数1～10のアルキル基またはアリール基である)からなる群より選ばれる基である。これらのうち、入手容易性の点から、第三級アルキル基、なかでも $-CR^2R^3R^4$ (R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基である。)で表される第三級アルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基で置換されたメチル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、または R^5 が炭素数1～6のアルキル基もしくはアリール基であるトリアルキルシリル基が好ましく、 $-CR^2R^3R^4$ で表される第三級アルキル基が特に好ましい。

【0014】

ビニルエーテル(2)としては、*t*-ブチルビニルエーテル、1,1-ジメチルプロピルビニルエーテル、メトキシメチルビニルエーテル、テトラヒドロフリルビニルエーテル、テトラヒドロピラニルビニルエーテル、ビニロキシトリメチルシランまたはビニロキシジメチルフェニルシランが好ましく、入手容易性の点から、*t*-ブチルビニルエーテルが特に好ましい。ビニルエーテル(2)は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0015】

ビニルエーテル(2)の水性媒体に対する質量比は、5/95～70/30であり、10/90～50/50が好ましく、10/90～35/65が特に好ましい。ビニルエーテル(2)の量が前記下限値以上であると、重合反応を進行でき、一方、前記上限値以下であると、安定に乳化状態を維持できる。

【0016】

含フッ素オレフィン(1)とビニルエーテル(2)との交互共重合性は高く、得られる含フッ素オレフィン／ビニルエーテル共重合体(以下、「共重合体(B)」ともいう。)の交互共重合率が、両者の共重合反応性比から確率計算して95%以上となる。前記交互共重合率とは、隣り合う2つの繰返し単位の組み合わせ数の合計に対する、異なる単量体に基づく繰返し単位が隣り合っている組み合わせ数の比率である。例えば、共重合体(B)が12122121212で表される共重合体(ただし、1は含フッ素オレフィン(1)に基づく繰返し単位を示し、2はビニルエーテル(2)に基づく繰返し単位を示す。)である場合、隣り合う2つの繰返し単位の組み合わせ数は10であり、異なる単量体に基づく繰返し単位が隣り合っている組み合わせ数が9であるので、交互共重合率は90%である。

【0017】

共重合体(B)の交互共重合率が95%以上であることで、含フッ素オレフィン(1)に基づく繰返し単位とビニルアルコール(2)に基づく繰返し単位との交互共重合率

が95%以上の共重合体(A)が得られる。該交互共重合率の高い共重合体(A)は、含フッ素オレフィン(1)に基づく繰り返し単位と、ビニルアルコール(2)に基づく繰り返し単位が均一に配置されているため、耐熱性、耐候性および耐水性に優れる。また、例えば、共重合体(A)が有する水酸基に硬化剤を反応させて硬化物を形成する場合には、水酸基が均一に分布しているために、水酸基の反応性がより安定する。

【0018】

工程(1)において、含フッ素オレフィン(1)およびビニルエーテル(2)に加えて、下式(3)で表されるビニルエーテル(以下、「ビニルエーテル(3)」ともいう。)をさらに共重合させてもよい。



(ただし、式(3)中、 R^6 は水酸基もしくはフッ素原子で置換されていてもよい、炭素数1~6の第一級または第二級アルキル基および炭素数6~12のシクロアルキル基からなる群より選ばれる基である。)

【0019】

ビニルエーテル(3)は、後続の工程(2)において R^6 が不活性であるビニルエーテルである。工程(2)において R^6 が不活性であると、ビニルエーテル(2)の R^1 を水素原子に置換する反応条件において R^6 が変化を受けないことを意味する。ただし、 R^6 は、 R^1 を水素原子に置換する反応条件以外の条件下では、活性な基であってもよい。ビニルエーテル(3)を用いれば、工程(2)において、共重合体(B)におけるビニルエーテル(3)に基づく繰り返し単位の R^6 は変化を受けず、得られる共重合体(A)においてビニルエーテル(3)に基づく繰り返し単位がそのまま維持される。

ビニルエーテル(3)における R^6 は、炭素数1~6の第一級もしくは第二級アルキル基、または該アルキル基の水素原子の1個以上が置換基で置換された基が好ましい。該置換基としては、水酸基またはフッ素原子が好ましい。

【0020】

ビニルエーテル(3)の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-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；ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等の官能基含有ビニルエーテル；ヘプタフルオロペンチルビニルエーテル等の含フッ素ビニルエーテル等が挙げられる。

【0021】

ビニルエーテル(3)を用いる場合、ビニルエーテル(2)またはビニルエーテル(3)のいずれかのビニルエーテルと、含フッ素オレフィン(1)が交互に重合した共重合体(B)が得られる。ビニルエーテル(2)とビニルエーテル(3)の重合反応性はほぼ等しいため、共重合体(B)における含フッ素オレフィン(1)に基づく繰り返し単位の両側が、ビニルエーテル(2)に基づく繰り返し単位とビニルエーテル(3)に基づく繰り返し単位のいずれになるかは確率の問題となる。ビニルエーテル(3)を用いる場合、共重合体(B)におけるビニルエーテル(3)に基づく繰り返し単位では置換反応が起きない。そのため、ビニルエーテル(2)とビニルエーテル(3)の比率を調節することにより、工程(2)後の共重合体(A)におけるビニルアルコールに基づく繰り返し単位の比率を調節できる。これにより、共重合体(A)における水酸基の量を調節することで、共重合体(A)の親水性を調節できる。

【0022】

ビニルエーテル(3)を用いない場合、共重合に用いる含フッ素オレフィン(1)とビニルエーテル(2)とのモル比((1)/(2))は、40/60~60/40が好ましく、50/50が特に好ましい。モル比((1)/(2))が前記範囲内であれば、含フッ素オレフィン(1)とビニルエーテル(2)とが交互に共重合した交互共重合体を得られやすい。

【0023】

また、ビニルエーテル(3)を用いる場合、共重合に用いる含フッ素オレフィン(1)

10

20

30

40

50

と、ビニルエーテル（２）およびビニルエーテル（３）の合計のモル比（（１）／（（２）＋（３）））は、４０／６０～６０／４０が好ましく、５０／５０が特に好ましい。モル比（（１）／（（２）＋（３）））が前記範囲内であれば、含フッ素オレフィン（１）と、ビニルエーテル（２）またはビニルエーテル（３）とが交互に共重合した交互共重合体が得られやすい。また、この場合、ビニルエーテル（２）とビニルエーテル（３）とのモル比（（２）／（３））は、４５／５～１０／４０が好ましく、４０／１０～２５／２５が特に好ましい。

【００２４】

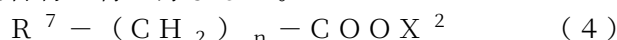
本発明の製造方法において、水性媒体としては、入手容易な点から水のみが好ましい。

【００２５】

本発明の製造方法において、乳化剤は、種々の界面活性剤、例えば陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤等を使用することができるが、なかでも陰イオン性界面活性剤、例えばスルホン酸型界面活性剤、カルボン酸型界面活性剤、およびリン酸エステル型界面活性剤等が好ましい。

スルホン酸型界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

カルボン酸型界面活性剤としては、含フッ素オレフィン（１）との親和性から含フッ素系カルボン酸型界面活性剤がより好ましく、入手容易性の点から、下式（４）で表される化合物が特に好ましい。



（ただし、 R^7 は酸素原子を含んでもよい炭素数１～９のペルフルオロアルキル基、 n は０～２の整数、 X^2 は水素原子、 NH_4 またはアルカリ金属原子を表す。）

良好なミセル構造を形成する点から、 R^7 の炭素数は５～９が好ましい。また、重合中の連鎖移動反応を防ぐ効果が高い点で、 n は０が好ましい。 X^2 は水素原子または NH_4 が好ましく、 NH_4 が特に好ましい。

【００２６】

乳化剤としては、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム、 $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ または $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ が好ましい。

【００２７】

乳化剤の使用量は、その種類、反応条件等に応じて適宜変更できる。ビニルエーテル（３）を用いない場合は、含フッ素オレフィン（１）とビニルエーテル（２）の合計質量に対して、０．００５～５質量％が好ましく、０．１～５質量％が特に好ましい。ビニルエーテル（３）を用いる場合は、含フッ素オレフィン（１）、ビニルエーテル（２）およびビニルエーテル（３）の合計質量に対して、０．００５～５質量％が好ましく、０．１～５質量％が特に好ましい。該量が前記下限値以上であると、安定な乳化状態を形成でき、前記上限値以下であると、激しく泡立つことがなく、安定に重合を進行できる。

【００２８】

本発明の製造方法において、工程（１）は、ラジカル重合開始源、必要に応じて塩基性化合物を反応系に付与して行う。ラジカル重合開始源としては、ラジカル重合開始剤あるいは電離性放射線が挙げられる。

ラジカル重合開始剤としては、乳化重合に好適な、水溶性開始剤が好ましい。水溶性開始剤としては、（３－カルボキシプロピオニル）ペルオキシド（ $HOC(=O)CH_2CH_2C(=O)OOC(=O)CH_2CH_2C(=O)OH$ ）、ビス（４－カルボキシブチル）ペルオキシド（ $HOC(=O)CH_2CH_2CH_2C(=O)OOC(=O)CH_2CH_2CH_2C(=O)OH$ ）等の有機過酸化物または過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの無機過酸化物が単独でまたは併用して用いられる。また、上記の過酸化物と、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組み合わせからなるレッドックス開始剤や、該レッドックス開始剤に少量の鉄、第一鉄塩、硝酸銀等を共存させた無機系開始剤が挙げられる。上記ラジカル重合開始剤のなかでも、取り扱いの容易性等の点か

10

20

30

40

50

ら、無機過酸化物が好ましく、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。ラジカル重合開始剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、反応の初期に全量添加しても良く、反応途中で間欠的、または連続的に添加してもよい。

【0029】

ラジカル重合開始剤の使用量は、その種類、反応条件等に応じて適宜変更できる。ビニルエーテル(3)を用いない場合は、含フッ素オレフィン(1)とビニルエーテル(2)の合計質量に対して、0.005～5質量%が好ましく、0.05～0.5質量%が特に好ましい。ビニルエーテル(3)を用いる場合は、含フッ素オレフィン(1)、ビニルエーテル(2)およびビニルエーテル(3)の合計質量に対して、0.005～5質量%が好ましく、0.05～0.5質量%が特に好ましい。

10

【0030】

共重合反応は、塩基性条件下でも酸性条件下でも行うことができる。しかし、酸性条件下では塩基性条件下に比べて、異性化、分解あるいは単独カチオン重合を起こす可能性が高い。そこで、重合を安定に進行させる点から、塩基性条件下で重合を行うことが好ましく、反応系に塩基性化合物を添加して、塩基性、例えば水相のpHを8～9とすることが特に好ましい。

該塩基性化合物としては、乳化重合に好適な、水溶性の無機化合物が好ましい。例えば、炭酸またはリン酸の、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩が挙げられる。入手容易性の観点から、炭酸ナトリウム、炭酸水素2ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素2カリウム、炭酸アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素2カリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸アンモニウム等が好ましい。塩基性化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0031】

塩基性化合物の使用量は、その種類、反応条件等に応じて適宜変更できる。ビニルエーテル(3)を用いない場合は、含フッ素オレフィン(1)とビニルエーテル(2)の合計質量に対して、0.005～5質量%が好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。ビニルエーテル(3)を用いる場合は、含フッ素オレフィン(1)、ビニルエーテル(2)およびビニルエーテル(3)の合計質量に対して、0.005～5質量%が好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。

30

【0032】

共重合は、回分式、連続式、半連続式のいずれの形式で行ってもよい。また、共重合反応の反応温度は、重合開始源に応じて適宜最適値が選択でき、5～95℃が好ましい。共重合反応の反応圧力も同様に、重合開始源に応じて適宜選択でき、0.1～10MPaが好ましく、0.2～3MPaが特に好ましい。共重合反応の反応時間は、1～24時間が好ましく、2～12時間が特に好ましい。

共重合体(B)の分子量を調節する為、さらに、連鎖移動剤を添加してもよい。

【0033】

本発明の方法によれば、高い分子量の共重合体(B)を得ることができる。共重合体(B)の重量平均分子量(Mw)は50,000～1,000,000が好ましく、85,000～1,000,000がより好ましく、85,000～700,000がさらに好ましく、85,000～500,000が特に好ましい。共重合体(B)のMwが前記下限値以上であれば、分子鎖間の絡み合いが十分に確保され、強靱なフィルムやシートの成形が容易になる。一方、共重合体(B)のMwが前記上限値以下であれば、成形時に流動性が確保され、均質なフィルムやシートの成形が容易となる。重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン標準を用いたGPCにより測定することができる。

40

【0034】

共重合体(B)の分子量分布(Mw/Mn)は、1～5が好ましい。共重合体(B)のMw/Mnが前記上限値以下のものは、ゲル物質も少なく、強度がより高いフィルムを形成することができる。

50

【0035】

共重合（B）において、繰り返し単位の実モル比は以下の通りである。

ビニルエーテル（3）を用いない場合、含フッ素オレフィン（1）に基づく繰り返し単位とビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位との実モル比（（含フッ素オレフィン（1）に基づく繰り返し単位）／（ビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位））は、40／60～60／40が好ましく、50／50が特に好ましい。

また、ビニルエーテル（3）を用いる場合、含フッ素オレフィン（1）に基づく繰り返し単位と、ビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位およびビニルエーテル（3）に基づく繰り返し単位の合計の実モル比（（含フッ素オレフィン（1）に基づく繰り返し単位）／（（ビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位）＋（ビニルエーテル（3）に基づく繰り返し単位）））は、40／60～60／40が好ましく、50／50が特に好ましい。また、この場合、ビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位とビニルエーテル（3）に基づく繰り返し単位との実モル比（（ビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位）／（ビニルエーテル（3）に基づく繰り返し単位））は、45／5～10／40が好ましく、40／10～25／25が特に好ましい。

10

【0036】

（工程（2））

工程（2）は、前記工程（1）で得られた共重合体（B）におけるビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位中のR¹を水素原子に置換し、含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を得る工程である。これにより、ビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位がビニルアルコールに基づく繰り返し単位に変換され、含フッ素オレフィン（1）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位を有する共重合体（A）が得られる。共重合体（B）にビニルエーテル（3）に基づく繰り返し単位が含まれている場合は、該ビニルエーテル（3）に基づく繰り返し単位の実モル比は変化を受けることなくそのまま維持されるので、含フッ素オレフィン（1）に基づく繰り返し単位、ビニルアルコールに基づく繰り返し単位、およびビニルエーテル（3）に基づく繰り返し単位を有する共重合体（A）が得られる。

20

【0037】

R¹を水素原子に置換する方法としては、酸、熱あるいは光を用いた反応を採用できる。なかでも、得られる共重合体（A）に着色がほとんど無い点から、酸によってR¹を水素原子に置換することが好ましい。該酸としては、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、酢酸、酪酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸等が挙げられる。

30

【0038】

酸による反応は、水系で行っても、非水系で行ってもよく、例えば、（1）硫酸／エタノール／水の混合溶液中での反応、（2）塩酸／ジオキサンの混合溶液中での反応、または（3）トリフルオロ酢酸／塩化メチレンの混合溶液中での反応が好ましい。

また、光の照射により酸を発生する光酸発生剤を用いてもよい。光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等が挙げられる。具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、フェニルビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、メトキシフェニルビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－トリスフェナシルスルホン、1，8－ナフタレンジカルボン酸イミドトリフレート等が挙げられる。

40

【0039】

工程（2）においては、共重合体に求められる用途に応じて、共重合体（B）が有する全てのR¹が置換される前に反応を終了することにより、ビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位も含む共重合体（A）としてもよい。置換反応を途中で終了させて、ビニルエーテル（2）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位との比率を調節することにより、得られる共重合体（A）の親水性、結晶性等を調節できる。

【0040】

50

[含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体]

本発明の製造方法で得られる共重合体（Ａ）は含フッ素オレフィン（１）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位とを含み、所望により、ビニルエーテル（２）に基づく繰り返し単位、さらにはビニルエーテル（３）に基づく繰り返し単位も含む。該共重合体（Ａ）は分子量が高く、重量平均分子量（ M_w ）が５０，０００～１，０００，０００であることが好ましく、８５，０００～１，０００，０００がより好ましく、８５，０００～７００，０００がさらに好ましく、８５，０００～５００，０００が特に好ましい。また、含フッ素オレフィン（１）に基づく繰り返し単位とビニルアルコールに基づく繰り返し単位との交互共重合率は両者の共重合反応性比から確率計算して９５％以上である。

10

【００４１】

共重合体（Ａ）は、従来の含フッ素オレフィンと酢酸ビニルを共重合させた後に加水分解して得られる共重合体とは異なり、着色がほとんど無い。また、工程（２）の R^1 を水素原子に置換する反応が、特に酸存在下で行う場合に速やかに進行するので生産性が高い。この要因としては、ビニルエーテル（２）のエーテル性酸素原子の方が、酢酸ビニルのエステル基よりもプロトネーションしやすいためであると推定される。

【００４２】

また、従来の酢酸ビニルを用いる製造方法により得られる含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体は、ランダム共重合体であるため、含フッ素オレフィンに基づく繰り返し単位の割合が高い部分と、ビニルアルコールに基づく繰り返し単位の割合が高い部分によって性能のばらつきがあり、耐水性、耐熱性が低い。これに対し、本発明の製造方法によれば、含フッ素オレフィン（１）と、ビニルエーテル（２）またはビニルエーテル（３）が実質的に交互に重合して水酸基が特定の場所に集中しないので、特定の部分の親水性が極端に高くなることを抑制でき、優れた耐水性が得られやすい。また、共重合体（Ａ）は、ビニルアルコールに基づく繰り返し単位が特定の場所に集中しないので、優れた耐熱性が得られやすい。

20

【００４３】

例えば、共重合体（Ａ）を塗料用途とする場合は、水酸基を均一に配列させた塗膜を形成できる。さらに、水酸基と反応するメラミン、イソシアネート等の硬化剤等と共に用いた組成物とすることで、均一に架橋構造を有する硬化物からなる塗膜やフィルム等を形成することもできる。この場合には、水酸基が均一に分布することで、水酸基の反応性が安定して得られるという効果も得られる。また、前記のように硬化剤を用いる場合等においては、工程（２）を行うタイミングは特に限定されず、例えば、共重合体（Ｂ）、工程（２）に用いる酸等の成分、および硬化剤等を混合し、フィルム状あるいはシート状に成形してから、光あるいは熱を加えることにより水酸基を生じさせて架橋構造を有する硬化物からなるフィルムあるいはシートとすることもできる。すなわち、この場合には、共重合体（Ｂ）におけるビニルエーテル部位を潜在的硬化部位として使用してもよい。

30

【００４４】

共重合体（Ａ）は、分子量が高いことから、分子鎖間の絡み合いが十分に確保され、強靱なフィルムを形成することができる。また、機械的特性が良好で、耐薬品性に優れた成形体を得ることができ、例えばチューブ、シートにすることができる。また、共重合体（Ａ）を他の素材に塗布し、表面改質された素材を提供する事もできる。共重合体（Ａ）は、交互共重合体である為、組成の分布が少なく、溶け残りの少ない、良好な塗布溶液を得ることができる。また、得られる塗膜は分子量が高いことから、基材となる他の素材の表面を十分に被覆し、良好に表面を改質することができる。

40

【００４５】

[フィルムの製造方法]

上記のとおり、共重合体（Ａ）は種々の用途に使用することができるが、薄くて優れた機能が発揮できる点で、フィルムが特に有用である。フィルムの厚さは、１０ μ m～５mmが好ましく、２０ μ m～１mmがより好ましく、２０～５００ μ mが特に好ましい。フ

50

ィルムは、共重合（A）を含む組成物から成形できる。該組成物としては、共重合（A）以外に、共重合（A）の性能を損なわない化合物を含むことができる。例えば無機微粒子、酸化防止剤等が挙げられる。

該組成物からフィルムを成形する方法としては、スピンコーティング法、キャスト法、プレス法、溶融押し出し法等の公知の方法が挙げられる。なかでも、膜厚均一性が高く、光学的透明性に優れ、異物も少ないフィルムを得ることができる点で、キャスト法が好ましい。該キャスト法で用いる溶媒は、共重合体（A）を溶解する化合物が好ましい。アルコール系、エーテル系、ケトン系、エステル系、アミド系等の溶媒が挙げられ、得られる自立膜の透明性の点から、アルコール系が好ましく、メタノールまたはエタノールが特に好ましい。また、溶媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、混合溶媒として含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を溶解できれば、含フッ素オレフィン／ビニルアルコール共重合体を溶解しない化合物を使用してもよい。該溶媒は、共重合体（A）に対して60～99質量％で使用することが好ましい。

10

【実施例】

【0046】

以下、実施例および比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の記載によっては限定されない。

【0047】

[測定方法]

20

実施例で使用した各測定方法は以下のとおりである。

（重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、分子量分布（Mw／Mn））

各例で得られた共重合体の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）および分子量分布（Mw／Mn）は、東ソー社製の高速GPC装置「HLC-8220GPC」を使用し、ポリスチレンゲル換算のゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）で測定した。溶離液はテトラヒドロフランを用いた。

【0048】

（共重合体の構造および組成）

各例で得られた共重合体の構造および組成については、 ^1H NMRおよび ^{19}F NMRスペクトルの測定から同定しおよび算出した。

30

【0049】

（共重合体の熱特性）

各例で得られた共重合体のガラス転移点（Tg）は、ティー・エイ・インスツルメント社製の示差走査熱量計「Q100」を用いて測定し、10％重量減量温度（Td₁₀）は、ブルカー・エイエックスエス社製の示差熱・熱重量同時測定装置「TG-DTA2000SA」を用いて測定した。

【0050】

[実施例1：共重合体（A1）およびフィルムの製造]

（工程（1））

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（耐圧3.4MPaG）に、イオン交換水の500.0g、ビニルエーテル（2）であるt-ブチルビニルエーテル（以下、「TBVE」という。）の125.0g、乳化剤であるペルフルオロオクタン酸アンモニウム（以下、「APFO」という。）の2.5g、リン酸水素2ナトリウムの9.1gおよび過硫酸アンモニウム（以下、「APS」という。）の5.0gを仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。

40

次に、含フッ素オレフィン（1）であるテトラフルオロエチレン（以下、「TFE」という。）の126.5gをオートクレーブ中に導入し、50℃まで加熱した。この時点での圧力は2.43MPaGであった。その後、7.5時間反応を続行し、圧力が1.09MPaGまで低下したところでオートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をメタノール中に投入し、生成した共重合体（B1）を析

50

出させた後、真空乾燥を行った。共重合体（B1）の収量は69.0g、単量体の反応率は28%であった。

得られた共重合体（B1）のMwは136,000、Mnは65,000、Mw/Mnは2.1であった。¹H NMRスペクトルおよび¹⁹F NMRスペクトルから、共重合組成比はTFE/TBVE=49/51（モル%）であった。また両単量体の共重合反応性比からの計算で実質的に交互構造（交互共重合率95%以上）を有していることが分かった。

【0051】

（工程（2））

100mLフラスコに、前記共重合体（B1）の4.0g、36重量%濃塩酸の4.0g、エタノールの52gを入れ、内温78℃で加熱攪拌し、置換反応を行った。反応を8時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃で真空乾燥を行い、2.5gの共重合体（A1）を得た。本工程において着色は見られなかった。

前記共重合体（B1）および得られた共重合体（A1）について、¹H NMRスペクトルおよび¹⁹F NMRを測定した結果から、共重合体（A1）においては、加水分解により99%以上のR¹（t-ブチル基）が水素に置換されて水酸基が生成したことが確認され（R¹が水素で置換された繰り返し単位を以下、「VA1」ともいう。）、共重合組成比はTFE/VA1=46/54（モル%）、Mwは110,000、Mnは39,000、Mw/Mn=2.8であった。また、Tgは90℃、Td₁₀は394℃であった。

【0052】

（フィルムの製造およびその評価）

前記共重合体（A1）の1.0gを9.0gのエタノールが入った容器に投入し、溶解させて、溶液を得た。該溶液をポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルタにより濾過をした後、キャスト法により厚さが113μmおよび130μmのフィルムを得た。得られたフィルムについて、引張試験、酸素ガス透過度、水蒸気透過度の測定を行った。

【0053】

（a）引張試験

得られた厚さ130μmのフィルムから、長さ5cmの引張試験用サンプルを作成し、島津製作所製小型卓上試験機（EZ Test）を使用して、温度25℃、10mm/minの速度で、引張試験を行った。弾性率は1,589GPa、破断伸びは18%を示した。

【0054】

（b）酸素ガス透過度

得られた厚さ130μmのフィルムについて、ツクバリカセイキ社製ガス透過度測定装置（K-315N）を使用して、温度40℃で測定した。測定値は1.65×10⁻¹²cc（STP）cm/cm²・sec・cmHgを示した。

（c）水蒸気透過度

得られた厚さ113μmのフィルムについて、MOC CON社製ガス透過度測定装置（PERMATRAN W3/33）を使用して、測定規格であるJIS K7129Bに従い、温度40℃および湿度90%RHでの水蒸気透過係数を測定した。測定値は4.29g・mm/m²・dayを示した。

【0055】

[実施例2：共重合体（A2）およびフィルムの製造]

含フッ素オレフィン（1）であるクロロトリフルオロエチレン（以下、「CTFE」という。）を用いて、共重合体（A2）を得た。

（工程（1））

内容積0.2Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（耐圧5.0MPaG）に、イオン交換水の100.0g、ビニルエーテル（2）であるTBVEの23.0g、AP

10

20

30

40

50

F O の 0.5 g、リン酸水素 2 ナトリウムの 1.8 g および A P S の 1.0 g を仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。

次に、含フッ素オレフィン (1) である C T F E の 30.6 g をオートクレーブ中に導入し、50℃まで加熱した。この時点での圧力は 0.40 MP a G であった。その後、7.5 時間反応を続行し、圧力が 0.31 MP a G まで低下したところでオートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をメタノール中に投入し、生成した共重合体 (B 2) を析出させた後、真空乾燥を行った。共重合体 (B 2) の収量は 37.0 g、単量体の反応率は 73% であった。

得られた共重合体 (B 2) の Mw は 105,000、Mn は 30,000、Mw/Mn は 3.50 であった。¹H NMR スペクトルおよび ¹⁹F NMR スペクトルから、共重合組成比は C T F E / T B V E = 49 / 51 (モル%) であった。また両単量体の共重合反応性比からの計算で実質的に交互構造 (交互共重合率 95% 以上) を有していることが分かった。

【0056】

(工程 (2))

100 mL フラスコに、前記共重合体 (B 2) の 4.0 g、36 重量% 濃塩酸の 4.0 g、エタノールの 52 g を入れ、内温 78℃ で加熱攪拌し、脱保護反応を行った。反応を 8 時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃ で真空乾燥を行い、3.0 g の共重合体 (A 2) を得た。本工程において着色は見られなかった。

前記共重合体 (B 2) および得られた共重合体 (A 2) について、¹H NMR スペクトルおよび ¹⁹F NMR の結果から、加水分解により 99% 以上の R¹ (t-ブチル基) が水素に置換されて水酸基が生成したことが確認され、共重合体 (A 2) においては、共重合組成比は C T F E / V A l = 49 / 51 (モル%)、Mw は 87,000、Mn は 29,000、Mw/Mn = 3.0 であった。

【0057】

(フィルムの製造およびその評価)

共重合体 (A 1) を共重合体 (A 2) 変更した以外は、実施例 1 と同様にして、厚さが 45 μm および 72 μm のフィルムを得た。厚さ 72 μm のフィルムの酸素ガス透過度、厚さ 45 μm のフィルムの水蒸気透過度を例 1 と同様に測定したところ、それぞれ、4.73 × 10⁻¹² cc (STP) cm / cm² · sec · cmHg、1.41 g · mm / m² · day であった。

【0058】

[実施例 3：共重合体 (A 5) の製造]

(工程 (1))

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ (耐圧 3.4 MP a G) に、イオン交換水の 500.0 g、T B V E の 125.0 g、A P F O の 3.8 g、リン酸水素 2 ナトリウムの 28.3 g および A P S の 10.0 g を仕込んだ。オートクレーブ内を窒素で 0.5 MP a G まで昇圧後、0.05 MP a G までパージする操作を 10 回繰返し、系内の酸素を除去した。

【0059】

次に、含フッ素オレフィン (1) である T F E をオートクレーブ内が 1.7 MP a G になるまで、95 g 投入し、その後、30℃まで加熱した。内温が 30℃ に到達した後に、還元剤である亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (濃度 0.11 g / mL) を、2.5 mL 投入し、反応を開始した。反応開始後、T F E をオートクレーブ内に連続的に供給し、亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (濃度 0.11 g / mL) を 15 分ごとに 2.5 mL ずつ、オートクレーブ内に間欠的に投入した。反応開始から 6.5 時間後、オートクレーブを水冷した。投入量の合計は、T F E は 164.0 g、亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (濃度 0.11 g / mL) は 65 mL であった。室温 (20 ~ 25℃) まで冷却後、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合液をメタノール中に投入し、生成した共重合体 (B

5) を析出させた後、真空乾燥を行った。共重合体 (B5) の収量は 136.0 g、単量体の反応率は 56% であった。

得られた共重合体 (B5) の M_w は 324,000、 M_n は 178,000、 M_w/M_n は 1.8 であった。 ^1H NMR スペクトルおよび ^{19}F NMR スペクトルから、共重合組成比は $\text{TFE}/\text{TBE} = 49/51$ (モル%) であった。また両単量体の共重合反応性比からの計算で実質的に交互構造 (交互共重合率 95% 以上) を有していることが分かった。

【0060】

(工程 (2))

100 mL フラスコに、前記共重合体 (B5) の 126 g、36 重量% 濃塩酸の 125 g、エタノールの 810 g を入れ、内温 78℃ で加熱攪拌し、置換反応を行った。反応を 8 時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃ で真空乾燥を行い、89 g の共重合体 (A5) を得た。本工程において着色は見られなかった。

前記共重合体 (B5) および得られた共重合体 (A5) について、 ^1H NMR スペクトルおよび ^{19}F NMR を測定した結果から、共重合体 (A5) においては、加水分解により 99% 以上の R^1 (t-ブチル基) が水素に置換されて水酸基が生成したことが確認され、共重合組成比は $\text{TFE}/\text{VAI} = 47/53$ (モル%)、 M_w は 341,000、 M_n は 147,000、 $M_w/M_n = 2.3$ であった。また、 T_g は 90℃、 T_{d10} は 412℃ であった。

【0061】

[実施例 4: 共重合体 (A6) の製造]

(工程 (1))

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ (耐圧 3.4 MPaG) に、イオン交換水の 500.0 g、TBE の 125.0 g、APFO の 2.5 g、リン酸水素 2 ナトリウムの 28.3 g および APS の 10.0 g を仕込んだ。オートクレーブ内を窒素で 0.5 MPaG まで昇圧後、0.05 MPaG までパージする操作を 10 回繰返し、系内の酸素を除去した。

【0062】

次に、含フッ素オレフィン (1) である TFE をオートクレーブ内が 1.7 MPaG になるまで、102 g 投入し、その後、30℃ まで加熱した。内温が 30℃ に到達した後に、還元剤である亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (濃度 0.11 g/mL) を、2.5 mL 投入し、反応を開始した。反応開始後、TFE をオートクレーブ内に連続的に供給し、亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (濃度 0.11 g/mL) を 15 分ごとに 2.5 mL ずつ、オートクレーブ内に間欠的に投入した。反応開始から 6.5 時間後、オートクレーブを水冷した。投入量の合計は、TFE は 154.0 g、亜硫酸水素ナトリウム水溶液 (濃度 0.11 g/mL) は 65 mL であった。常温まで冷却後、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合液をメタノール中に投入し、生成した共重合体 (B6) を析出させた後、真空乾燥を行った。共重合体 (B6) の収量は 85.0 g、単量体の反応率は 34% であった。

得られた共重合体 (B6) の M_w は 258,000、 M_n は 114,000、 M_w/M_n は 2.3 であった。 ^1H NMR スペクトルおよび ^{19}F NMR スペクトルから、共重合組成比は $\text{TFE}/\text{TBE} = 48/52$ (モル%) であった。また両単量体の共重合反応性比からの計算で実質的に交互構造 (交互共重合率 95% 以上) を有していることが分かった。

【0063】

(工程 (2))

100 mL フラスコに、前記共重合体 (B6) の 82 g、36 重量% 濃塩酸の 82 g、エタノールの 780 g を入れ、内温 78℃ で加熱攪拌し、置換反応を行った。反応を 8 時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃ で

真空乾燥を行い、57 gの共重合体(A6)を得た。本工程において着色は見られなかった。

前記共重合体(B6)および得られた共重合体(A6)について、 ^1H NMRスペクトルおよび ^{19}F NMRを測定した結果から、共重合体(A6)においては、加水分解により99%以上の R^1 (t-ブチル基)が水素に置換されて水酸基が生成したことが確認され、共重合組成比は $\text{TFE}/\text{VAI} = 48/52$ (モル%)、 Mw は271,000、 Mn は117,000、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 2.3$ であった。また、 Tg は90℃、 Td_{10} は397℃であった。

【0064】

(フィルムの製造およびその評価)

前記共重合体(A6)の3.0 gを27.0 gのエタノールが入った容器に投入し、溶解させて、溶液を得た。該溶液をポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルタにより濾過をした後、キャスト法により厚さが52 μm のフィルムを得た。

得られたフィルムについて、引張試験の測定を行った。

【0065】

(a) 引張試験

得られた厚さ52 μm のフィルムから、長さ6.3 cmの引張試験用サンプルを作成し、テンシロン万能試験機(エー・アンド・デイ社製、型番:RTC-1210)を用いて、温度25℃、湿度50%の条件下、10 mm/minの速度で引張試験を行った。弾性率は1.8 GPa、最大点応力は94 MPa、破断伸びは202%であり、タフな膜が得られた。

【0066】

[参考例1: 共重合体(A3)およびフィルムの製造]

内容積1 Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブ(耐圧3.4 MPaG)に、t-ブチルアルコールの317.0 g、ビニルエーテル(2)であるTBVEの109.0 g、炭酸カリウムの1.0 g、およびt-ブチルパーオキシピバレート(以下、「PBPV」という。)の50%1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の2.7 gを仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。次いで、オートクレーブ中に含フッ素オレフィン(1)であるTFEの112.7 gを導入し、55℃まで加熱した。この時点での圧力は1.62 MPaGを示した。その後、8.0時間反応を続行し、圧力が0.86 MPaGまで低下したところでオートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をメタノール中に投入し、生成した共重合体(B3)を析出させた後、真空乾燥を行った。共重合体(B3)の収量は121.4 g、単量体の反応率は55%であった。

【0067】

得られた共重合体(B3)の Mw は36,000、 Mn は24,000、 Mw/Mn は1.7であった。 ^1H NMRスペクトルおよび ^{19}F NMRスペクトルから、共重合組成比は $\text{TFE}/\text{TBVE} = 51/49$ (モル%)であった。また両単量体の共重合反応性比からの計算で実質的に交互構造(交互共重合率95%以上)を有していることが分かった。

次に、100 mLフラスコに前記共重合体(B3)の4.0 g、36重量%濃塩酸の4.0 g、エタノールの52 g入れ、内温78℃で加熱攪拌し、脱保護反応を行った。反応を8時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃で真空乾燥を行い、2.5 gの共重合体(A3)を得た。

前記共重合体(B3)および得られた共重合体(A3)について、 ^1H NMRスペクトルおよび ^{19}F NMRの結果から、加水分解により99%以上のt-ブチル基が水素に置換されて水酸基が生成したことが確認され、共重合体(A3)においては、共重合組成比は $\text{TFE}/\text{VAI} = 48/52$ (モル%)、 Mw は37,000、 Mn は21,000、 $\text{Mw}/\text{Mn} = 1.8$ であった。

【0068】

(フィルムの製造およびその評価)

共重合体(A1)を共重合体(A3)変更した以外は、実施例1と同様にして、製膜を試みたが、得られた膜は非常に脆く、フィルムにはならなかった。フィルムが得られなかったので、酸素ガス透過度および水蒸気透過度を測定できなかった。

【0069】

[比較例1：共重合体(A4)の製造]

内容積1Lのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、酢酸メチルの354g、酢酸ビニル(以下、「VAc」という。)の63g、およびPBPVの50%1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン溶液の2.3gを仕込み、液体窒素で凍結脱気を行い、系内の酸素を除去した。次いで、TFEの179gをオートクレーブ中に導入し、55℃まで加熱した。その後、10分間反応を続行した後、オートクレーブを水冷し、未反応ガスをパージして反応を停止させた。得られた重合溶液をメタノール中に投入し、生成した共重合体を析出させた後、真空乾燥を行い、共重合体(B4)を固体として得た。共重合体(B4)の収量は110g、単量体の反応率は45%であった。

得られた共重合体(B4)のMwは278,000、Mnは84,000、Mw/Mnは3.3だった。¹H NMRスペクトルおよび¹⁹F NMRスペクトルから、共重合組成比はTFE/VAc=50/50(モル%)であった。また、両単量体の共重合反応性比からの計算で、共重合体(B4)の交互共重合率は80~85%であった。

【0070】

次に、100mLフラスコに前記共重合体(B4)の4.1g、36重量%濃塩酸の4.0g、エタノールの52gを入れ、内温78℃で加熱攪拌し、脱保護反応を行った。反応を32時間続行した後、反応液を水中に滴下し、共重合体を析出させ、水で洗浄した後、90℃で真空乾燥を行い、2.7gの共重合体(A4)を得た。

前記共重合体(B4)および得られた共重合体(A4)について、¹H NMRスペクトルおよび¹⁹F NMRスペクトルから、加水分解により99%以上のアセチル基が水素に置換されて水酸基が生成したことが確認できた。共重合体(A4)においては、共重合組成比はTFE/VAl=50/50(モル%)、Mwは275,000、Mnは74,000、Mw/Mn=3.7であった。また、Tgは85℃、Td₁₀は379℃であり、共重合体(A1)に比べ約20℃低い分解温度を示した。

【0071】

実施例1~4は、本発明の製造方法により、高い分子量と高い交互共重合率の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体を得ることができたため、耐熱性が高く、また、強靱でガスバリア性が良好なフィルムを得ることができた。特に、実施例4で得た共重合体は分子量が高いため、フィルムの弾性率が実施例1のフィルムよりも高く、また、破断伸びが実施例1のフィルムよりも高かった。

参考例1は溶液重合にて共重合体を得たため、分子量が実施例1および2に比べて分子量が低く、フィルムを得ることができなかった。

比較例1は単量体として酢酸ビニルを用いたため、交互共重合率が実施例1および2と比較して低く、耐熱性が不十分であった。共重合体の主鎖が分解したためと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明の製造方法は、共重合を乳化状態で行うことによって、高い分子量と高い交互共重合率の含フッ素オレフィン/ビニルアルコール共重合体を得ることができる。該共重合体は分子量が高い為、強靱な成形物、特にフィルムを形成することができる。該フィルムは、フィルタ、ガスバリア膜、親水性多孔質膜、電池セパレータ等の膜や、太陽電池用バックシート等の表面保護シート材料等に好適に応用できる。

【0073】

なお、2011年10月5日に出願された日本特許出願2011-220920号の明細書、特許請求の範囲、および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示と

して、取り入れるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 山本 達也
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特表平02-502832 (JP, A)
国際公開第2000/022002 (WO, A1)
特開2009-280687 (JP, A)
特開2005-181964 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 214/00 - 214/28
C08F 2/00 - 2/60
C08F 8/00 - 8/50
CAplus/REGISTRY (STN)