(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
2014 年 12 月 4 日(04.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/192491 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 14/18 (2006.01) *C08F 4/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061981

(22) 国際出願日: 2014 年 4 月 30 日(30.04.2014)

(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 2013-111047 2013 年 5 月 27 日(27.05.2013) 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二丁目４番１２号　梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 関口　岳史(SEKIGUCHI Takashi). 藤澤　学(FUJISAWA Manabu). 深川　亮一(FUKAGAWA Ryouichi). 下野　武司(SHIMONO Takeshi).

(74) 代理人: 特許業務法人　安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: FLUOROPOLYMER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称 : フルオロポリマーの製造方法

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a fluoropolymer production method which, in the production of fluoropolymers, specifically fluoropolymers necessarily containing tetrafluoroethylene or chlorotrifluoroethylene units, is capable of a higher polymerization rate for more efficient production, improves moldability of the extrusion molding, and can suppress coloration. This fluoropolymer production method is characterized by involving a step for obtaining fluoropolymers by polymerization of tetrafluoroethylene or chlorotrifluoroethylene in the presence of peroxydicarbonate represented by this general formula: R-O-C(=O)-O-O-C(=O)-O-R (in the formula, the R's represent an alkyl group or alkoxyalkyl group of 4 carbon atoms and can be the same or different).

(57) 要約: 本発明は、フルオロポリマー、特にテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレン単位を必須として含むフルオロポリマー、を製造する際に、重合速度を速くして、より効率的に製造することができ、押出し成形時の成形性を向上させ、着色を抑制することができるフルオロポリマーの製造方法を提供することを目的とする。 本発明は、パーオキシジカーボネートの存在下にテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンを重合してフルオロポリマーを得る工程を含み、該パーオキシジカーボネートは、一般式： Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）—Ｏ－Ｒ （式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されることを特徴とするフルオロポリマーの製造方法である。

WO 2014/192491 A1

明　細　書

発明の名称 ： フルオロポリマーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フルオロポリマーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] フルオロポリマーは、フッ素原子に由来する耐熱性、耐薬品性等の性質から広く用いられ、フルオロポリマーの構成、構造等により様々な用途への展開が行われている。

[0003] そのようなフルオロポリマーを製造する方法としては、例えば、特定のパーオキシジカーボネート１０～８０重量％とメタノール２０～９０重量％からなる有機過酸化物組成物を重合開始剤として用いて、水性媒体中でフッ化ビニリデン系単量体を重合して重合体を得る方法が開示されている（特許文献１参照。）。

[0004] また、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートの存在下に水性媒体中でテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとを重合させる工程（１）と、工程（１）により製造されたテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体をフッ素化する工程（２）とを含むテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体の製造方法（特許文献２参照。）や、油溶性パーオキサイド及び炭化水素系乳化剤の存在下に水性媒体中において含フッ素単量体を重合することよりなる含フッ素重合体の製造方法（特許文献３参照。）が開示されている。

[0005] その他、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、及び、エチレン性不飽和単量体（但し、テトラフルオロエチレン及びビニリデンフルオライドを除く。）の共重合単位を含む共重合体であって、動的粘弾性測定による１７０℃における貯蔵弾性率が６０～４００ＭＰａであるフッ素樹脂が製造されている（特許文献４参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平４－２８５６０２号公報

特許文献2：国際公開第２００９／０１４００４号

特許文献3：特開２００６－１１１７２２号公報

特許文献4：国際公開第２０１０／１１０１２９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述のように、種々のフルオロポリマーの開発が行われており、その製造に適した製造方法も同時に種々開発されている。ただし、フルオロポリマーの製造方法としては、更に効率的な製造方法とするための工夫の余地のあるものであった。

[0008] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、フルオロポリマー、特にテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレン単位を必須として含むフルオロポリマー、を製造する際に、重合速度を速くして、より効率的に製造することができ、押出し成形時の成形性を向上させ、着色を抑制することができるフルオロポリマーの製造方法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

[0009] 本発明者は、テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレン単位を必須として含むフルオロポリマーを製造するに際して、重合反応時の重合速度を速くすることによってより効率的にフルオロポリマーを製造することができ、押出し成形時の成形性を良好なものとすることができる製造方法について種々検討を行い、重合反応時に用いる重合開始剤に着目した。そうしたところ、重合開始剤として、一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーオキシジカーボネートを用いると、重合反応時の重合速度が特に速くなることを見出した。また、押出し成形時の成

形性が向上し、着色を抑制することができることも見出した。このように、一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーオキシジカーボネートの存在下にテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンを重合してフルオロポリマーを得ることにより、上記課題をみごとに解決できることを見出し、本発明に到達したものである。

[0010] すなわち、本発明は、パーオキシジカーボネートの存在下にテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンを重合してフルオロポリマーを得る工程を含み、該パーオキシジカーボネートは、一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されるフルオロポリマーの製造方法である。

[0011] 上記パーオキシジカーボネートは、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート又はジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネートであることが好ましい。

[0012] 上記フルオロポリマーを得る工程では、テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンと、エチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、$CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$（式中、X^1はＨ又はＦ、X^2はＨ、Ｆ又はＣｌ、ｎは１～１０の整数である。）で示される単量体、$CF_2=CF-ORf^1$（式中、Rf^1は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１７のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、及び、$CF_2=CF-OCH_2-Rf^2$（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からなる群より選択される少なくとも１種の単量体とを重合することが好ましい。

[0013] 上記フルオロポリマーを得る工程では、テトラフルオロエチレン及びエチレンを重合することが好ましい。

[0014] 上記フルオロポリマーを得る工程では、テトラフルオロエチレン及びCF_2＝ＣＦ－ＯＲｆ^1（式中、Ｒｆ^{1}は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１７のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を重合することが好ましい。

[0015] 上記フルオロポリマーを得る工程では、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンを重合することが好ましい。

[0016] 上記フルオロポリマーを得る工程では、クロロトリフルオロエチレンを重合することが好ましい。

[0017] 上記重合は、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、又は、塊状重合法により行われることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明のフルオロポリマーの製造方法は、上記の構成よりなることから、重合反応時の重合速度を速くすることができるため、テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレン単位を必須として含むフルオロポリマーをより効率的に製造することができる。そして更に、押出し成形時の成形性を向上させ、着色を抑制することができるフルオロポリマーを製造することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のフルオロポリマーの製造方法は、一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーオキシジカーボネート存在下にテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンを重合してフルオロポリマーを得る工程を含むものであるが、当該工程を含む限り、その他の工程を含んでいてもよい。

[0020] 上記フルオロポリマーを得る工程においては、一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーオキシジカーボネートが重合開始剤として用いられる。上記一般式中のＲの炭素数が５以上であると、炭素鎖からの連鎖移動反応が発生し、得られる重合体の分子量が低下するおそれがあり、３以下であると生成するラジカルの反応性が低下し充分な反応速度が得られない傾向がある。

[0021] 上記パーオキシジカーボネートとしては、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等が挙げられる。

[0022] 上記パーオキシジカーボネートは、メタノール、脂肪族炭化水素系溶媒、トリクロロフルオロエタンのようなフッ素系溶媒に希釈して使用することができる。

[0023] 上記重合においては、テトラフルオロエチレン〔ＴＦＥ〕又はクロロトリフルオロエチレン〔ＣＴＦＥ〕と、エチレン〔Ｅｔ〕、クロロトリフルオロエチレン〔ＣＴＦＥ〕、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン〔ＨＦＰ〕、ヘキサフルオロイソブテン、$CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$（式中、X^1はＨ又はＦ、X^2はＨ、Ｆ又はＣｌ、ｎは１～１０の整数である。）で示される単量体、$CF_2=CF-ORf^1$（式中、Rf^1は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１７のパーフルオロアルコキシアルキル基、好ましくは炭素数５～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数４～１７のパーフルオロアルコキシアルキル基、を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔ＰＡＶＥ〕、及び、$CF_2=CF-OCH_2-Rf^2$（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からなる群より選択される少なくとも１種の単量体とを重合することが好ましく、なかでも、ＴＦＥ又はＣＴＦＥと、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、$CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$（式中、X^1はＨ又はＦ、X^2はＨ、

Ｆ又はＣｌ、ｎは１～１０の整数である。）で示される単量体、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる群より選択される少なくとも１種の単量体とを重合することがより好ましい。

[0024] テトラフルオロエチレンと共重合させる単量体としては、エチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）及びヘキサフルオロプロピレン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。特に好適な組合せは、テトラフルオロエチレン及びエチレン、テトラフルオロエチレン及びクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレン、又は、テトラフルオロエチレン、エチレン及びヘキサフルオロプロピレンである。

[0025] テトラフルオロエチレンは、特に大きな重合速度が実現できることから、最終的に得られるフルオロポリマーを構成する全重合単位を１００モル％としたときに、９９～４０モル％となるように重合させることが好ましく、９８．５～５０モル％となるように重合させることがより好ましい。

[0026] 上記重合においては、クロロトリフルオロエチレンを重合することもできる。その際、本発明の効果を損なわない範囲で、クロロトリフルオロエチレンに加えて、クロロトリフルオロエチレンと共重合可能な単量体を重合してもよい。

上記クロロトリフルオロエチレンと共重合可能な単量体としては、ＨＦＰ、$CZ^1Z^2=CZ^3(CF_2)_mZ^4$（式中、Z^1、Z^2及びZ^3は、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、Z^4は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、ｍは２～１０の整数を表す。）で表されるビニル単量体、$CF_2=CF-ORf^1$（式中、Rf^1は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１７のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、$CF_2=CF-OCH_2-Rf^2$（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。

[0027] クロロトリフルオロエチレンも特に大きな重合速度を実現できることから、最終的に得られるフルオロポリマーを構成する全重合単位を１００モル％としたときに、クロロトリフルオロエチレンが１００モル％となるように重合させることが好ましいが、クロロトリフルオロエチレンが９９．９～９０モル％となるように重合させることも好ましく、より好ましくは９９．９～９５モル％であり、更に好ましくは９９．８～９６モル％である。

[0028] 本発明の製造方法は、フルオロポリマーの熱安定性を高めるために、フルオロポリマーをアンモニア又はアンモニウム塩と接触させる工程を含むものであってもよい。アンモニア又はアンモニウム塩と接触させることにより、主鎖の末端に存在する不安定な末端基を安定な－ＣＯＮＨ$_2$基に変換することができる。

[0029] 本発明の製造方法は、フルオロポリマーの熱安定性を高めるために、フルオロポリマーをフッ素ガスと接触させる工程を含むものであってもよい。フッ素ガスと接触させることにより、主鎖の末端に存在する不安定な末端基を安定な－ＣＦ$_3$基に変換することができる。

[0030] フルオロポリマーはフッ素樹脂であることが好ましく、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体〔ＰＦＡ〕、ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体〔ＦＥＰ〕、Ｅｔ／ＴＦＥ共重合体〔ＥＴＦＥ〕、ＣＴＦＥ／ＴＦＥ共重合体、ＴＦＥ／Ｅｔ／ＨＦＰ共重合体〔ＥＦＥＰ〕、及び、ＣＴＦＥ単独重合体〔ＰＣＴＦＥ〕からなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましく、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＴＦＥ、及び、ＰＣＴＦＥからなる群より選択される少なくとも１種であることが更に好ましい。

[0031] ＰＦＡとしては、特に限定されないが、ＴＦＥ単位とＰＡＶＥ単位とのモル比（ＴＦＥ単位／ＰＡＶＥ単位）が７０～９９／３０～１である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、８０～９８．５／２０～１．５である。ＴＦＥ単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。

[0032] ＰＦＡは、ＴＦＥ及びＰＡＶＥと共重合可能な単量体に由来する単量体単位

が０．１～１０モル％であり、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位が合計で９０～９９．９モル％である共重合体であることも好ましい。

ＴＦＥ及びＰＡＶＥと共重合可能な単量体としては、ＨＦＰ、$CZ^1Z^2=CZ^3(CF_2)_mZ^4$（式中、Z^1、Z^2及びZ^3は、同一又は異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、Z^4は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、ｍは２～１０の整数を表す。）で表されるビニル単量体、$CF_2=CF-ORf^1$（式中、Rf^1は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１７のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、$CF_2=CF-OCH_2-Rf^2$（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。

[0033] ＦＥＰとしては、特に限定されないが、ＴＦＥ単位とＨＦＰ単位とのモル比（ＴＦＥ単位／ＨＦＰ単位）が７０～９９／３０～１である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、８０～９７／２０～３である。ＴＦＥ単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。

[0034] ＦＥＰは、ＴＦＥ及びＨＦＰと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が０．１～１０モル％であり、ＴＦＥ単位及びＨＦＰ単位が合計で９０～９９．９モル％である共重合体であることも好ましい。ＴＦＥ及びＨＦＰと共重合可能な単量体としては、ＰＡＶＥ、上記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。

[0035] ＥＴＦＥとしては、ＴＦＥ単位とＥｔ単位とのモル比（ＴＦＥ単位／Ｅｔ単位）が２０～９０／８０～１０である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は３７～８５／６３～１５であり、更に好ましいモル比は３８～８０／６２～２０である。

[0036] ＥＴＦＥは、ＴＦＥ、Ｅｔ、並びに、ＴＦＥ及びＥｔと共重合可能な単量体からなる共重合体であってもよい。

ＴＦＥ及びＥｔと共重合可能な単量体としては、下記式：

$CH_2=CX^3Rf^3$、$CF_2=CFRf^3$、$CF_2=CFORf^3$、$CH_2=C(Rf^3)_2$

（式中、X^3は水素原子またはフッ素原子、Rf^3はエーテル結合性酸素原子を含んでいてもよいフルオロアルキル基を表す。）で表される単量体が挙げられ、なかでも、$CF_2=CFRf^3$、$CF_2=CFORf^3$及び$CH_2=CX^3Rf^3$で表される含フッ素ビニルモノマー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く、ＨＦＰ、$CF_2=CFORf^4$（式中、Rf^4は炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１７のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）及びRf^5が炭素数１～８のフルオロアルキル基である$CH_2=CX^3Rf^5$で表される含フッ素ビニルモノマーからなる群より選択される少なくとも１種であることがより好ましい。

上記含フッ素ビニルモノマーとしては、例えば、$CH_2=CH-C_4F_9$、$CH_2=CF-CF_2-CF_2-CF_2H$、$CH_2=CH-C_6F_{13}$、$CH_2=CH-C_8F_{15}$等が挙げられる。

また、ＴＦＥ及びＥｔと共重合可能な単量体としては、イタコン酸、無水イタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸であってもよい。

[0037] ＥＴＦＥは、ＴＦＥ及びＥｔと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が０．１～１０モル％であることが好ましく、０．１～５モル％であることがより好ましく、０．２～４モル％であることが特に好ましい。

[0038] ＥＴＦＥは、耐熱性が良好となる点で、ＥＴＦＥを構成する全単量体単位に対するＴＦＥ単位の含有量が５０～８０モル％であることが好ましく、５１～７５モル％であることがより好ましく、５２～７０モル％であることが更に好ましい。

[0039] ＰＣＴＦＥとしては、ＣＴＦＥのみからなる単独重合体であることが好ましいが、ＣＴＦＥ、及び、ＣＴＦＥと共重合可能な単量体からなる共重合体であってもよい。

ＣＴＦＥと共重合可能な単量体としては、上述したとおりである。

[0040] ＰＣＴＦＥは、ＣＴＦＥと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が０モル％であることが好ましいが、０．１～１０モル％であることも好ましく、より好ましくは０．１～５モル％であり、更に好ましくは０．２～４モル％である。

[0041] 上述した共重合体の各単量体の含有量は、ＮＭＲ、ＦＴ－ＩＲ、元素分析、蛍光Ｘ線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

[0042] 上記フッ素樹脂は、融点が１６０～３２０℃であるものが好ましく、１８０℃以上であることがより好ましく、２１０℃以上であることが更に好ましく、３００℃以下であることがより好ましく、２７０℃以下であることが更に好ましい。

上記融点は、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕を用いて１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

[0043] ＰＦＡ又はＦＥＰは、いずれも３７２℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が０．１～１００ｇ／１０分であることが好ましく、０．５ｇ／１０分以上がより好ましく、１ｇ／１０分以上が更に好ましく、８０ｇ／１０分以下がより好ましく、４５ｇ／１０分以下が更に好ましい。

上記ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ　３３０７に準拠する方法で測定して得られる値である。

[0044] ＥＴＦＥは、２９７℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が０．１～１００ｇ／１０分であることが好ましく、０．５ｇ／１０分以上がより好ましく、１ｇ／１０分以上が更に好ましく、８０ｇ／１０分以下がより好ましく、４５ｇ／１０分以下が更に好ましい。

上記ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ　３１５９に準拠する方法で測定して得られる値である。

[0045] ＥＦＥＰは、２６５℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が０．１～１００ｇ／１０分であることが好ましく、０．５ｇ／１０分以上がより好ましく、３ｇ／１０分以上が更に好ましく、８０ｇ／１０分以下がより好ましく、４５ｇ／１０分以下が更に好ましい。

上記ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ　７４７２に準拠する方法で測定して得られる値である。

[0046] ＰＣＴＦＥは、２６５℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が０．０５～５０ｇ／１０分であることが好ましく、０．１ｇ／１０分以上がより好ましく、０．１５ｇ／１０分以上が更に好ましく、５ｇ／１０分以下がより好ましく、３．５ｇ／１０分以下が更に好ましい。

上記ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ　７４７２に準拠する方法で測定して得られる値である。

[0047] 上記重合は、一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーオキシジカーボネートを重合開始剤とする他は、公知の方法により行うことができ、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、又は、塊状重合法により行うことができる。なかでも上記パーオキシジカーボネートは、加水分解が少ないので、水が存在する重合であっても開始剤効率が高く、特に乳化および懸濁重合に好適である。

[0048] 上記重合における一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーオキシジカーボネートの使用量としては、得られる重合体１００質量％に対して、０．０１～２０質量％であることが好ましい。上記パーオキシジカーボネートの使用量がこのような範囲であると、生成物の着色および発泡が少なく、フルオロポリマーの重合速度を充分に速くすることが可能となる。より好ましくは、０．０５～１５質量％であり、更に好ましくは、０．１～１０質量％であり、更により好ましくは、０．１～７質量％である。

[0049] 上記重合における重合媒体としては、一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーオキシジカーボネートを分散もしくは溶解させるものであれば良く、水、フッ素含有有機溶媒、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒を単独もしくは併用して用いることが出来る。特にフッ素含有有機溶媒がテトラフルオロエチレン及び又はクロロトリフルオロエチレンを充分に溶解させることから好適であり、CH_3CCIF_2、CH_3CCI_2F、$CF_3CF_2CCI_2H$、CF_2CICF_2CFHCI等のハイドロクロロフルオロアルカン類、$CF_2CICFCICF_2CF_3$、$CF_3CFCICFCICF_3$等のクロロフルオロアルカン類、オクタフルオロシクロブタン、$CF_3CF_2CF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$等のパーフルオロアルカン類、$C_4F_4H_4$、$C_4F_8H_2$、$C_5F_{11}H$、$C_5F_{10}H_2$、$C_6F_{13}H$、$C_6F_{12}H_2$または$C_6F_9H_5$で、具体的には１，１，２，２－テトラフルオロシクロブタン、$CF_2HCF_2CF_2CF_2H$、$CF_3CFHCF_2CF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2H$、$CF_3CF_2CFHCF_2CF_3$、$CF_3CFHCFHCF_2CF_3$、$CF_2HCF_2CF_2CF_2CF_2H$、$CF_2HCFHCF_2CF_2CF_3$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$、$CF_3CH(CF_3)CF_2CF_2CF_3$、$CF_3CF(CF_3)CFHCF_2CF_3$、$CF_3CF(CF_3)CFHCFHCF_3$、$CF_3CH(CF_3)CFHCF_2CF_3$、$CF_2HCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2H$、$CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$などのハイドロフルオロカーボン類、$CF_3CH_2OCF_2CHF_2$、$CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CHF_2$等のヒドロフルオロアルキルエーテル類が好適であり、なかでもオクタフルオロシクロブタンなどのパーフルオロアルカン類が重合における連鎖移動反応が少ないことから好適である。

[0050] 上記重合における反応温度は、２０～５０℃であることが好ましく、３２℃以上がより好ましく、３４℃以上が更に好ましい。他方、４５℃以下がより好ましく、４０℃以下が更に好ましい。反応温度が高すぎると反応時に低分子量成分が生成し、押出し成形時に発泡してしまったり、着色してしまった

りするおそれがある。反応温度が低すぎると充分な反応速度が得られず、工業的に不向きである。

実施例

[0051] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0052] 実施例、比較例の各単量体の含有率は、溶融下、３００ＭＨｚの１９Ｆ－ＮＭＲを用い、得られたチャートより計算した。

[0053] （実施例１）

内容積１０００Ｌのオートクレーブに蒸留水３１２Ｌを投入し、充分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン２１２ｋｇを仕込み、系内を３５℃、撹拌速度１３０ｒｐｍに保った。その後、系内圧力が１．２８ＭＰａＧになるまで、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／エチレン［Ｅｔ］＝７９／２１モル％の混合ガスを仕込んだ。さらに、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）［CH_2＝$CF(CF_2)_3H$］１．５ｋｇ、シクロヘキサン１．３ｋｇを仕込み、その後にジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート［ＳＢＰ］１．２５ｋｇを投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン＝５６．０／４４．０モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を１．２８ＭＰａＧに保った。そして、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）についても合計量８．５ｋｇを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始１５時間後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥してＥＴＦＥの粉末２００ｋｇを得た。得られたＥＴＦＥのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３１５９に準拠して測定したところ、１４．５ｇ／１０分であった。また、得られたＥＴＦＥの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２６４℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／Ｅｔ／CH_2＝

ＣＦ（ＣＦ$_2$）$_3$Ｈ＝５５．０／４３．５／１．５であった。

[0054] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３４０℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、発泡および着色は見られなかった。

[0055] （実施例２）

１７４Ｌ容積のオートクレーブに蒸留水３４Ｌを投入し、充分に窒素置換を行った後、パーフルオロシクロブタン３０．４ｋｇとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（ＣＦ$_2$＝ＣＦＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$）［ＰＰＶＥ］０．９５ｋｇ、メタノール１．７ｋｇとを仕込み、系内の温度を３５℃、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０．６ＭＰａＧまで圧入した後、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート［ＳＢＰ］０．０６８ｋｇ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は一時間毎に０．０６５ｋｇ追加して１７時間重合を継続した。放出して大気圧に戻した後、得られた反応生成物を水洗、乾燥してＰＦＡの粉末３０ｋｇの粉末を得た。得られたＰＦＡのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３３０７に準拠して測定したところ、１５ｇ／１０分であった。また、得られたＰＦＡの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、３００℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／ＰＰＶＥ＝９８．０／２．０であった。

[0056] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度４００℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、発泡および着色は見られなかった。

[0057] （実施例３）

内容量１３３６リットルのジャケット付き攪拌式ガラスライニング製オートクレーブに、脱ミネラル、脱酸素した後、純水３６０リットルを仕込んだ。

攪拌を開始し、内部空間を純窒素で充分置換した後、槽内を真空にし、ヘキサフルオロプロピレン［ＨＦＰ］３６０ｋｇを仕込んだ。引き続き、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）［ＰＰＶＥ］３．５ｋｇを圧入し、槽内温度を反応温度の３５℃にし、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］を１．２７ＭＰａＧまで圧入した。ここに、開始剤として、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート［ＳＢＰ］１．０５ｋｇと分子量調節剤としてメタノール０．７ｋｇを圧入し、重合を開始した。反応中、系内の圧力を一定に保持するようＴＦＥとＨＦＰの混合モノマー（混合比率（モル比）　ＴＦＥ：ＨＦＰ＝８６：１４）を逐次追加し、また同時に、混合モノマーの追加量に応じてＰＰＶＥを３６０ｇずつ１０回に分けて追加圧入した。１６時間後、ＴＦＥ、ＨＥＰ、ＰＰＶＥを計３９０ｋｇ仕込んだところで反応を終了し、モノマーをパージし、得られたポリマーを分離、洗浄、乾燥することにより、ＦＥＰの粉末３６０ｋｇを得た。

得られたＦＥＰのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３３０７に準拠して測定したところ、２１ｇ／１０分であった。また、得られたＦＥＰの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２５０℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＰＶＥ＝９１．５／８．１／０．４であった。

[0058] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３９０℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、発泡および着色は見られなかった。

[0059] （実施例４）

内容量１０Ｌのステンレス製重合槽内を真空にした後、クロロトリフルオロエチレン［ＣＴＦＥ］１０ｋｇを仕込み、内温を３５℃に調節した。次にジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート［ＳＢＰ］１１．３ｇを重合器内に圧入して重合を開始させた。重合を開始してから３５時間後、未反応単

量体をパージした後、反応混合物を重合器から取り出し、洗浄、乾燥することによりＰＣＴＦＥの粉末６．８ｋｇを得た。

得られたＰＣＴＦＥのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　７４７２に準拠して測定したところ、１ｇ／１０分であった。また、得られたＰＣＴＦＥの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２１３℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＣＴＦＥ＝１００であった。

[0060] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３００℃で１０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、発泡および着色は見られなかった。

[0061] （実施例５）

内容積１０００Ｌのオートクレーブに蒸留水３１２Ｌを投入し、充分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン２１２ｋｇを仕込み、系内を２５℃、攪拌速度１３０ｒｐｍに保った。その後、系内圧力が１．１３ＭＰａＧになるまで、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／エチレン［Ｅｔ］＝７９／２１モル％の混合ガスを仕込んだ。さらに、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）［CH_2＝$CF(CF_2)_3H$］１．５ｋｇ、シクロヘキサン１．７ｋｇを仕込み、その後にジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート［ＳＢＰ］１．２５ｋｇを投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン＝５６．０／４４．０モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を１．１３ＭＰａＧに保った。そして、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）についても合計量８．５ｋｇを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始３６時間後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥してＥＴＦＥの粉末２００ｋｇを得た。

得られたＥＴＦＥのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー

（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３１５９に準拠して測定したところ、１４ｇ／１０分であった。また、得られたＥＴＦＥの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２６４℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／Ｅｔ／CH_2＝ＣＦ（CF_2）$_3$Ｈ＝５５．０／４３．５／１．５であった。

[0062] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３４０℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、発泡および着色は見られなかった。

[0063] （実施例６）

内容積１０００Ｌのオートクレーブに蒸留水３１２Ｌを投入し、充分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン２１２ｋｇを仕込み、系内を６０℃、撹拌速度１３０ｒｐｍに保った。その後、系内圧力が１．７０ＭＰａＧになるまで、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／エチレン［Ｅｔ］＝７９／２１モル％の混合ガスを仕込んだ。さらに、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）［CH_2＝ＣＦ（CF_2）$_3$Ｈ］１．５ｋｇ、シクロヘキサン１．１ｋｇを仕込み、その後にジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート［ＳＢＰ］１．２５ｋｇを投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン＝５６．０／４４．０モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を１．７０ＭＰａＧに保った。そして、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）についても合計量８．５ｋｇを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始２５時間後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥してＥＴＦＥの粉末２００ｋｇを得た。

得られたＥＴＦＥのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３１５９に準拠して測定したところ、１５ｇ／１０分であった。また、得られたＥＴＦＥの融点を、示差走

査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２６４℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／Ｅｔ／CH_2＝ＣＦ（CF_2）$_3$Ｈ＝５５．０／４３．５／１．５であった。

[0064] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３４０℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、小さい泡が多数発生し、多少褐色の着色がみられた。

[0065] （実施例７）

内容積１０００Ｌのオートクレーブに蒸留水３１２Ｌを投入し、充分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン２１２ｋｇを仕込み、系内を３５℃、攪拌速度１３０ｒｐｍに保った。その後、系内圧力が１．２８ＭＰａＧになるまで、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／エチレン［Ｅｔ］＝７９／２１モル％の混合ガスを仕込んだ。さらに、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）［CH_2＝ＣＦ（CF_2）$_3$Ｈ］１．５ｋｇ、シクロヘキサン１．３ｋｇを仕込み、その後にジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネート［ＥＥＰ］１．４２ｋｇを投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン＝５６．０／４４．０モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を１．２８ＭＰａＧに保った。そして、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）についても合計量８．５ｋｇを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始１５時間後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥してＥＴＦＥの粉末２００ｋｇを得た。

得られたＥＴＦＥのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３１５９に準拠して測定したところ、１４．５ｇ／１０分であった。また、得られたＥＴＦＥの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用

いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２６４℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／Ｅｔ／CH_2＝ＣＦ（CF_2）$_3$Ｈ＝５５．０／４３．５／１．５であった。

[0066] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３４０℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、発泡および着色は見られなかった。

[0067] （実施例８）

内容積１０００Ｌのオートクレーブに蒸留水３１２Ｌを投入し、充分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン２１２ｋｇを仕込み、系内を３５℃、攪拌速度１３０ｒｐｍに保った。その後、系内圧力が１．２８ＭＰａＧになるまで、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／エチレン［Ｅｔ］＝７９／２１モル％の混合ガスを仕込んだ。さらに、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）［CH_2＝ＣＦ（CF_2）$_3$Ｈ］１．５ｋｇ、シクロヘキサン０．２ｋｇを仕込み、その後にジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート［ＳＢＰ］１１．２５ｋｇを投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン＝５６．０／４４．０モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を１．２８ＭＰａＧに保った。そして、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）についても合計量８．５ｋｇを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始４時間後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥してＥＴＦＥの粉末２００ｋｇを得た。得られたＥＴＦＥのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３１５９に準拠して測定したところ、１４．５ｇ／１０分であった。また、得られたＥＴＦＥの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２６４℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／Ｅｔ／CH_2＝

ＣＦ（ＣＦ$_2$）$_3$Ｈ＝５５．０／４３．５／１．５であった。

[0068] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３４０℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、発泡および着色は見られなかった。

[0069] （比較例１）

内容積１０００Ｌのオートクレーブに蒸留水３１２Ｌを投入し、充分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン２１２ｋｇを仕込み、系内を３５℃、攪拌速度１３０ｒｐｍに保った。その後、系内圧力が１．２８ＭＰａＧになるまで、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／エチレン［Ｅｔ］＝７９／２１モル％の混合ガスを仕込んだ。さらに、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）［ＣＨ$_2$＝ＣＦ（ＣＦ$_2$）$_3$Ｈ］１．５ｋｇ、シクロヘキサン１．７ｋｇを仕込み、その後にジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート［ＮＰＰ］１．１０ｋｇを投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン／エチレン＝５６．０／４４．０モル％の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を１．２８ＭＰａＧに保った。そして、パーフルオロ（１，１，５－トリハイドロ－１－ペンテン）についても合計量８．５ｋｇを連続して仕込んで重合を継続した。重合開始２５時間後、放圧して大気圧に戻し、反応生成物を水洗、乾燥してＥＴＦＥの粉末２００ｋｇを得た。

得られたＥＴＦＥのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３１５９に準拠して測定したところ、１４．５ｇ／１０分であった。また、得られたＥＴＦＥの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２６４℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／Ｅｔ／ＣＨ$_2$＝ＣＦ（ＣＦ$_2$）$_3$Ｈ＝５５．０／４３．５／１．５であった。

[0070] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３４０℃で５０ｇ／ｍｉｎ

の速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、着色は見られなかったが、著しく発泡が見られた。

[0071] （比較例２）

１７４Ｌ容積のオートクレーブに蒸留水３４Ｌを投入し、充分に窒素置換を行った後、パーフルオロシクロブタン３０．４ｋｇとパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$）［ＰＰＶＥ］０．９５ｋｇ、メタノール２．２ｋｇとを仕込み、系内の温度を３５℃、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０．６ＭＰａＧ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［ＮＰＰ］０．０６０ｋｇ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は一時間毎に０．０６５ｋｇ追加して２８時間重合を継続した。放出して大気圧に戻した後、得られた反応生成物を水洗、乾燥してＰＦＡの粉末３０ｋｇを得た。

得られたＰＦＡのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３３０７に準拠して測定したところ、１５ｇ／１０分であった。また、得られたＰＦＡの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、３００℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／ＰＰＶＥ＝９８．０／２．０であった。

[0072] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度４００℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、着色は見られなかったが、著しく発泡が見られた。

[0073] （比較例３）

内容量１３３６リットルのジャケット付き攪拌式ガラスライニング製オート

クレーブに、脱ミネラル、脱酸素した後、純水３６０リットルを仕込んだ。攪拌を開始し、内部空間を純窒素で充分置換した後、槽内を真空にし、ヘキサフルオロプロピレン［ＨＦＰ］３６０ｋｇを仕込んだ。引き続き、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）［ＰＰＶＥ］３．５ｋｇを圧入し、槽内温度を反応温度の３５℃にし、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］を１．２７ＭＰａＧまで圧入した。ここに、開始剤として、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート［ＮＰＰ］０．９３ｋｇと分子量調節剤としてメタノール０．９ｋｇを圧入し、重合を開始した。反応中、系内の圧力を一定に保持するようＴＦＥとＨＦＰの混合モノマー（混合比率（モル比）　ＴＦＥ：ＨＦＰ＝８６：１４）を逐次追加し、また同時に、混合モノマーの追加量に応じてＰＰＶＥを３６０ｇずつ１０回に分けて追加圧入した。２７時間後、ＴＦＥ、ＨＥＰ、ＰＰＶＥを計３９０ｋｇ仕込んだところで反応を終了し、モノマーをパージし、得られたポリマーを分離、洗浄、乾燥することにより、ＦＥＰの粉末３６０ｋｇを得た。

得られたＦＥＰのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　３３０７に準拠して測定したところ、２１ｇ／１０分であった。また、得られたＦＥＰの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２５０℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＰＶＥ＝９１．５／８．１／０．４であった。

[0074] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３９０℃で５０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、着色は見られなかったが、著しく発泡が見られた。

[0075] （比較例４）

内容量１０Ｌのステンレス製重合槽内を真空にした後、クロロトリフルオロエチレン［ＣＴＦＥ］１０ｋｇを仕込み、内温を３５℃に調節した。次にジ

－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート［ＮＰＰ］１０ｇを重合器内に圧入して重合を開始させた。重合を開始してから６０時間後、未反応単量体をパージした後、反応混合物を重合器から取り出し、洗浄、乾燥することによりＰＣＴＦＥの粉末６．８ｋｇを得た。

得られたＰＣＴＦＥのメルトフローレート（ＭＦＲ）を、メルトインデクサー（東洋精機社製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｄ　７４７２に準拠して測定したところ、１ｇ／１０分であった。また、得られたＰＣＴＦＥの融点を、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕（商品名：ＲＤＣ２２０、セイコー電子社製）を用いて、１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値から求めたところ、２１３℃であった。得られた組成物の各単量体の含有率（モル比）はＣＴＦＥ＝１００であった。

[0076] 次いでφ３０ｍｍ押出機を用い、シリンダー温度３００℃で１０ｇ／ｍｉｎの速度で溶融押出を行い、押出機から出てきた樹脂の発泡状態および着色度合いを目視にて確認したところ、著しい発泡および褐色の着色が見られた。

各実施例、比較例の結果を表１に示す。

[0077]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリマー種類		ETFE	PFA	FEP	PCTFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	ETFE	PFA	FEP	PCTFE
開始剤		SBP	SBP	SBP	SBP	SBP	SBP	EEP	SBP	NPP	NPP	NPP	NPP
重合温度	℃	35	35	35	35	25	60	35	35	35	35	35	35
ポリマー量	kg	200	30	360	6.8	200	200	200	200	200	30	360	6.8
反応時間	hr	15	17	16	35	36	25	15	4	25	28	27	60
開始剤1mol当りの反応速度	kg/(hr・mol)	2.5	6.1	5.0	4.0	1.0	1.5	2.5	1.0	1.5	3.7	3.0	2.3
MFR	g/10min	14.5	15	21	1	14	15	14.5	14.5	14.5	15	21	1
融点	℃	264	300	250	213	264	264	264	264	264	300	250	213
組成	mol%	TFE/Et/$CH_2=CF(CF_2)_3H$ =55.0/43.5/1.5	TFE/PPVE =98.0/2.0	TFE/HFP/PPVE =91.5/8.1/0.4	CTFE=100	TFE/Et/$CH_2=CF(CF_2)_3H$ =55.0/43.5/1.5	TFE/Et/$CH_2=CF(CF_2)_3H$ =55.0/43.5/1.5	TFE/Et/$CH_2=CF(CF_2)_3H$ =55.0/43.5/1.5	TFE/Et/$CH_2=CF(CF_2)_3H$ =55.0/43.5/1.5	TFE/Et/$CH_2=CF(CF_2)_3H$ =55.0/43.5/1.5	TFE/PPVE =98.0/2.0	TFE/HFP/PPVE =91.5/8.1/0.4	CTFE=100
発泡		○	○	○	○	○	△	○	○	×	×	×	×
着色		○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	×

[0078] なお、表１における略号は以下の通りである。

発泡「○」：発泡は見られなかった。

発泡「△」：小さい泡が多数発生した。

発泡「×」：著しい発泡が見られた。

着色「○」：着色は見られなかった。

着色「△」：多少褐色の着色が見られた。

着色「×」：褐色の着色が見られた。

[0079] また、表１における「開始剤１ｍｏｌ当りの反応速度」は、下記式により求めた。

開始剤１ｍｏｌ当りの反応速度〔ｋｇ／（ｈｒ・ｍｏｌ）〕＝

得られるポリマー量〔ｋｇ〕／（重合反応時間〔ｈｒ〕・使用した重合開始剤量〔ｍｏｌ〕）

産業上の利用可能性

[0080] 本発明のフルオロポリマーの製造方法は、テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレン単位を必須として含むフルオロポリマーをより効率的に製造することができ、押出し成形時の成形性を向上させ、着色を抑制することができることから、テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレン単位を必須として含むフルオロポリマーの製造方法として好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] パーオキシジカーボネートの存在下にテトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンを重合してフルオロポリマーを得る工程を含み、

該パーオキシジカーボネートは、一般式：

Ｒ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ

（式中、Ｒは、同一又は異なって、炭素数４のアルキル基又はアルコキシアルキル基を表す。）で表される

ことを特徴とするフルオロポリマーの製造方法。

[請求項2] 前記パーオキシジカーボネートが、ジ－ｓｅｃ－ブチルパーオキシジカーボネート又はジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネートである請求項１記載のフルオロポリマーの製造方法。

[請求項3] テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンと、

エチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、$CH_2=CX^1(CF_2)_nX^2$（式中、X^1はＨ又はＦ、X^2はＨ、Ｆ又はＣｌ、ｎは１～１０の整数である。）で示される単量体、$CF_2=CF-ORf^1$（式中、Rf^1は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１７のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、及び、$CF_2=CF-OCH_2-Rf^2$（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からなる群より選択される少なくとも１種の単量体とを重合する請求項１又は２記載のフルオロポリマーの製造方法。

[請求項4] テトラフルオロエチレン及びエチレンを重合する請求項３記載のフルオロポリマーの製造方法。

[請求項5] テトラフルオロエチレン及び$CF_2=CF-ORf^1$（式中、Rf^1は、炭素数１～１０のパーフルオロアルキル基又は炭素数１～１７のパ

ーフルオロアルコキシアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を重合する請求項３記載のフルオロポリマーの製造方法。

[請求項6] テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンを重合する請求項３記載のフルオロポリマーの製造方法。

[請求項7] クロロトリフルオロエチレンを重合する請求項３記載のフルオロポリマーの製造方法。

[請求項8] 重合は、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、又は、塊状重合法により行われる請求項１、２、３、４、５、６又は７記載のフルオロポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/061981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F14/18(2006.01)i, *C08F4/34*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F4/00-246/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-181027 A (Toagosei Co., Ltd.), 06 July 1999 (06.07.1999), examples (Family: none)	1,2,7,8 3-6
X Y	WO 2010/110129 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; examples; paragraph [0046] & US 2012/0015124 A1 & EP 2412735 A1 & CN 102361892 A	1-8 1-8
Y	JP 45-33659 B1 (Wallace & Tiernan Inc.), 29 October 1970 (29.10.1970), claims; column 10, line 27 to column 11, line 33 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 June, 2014 (27.06.14)	29 July, 2014 (29.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/061981

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-16242 A (Solvay Solexis S.p.A.), 25 January 2007 (25.01.2007), entire text & US 2007/0015888 A1 & EP 1741729 A1 & DE 602005005317 D & AT 388969 T	1-8
A	JP 3-247608 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 05 November 1991 (05.11.1991), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 56-139509 A (Willem Franciscus Verhelst), 31 October 1981 (31.10.1981), entire text & US 5369197 A & US 5260390 A & EP 32757 A2 & DE 3160119 D & NL 8000260 A & AR 226090 A & NO 810128 A & PL 229210 A & PT 72334 A & AU 6622281 A & ES 498542 A & BR 8100220 A & CA 1171847 A & CS 239913 B & CS 239920 B & DD 156970 C & HU 190362 B	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６１９８１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F14/18(2006.01)i, C08F4/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F4/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 11-181027 A（東亜合成株式会社）1999.07.06, 実施例 （ファミリーなし）	1,2,7,8 3-6
X Y	WO 2010/110129 A1（ダイキン工業株式会社）2010.09.30, 請求の範囲、実施例、段落［００４６］ & US 2012/0015124 A1 & EP 2412735 A1 & CN 102361892 A	1-8 1-8
Y	JP 45-33659 B1（ウオーレス・エンド・ターナン・インコーポレーテッド）1970.10.29,	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．０６．２０１４	２９．０７．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９４４６
細井　龍史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	特許請求の範囲、第１０欄第２７行～第１１欄第３３行 （ファミリーなし）	
A	JP 2007-16242 A (ソルヴェイ　ソレクシス　ソチエタ　ペル　アチオニ) 2007.01.25, 全文 & US 2007/0015888 A1 & EP 1741729 A1 & DE 602005005317 D & AT 388969 T	1-8
A	JP 3-247608 A (旭化成工業株式会社) 1991.11.05, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 56-139509 A (ウイレム　フランシスカス　ヴ゛エルヘルスト) 1981.10.31, 全文 & US 5369197 A & US 5260390 A & EP 32757 A2 & DE 3160119 D & NL 8000260 A & AR 226090 A & NO 810128 A & PL 229210 A & PT 72334 A & AU 6622281 A & ES 498542 A & BR 8100220 A & CA 1171847 A & CS 239913 B & CS 239920 B & DD 156970 C & HU 190362 B	1-8