(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
2018年2月22日(22.02.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/034238 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 5/00 (2006.01)　　*C08J 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/029135

(22) 国際出願日：　2017年8月10日(10.08.2017)

(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 2016-159620　2016年8月16日(16.08.2016)　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：今村　均 (**IMAMURA, Hitoshi**)；〒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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 舩岡 達也(**FUNAOKA, Tatsuya**)；〒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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 下野 武司 (**SHIMONO, Takeshi**)；〒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 ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, 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, 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:** MOLDED ARTICLE AND MANUFACTURING METHOD FOR MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称：　成形品及び成形品の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a molded article formed from a specific fluororesin and exhibiting excellent hydrophilicity. A molded article containing a fluororesin, said molded article characterized in that the melt flow rate is 1.00 g/10 min or less, the water contact angle is 90° or less, and the fluororesin is at least one copolymer selected from the group consisting of copolymers containing a tetrafluoroethylene unit and a perfluoro(alkyl vinyl ether) unit, and copolymers containing a tetrafluoroethylene unit and a hexafluoropropylene unit.

(57) 要約：特定のフッ素樹脂からなり、親水性に優れた成形品を提供する。フッ素樹脂を含む成形品であって、メルトフローレートが１．００ｇ／１０分以下であり、対水接触角が９０°以下であり、上記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であることを特徴とする成形品である。

WO 2018/034238 A1

明　細　書

発明の名称 ： 成形品及び成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、成形品及び成形品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] フッ素樹脂は、優れた耐熱性、耐薬品性などの特徴を有しており、配管やタンクなどのライニングや、半導体製造工程、化学プラントなどの薬液移送用配管、継ぎ手、薬液貯蔵容器、更には、フィルムやシート材料として利用されている。また、電線の絶縁層等としても利用されている。

[0003] 例えば、特許文献１には、フッ素樹脂を用いた電線の耐摩耗性を向上させることを目的として、フッ素樹脂を含む電線の絶縁層に電子線を照射し、電子線の照射が、フッ素樹脂の結晶融点未満の温度かつ空気中の条件下にて、下記（１）～（３）の少なくともいずれかをみたすように行われる電線の製造方法が記載されている。

（１）０．５≦Ｍｂ／Ｍａ＜１．２［式中、Ｍａは、電子線照射前のフッ素樹脂の溶融流れ速度（ｇ／１０分）を示し、Ｍｂは、電子線照射後のフッ素樹脂の溶融流れ速度（ｇ／１０分）を示す。］

（２）１≦Ｔｂ－Ｔａ＜６．５［式中、Ｔａは、電子線照射前のフッ素樹脂の結晶融点（℃）を示し、Ｔｂは、電子線照射後のフッ素樹脂の結晶融点（℃）を示す。］

（３）３０ｋＧｙ未満の照射線量

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１５／１２９７６２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] フッ素樹脂の中で、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）、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（ＦＥＰ）は、対水接触角が１００～１２０°の撥水性の材料であるため、上記フッ素樹脂製品の表面汚染物や付着ダスト類を水で洗浄しようとしても、その撥水性のために洗浄が難しい。水に界面活性剤を添加したり、アルコールを添加したりして、濡れ易くさせる方法も考えられるが、半導体工場で使用される高純度薬液の移送配管類や半導体製造装置に使用されるフッ素樹脂製部品類の洗浄にはコンタミネーションの原因となり適していない。

[0006] 本発明は、上記現状に鑑み、上記フッ素樹脂を含むにも関わらず、親水性に優れた成形品を提供することを目的とする。また、親水性に優れた上記フッ素樹脂を含む成形品を製造する方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らが上記課題を解決するための手段を鋭意検討した結果、特定のメルトフローレートと特定の対水接触角とを有することによって、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であるフッ素樹脂を含む成形品であっても極めて親水性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。また、空気の存在下で特定の照射温度及び照射線量で放射線を照射することによって親水性に優れる成形品が得られることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、フッ素樹脂を含む成形品であって、メルトフローレートが１．００ｇ／１０分以下であり、対水接触角が９０°以下であり、上記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であることを特徴とする成形品である。

[0009] 本発明の成型品は、少なくとも表面に主鎖炭素数10^6個当たり１００～１０

００個の官能基を有し、上記官能基は、－ＯＨ基、－ＣＯＦ基、及び、－ＣＯＯＨ基であることが好ましい。

[0010] 本発明の成型品は、チューブであることが好ましい。

[0011] 本発明はまた、フッ素樹脂を成形して処理前成形品を得る工程、上記処理前成形品に、空気の存在下で、４０～１００ｋＧｙで８０～２４０℃で放射線を照射する工程、を含み、上記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であることを特徴とする成形品の製造方法でもある。

[0012] 本発明の製造方法は、放射線の照射前後でメルトフローレートの増加率が０％以下であることが好ましい。また、上記放射線は電子線であることが好ましい。上記照射温度はフッ素樹脂の融点未満であることが好ましい。

[0013] 上記放射線を照射する工程は、更に、水の存在下で放射線を照射する工程であることが好ましい。

[0014] 本発明の製造方法において、上記成形品は、チューブであることが好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明の成形品は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であるフッ素樹脂を含むものであるにも関わらず、親水性に優れる。また、本発明の成形品の製造方法は、親水性に優れる上記フッ素樹脂を含む成形品を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を具体的に説明する。

[0017] 本発明の成形品は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位

とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であるフッ素樹脂を含む成形品であって、ＭＦＲが１．００ｇ／１０分以下であり、対水接触角が９０°以下であることを特徴とする。本発明の成形品は、上記特徴によって、上記フッ素樹脂を含む成形品であるにも関わらず、極めて優れた親水性を有する。親水性に優れるため、水によって容易に洗浄することができることが期待できる。更に、上記ＭＦＲと対水接触角を有することによって、親水性が優れるだけでなく、耐摩耗性等の機械特性にも優れる。

[0018] 上記フッ素樹脂は、融点が１９０～３４７℃であることが好ましい。上記融点としては、２００℃以上がより好ましく、２２０℃以上が更に好ましく、２８０℃以上が特に好ましく、３２２℃以下がより好ましい。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。

[0019] 上記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン単位（ＴＦＥ単位）とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位（ＰＡＶＥ単位）とを含む共重合体（以下、「ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体」又は「ＰＦＡ」という）、及び、ＴＦＥ単位とヘキサフルオロプロピレン単位（ＨＦＰ単位）とを含む共重合体（以下、「ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体」又は「ＦＥＰ」という）からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体である。上記共重合体を用いることによって、例えば、融点以上の温度における溶融粘度がポリテトラフルオロエチレンの１００万分の１以下の低粘度となり、融点以上の温度でも流動しないポリテトラフルオロエチレンに比べて流動性に優れる。上記フッ素樹脂は、通常、溶融加工可能なフッ素樹脂である。射出成形品の耐クラック性が優れる等の観点で、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体が更に好ましい。

[0020] 上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体を構成するＰＡＶＥとしては、一般式（１）：

$$CF_2=CFO(CF_2CFY^1O)_p-(CF_2CF_2CF_2O)_q-R^f \quad (1)$$

（式中、Y^1はＦ又はCF_3を表し、R_fは炭素数１～５のパーフルオロアルキル基を表す。ｐは０～５の整数を表し、ｑは０～５の整数を表す。）、及び、一般式（２）：

$CFX=CXOCF_2OR^1$　　（２）

（式中、Ｘは、同一又は異なり、Ｈ、Ｆ又はCF_3を表し、R^1は、直鎖又は分岐した、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ及びＩからなる群より選択される少なくとも１種の原子を１～２個含んでいてもよい炭素数が１～６のフルオロアルキル基、若しくは、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ及びＩからなる群より選択される少なくとも１種の原子を１～２個含んでいてもよい炭素数が５又は６の環状フルオロアルキル基を表す。）

からなる群より選択される少なくとも１種を挙げることができる。

[0021] なかでも、上記ＰＡＶＥとしては、バルキーな側鎖を有するものが好ましく、具体的には、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（ＰＰＶＥ）が好ましい。

[0022] 上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体は、ＰＡＶＥ単位を全重合単位に対して１．０～１０質量％含むことが好ましい。

上記ＰＡＶＥ単位の量は、全重合単位に対して、２．０質量％以上がより好ましく、３．５質量％以上が更に好ましく、４．０質量％以上が特に好ましく、５．０質量％以上が最も好ましく、８．０質量％以下がより好ましく、７．０質量％以下が更に好ましく、６．５質量％以下が特に好ましく、６．０質量％以下が最も好ましい。

なお、上記ＰＡＶＥ単位の量は、^{19}F－ＮＭＲ法により測定する。

[0023] 上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体は、融点が２８０～３２２℃であることが好ましい。

上記融点は、２９０℃以上であることがより好ましく、３１５℃以下であることがより好ましい。

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。

[0024] 上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が７０～１１０℃であることが好ましい。ガラス転移温度は、８０℃以上がより好ましく、１００℃以下がより好ましい。

上記ガラス転移温度は、動的粘弾性測定により測定して得られる値である。

[0025] 上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体は、例えば、その構成単位となるモノマーや、重合開始剤等の添加剤を適宜混合して、乳化重合、懸濁重合を行う等の従来公知の方法により製造することができる。

[0026] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体は、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）単位及びヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）単位を含む。

[0027] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体は、ＴＦＥ単位とＨＦＰ単位との質量比（ＴＦＥ／ＨＦＰ）が７０～９９／１～３０（質量％）であることが好ましい。上記質量比（ＴＦＥ／ＨＦＰ）は、８５～９５／５～１５（質量％）がより好ましい。

[0028] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体は、更に、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）単位を含むことが好ましい。上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体に含まれるＰＡＶＥ単位としては、上述したＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体を構成するＰＡＶＥ単位と同様のものを挙げることができる。なかでも、ＰＰＶＥがより好ましい。

上述したＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体は、ＨＦＰ単位を含まないので、その点で、ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ共重合体とは異なる。

[0029] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体が、ＴＦＥ単位、ＨＦＰ単位、及び、ＰＡＶＥ単位を含む共重合体である場合（以下、「ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ共重合体」ともいう）、質量比（ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ）が７０～９９．８／０．１～２５／０．１～２５（質量％）であることが好ましい。上記範囲内であると、耐熱性、耐薬品性に優れている。

上記質量比（ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ）は、７５～９８／１．０～１５／１．０～１０（質量％）であることがより好ましい。

上記ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ共重合体は、ＨＦＰ単位及びＰＡＶＥ単位を

合計で１質量％以上含む。

[0030] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ共重合体は、ＨＦＰ単位が全単量体単位の２５質量％以下であることが好ましい。ＨＦＰ単位の含有量が上述の範囲内であると、耐熱性に優れた成形品となる。ＨＦＰ単位の含有量は、２０質量％以下がより好ましく、１８質量％以下が更に好ましい。特に好ましくは１５質量％以下である。また、ＨＦＰ単位の含有量は、０．１質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましい。特に好ましくは、２質量％以上である。

なお、ＨＦＰ単位の含有量は、^{19}Ｆ－ＮＭＲ法により測定することができる。

[0031] ＰＡＶＥ単位の含有量は、２０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が更に好ましい。特に好ましくは３質量％以下である。また、ＰＡＶＥ単位の含有量は、０．１質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましい。なお、ＰＡＶＥ単位の含有量は、^{19}Ｆ－ＮＭＲ法により測定することができる。

[0032] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体は、更に、他のエチレン性単量体（α）単位を含んでいてもよい。

他のエチレン性単量体（α）単位としては、ＴＦＥ単位及びＨＦＰ単位、並びに、ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ共重合体の場合には、更にＰＡＶＥ単位と共重合可能な単量体単位であれば特に限定されず、例えば、フッ化ビニル（ＶＦ）、フッ化ビニリデン（ＶｄＦ）、クロロトリフルオロエチレン〔ＣＴＦＥ〕等の含フッ素エチレン性単量体や、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル等の非フッ素化エチレン性単量体等が挙げられる。

[0033] 上記共重合体がＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ／他のエチレン性単量体（α）共重合体である場合、質量比（ＴＦＥ／ＨＦＰ／ＰＡＶＥ／他のエチレン性単量体（α））は、７０～９８／０．１～２５／０．１～２５／０．１～２５（質量％）であることが好ましい。上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体は、ＴＦＥ単位以外の重合単位を合計で１質量％以上含む。

[0034] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体は、融点が２００～３２２℃であることが好ましい。融点が２００℃未満であると、硬度が低下し、成形品に不向きとなるおそれがある。３２２℃を超えると、主鎖切断による低分子化が起こり、機械強度が低下するおそれがある。上記融点は、２００℃超であることがより好ましく、２２０℃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、２８０℃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。

[0035] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が６０～１１０℃であることが好ましく、６５℃以上であることがより好ましく、１００℃以下であることがより好ましい。上記ガラス転移温度は、動的粘弾性測定により測定して得られる値である。

[0036] 上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体は、例えば、その構成単位となるモノマーや、重合開始剤等の添加剤を適宜混合して、乳化重合、溶液重合や懸濁重合を行う等の従来公知の方法により製造することができる。

[0037] 上記フッ素樹脂は、上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体及び上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体であることも好ましい。すなわち、上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体と上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体とを混合して使用することも可能である。上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体と上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体との質量比（（Ａ）／（Ｂ））は、１／９～７／３であることが好ましい。上記質量比は、５／５～２／８がより好ましい。

[0038] 上記フッ素樹脂は、パーフルオロ樹脂であることが好ましい。本明細書において、パーフルオロ樹脂とは、ポリマーの主鎖を構成する炭素原子に結合した一価の原子が全てフッ素原子であるパーフルオロポリマーからなる樹脂である。

但し、ポリマーの主鎖を構成する炭素原子には、一価の原子（フッ素原子）の他、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基等の基が結合していてもよい。なお、ポリマー末端基、すなわち、ポリマー鎖を終わらせる基にフッ

素原子以外の他の原子が存在してもよい。ポリマー末端基は、大抵、重合反応のために使用した重合開始剤又は連鎖移動剤、若しくはそれらが熱分解した後の化学構造に由来する基である。

[0039] 上記混合物は、融点の異なる上記フッ素樹脂を２種以上混合して溶融混合（溶融混練）したり、乳化重合後の樹脂分散液を混合し、硝酸などの酸で凝析して樹脂を回収する等の公知の方法により調製するとよい。溶融混合は、融点が相違する２種以上のフッ素樹脂のうち、融点が最も高いフッ素樹脂の融点以上の温度で行うことが好ましい。

[0040] 上記フッ素樹脂としては、耐熱性、耐薬液性に優れる成形品が得られることから、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体が好ましく、ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位のみからなる共重合体がより好ましい。上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体は、ＰＡＶＥ単位を全重合単位に対して１．０～１０質量％含むことが好ましい。上記ＰＡＶＥ単位の量は、全重合単位に対して、２．０質量％以上がより好ましく、３．５質量％以上が更に好ましく、４．０質量％以上が特に好ましく、５．０質量％以上が最も好ましく、８．０質量％以下がより好ましく、７．０質量％以下が更に好ましく、６．５質量％以下が特に好ましく、６．０質量％以下が最も好ましい。

[0041] 上記フッ素樹脂は、フッ素樹脂の特徴を損なわない範囲で、官能基を有するものであってもよい。上記官能基は、共重合体の主鎖末端又は側鎖末端に存在する官能基、及び、主鎖中又は側鎖中に存在する官能基である。

上記官能基は、公知の方法で導入することができる。例えば、単量体を重合する際に連鎖移動剤を使用する方法や、重合を開始させるために重合開始剤を使用する方法が挙げられる。官能基を有する単量体を重合することによっても、上記官能基をフッ素樹脂共重合体の側鎖末端に導入することができる。

[0042] 上記成形品は、メルトフローレート（ＭＦＲ）が１．００ｇ／１０分以下である。より優れた機械特性及び耐クラック性を有する成形品が優れることから、ＭＦＲは、０．９０ｇ／１０分以下が好ましく、０．７０ｇ／１０分以

下がより好ましく、０．５０ｇ／１０分以下が更に好ましく、０．２０ｇ／１０分以下が特に好ましい。

上記ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ３３０７に従って、メルトインデクサー（（株）安田精機製作所製）を用いて、３７２℃、５ｋｇ荷重下で内径２ｍｍ、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）として求められる。

[0043] 上記成形品は、対水接触角が９０°以下である。成形品の親水性がより優れることから、上記対水接触角は、８７°以下であることが好ましく、８３°以下であることがより好ましく、８０°以下であることが更に好ましく、７５°以下であることが特に好ましい。

上記対水接触角は、協和科学（株）製の対水接触角測定器ＣＡ－Ａ型で測定した値である。

なお、上記対水接触角は、成形品表面の一部で満足していればよく、成形品の全表面で満足する必要はない。例えば、成形品において、親水性が必要とされる部分において上記対水接触角を満足していれば、本発明の効果は充分に発揮される。

[0044] 本発明の成形品は、少なくとも表面に主鎖炭素数10^6個当たり７０～１０００個の官能基を有し、上記官能基は、－ＯＨ基、－ＣＯＦ基、及び、－ＣＯＯＨ基であることが好ましい。成形品が上記官能基を上記範囲で有することによって、成形品の親水性が優れる。

成形品が有する上記官能基の数は、主鎖炭素数10^6個当たり１００個以上であることがより好ましく、１６０個以上であることが更に好ましく、２８０個以上であることが更により好ましく、５００個以上であることが特に好ましい。また、１０００個以下であることがより好ましく、９５０個以下であることが更に好ましく、９００個以下であることが特に好ましい。上記官能基数は下記の方法で測定した値である。上記－ＣＯＯＨ基は、下記表１中の－ＣＯＯＨ　ｆｒｅｅ基及び－ＣＯＯＨ　ｂｏｎｄｅｄ基のいずれかである。

なお、上記官能基数は、成形品表面の一部で満足していればよく、成形品の全表面で満足する必要はない。例えば、成形品において、親水性が必要とされる部分において上記官能基数を満足していればよい。また、本発明の成形品は、－ＯＨ基、－ＣＯＦ基、及び、－ＣＯＯＨ基のうち、少なくとも１つを有していればよい。

（官能基数の測定方法）

成形品の表面から０．１５～０．３ｍｍの厚さの試料を切り出し手動プレスにて厚さ０．１５～０．２ｍｍ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装置〔ＦＴ－ＩＲ（商品名：１７６０Ｘ型、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を算出する。

Ｎ＝Ｉ×Ｋ／ｔ　　（Ａ）

Ｉ：吸光度

Ｋ：補正係数

ｔ：フィルムの厚さ（ｍｍ）

参考までに、本明細書における官能基について、吸収周波数、モル吸光係数及び補正係数を表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。

[0045] [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	$C_7F_{15}COF$
-COOH free	1815	530	439	$H(CF_2)_6COOH$
-COOH bonded	1779	530	439	$H(CF_2)_6COOH$
$-COOCH_3$	1795	680	342	$C_7F_{15}COOCH_3$
$-CONH_2$	3436	506	460	$C_7H_{15}CONH_2$
$-CH_2OH$, -OH	3648	104	2236	$C_7H_{15}CH_2OH$
$-CF_2H$	3020	8.8	26485	$H(CF_2CF_2)_3CH_2OH$
$-CF=CF_2$	1795	635	366	$CF_2=CF_2$

[0046] なお、－CH_2CF_2H、－CH_2COF、－CH_2COOH、－CH_2COOCH_3、－CH_2CONH_2の吸収周波数は、それぞれ表中に示す、－CF_2H、－ＣＯＦ、－ＣＯＯＨ　ｆｒｅｅと－ＣＯＯＨ　ｂｏｎｄｅｄ、－$COOCH_3$、－$CONH_2$の吸収周波数から数十カイザー（cm^{-1}）低くなる。従って、例えば、－ＣＯＦの官能基数とは、－CF_2COFに起因する吸収周波数１８８３cm^{-1}の吸収ピークから求めた官能基数と、－CH_2COFに起因する吸収周波数１８４０cm^{-1}の吸収ピークから求めた官能基数との合計である。

また、半導体製造装置等にはフッ酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、オゾン水、過酸化水素など酸化性の強い薬液が多く使用されている。成形品が半導体製造装置用の部品である場合、官能基としては最も高い酸化準位のカルボン酸基（－ＣＯＯＨ基）を有すると薬液による酸化劣化を受けにくく、より好ましい。

[0047] 本発明の成形品は、必要に応じて、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体及び上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体以外の他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、架橋剤、帯電防止剤、耐熱安定剤、発泡剤、発泡核剤、酸化防止剤、界面活性剤、光重合開始剤、摩耗防止剤、表面改質剤等の添加剤等を挙げることができる。

本発明の成形品は他の成分を含んでもよいが、上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体と上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体との合計が８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましく、９５質量％以上であることが更に好ましい。

[0048] 本発明の成形品は、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を含んでもよく、上記成形品は、上記ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体、上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体又はそれらの混合物に、ＰＴＦＥを添加することにより調製できる。混合する方法は、特に限定されないが、樹脂を乳化分散した液での混合、樹脂を溶液分散した液での混合、樹脂の溶融状態での混合、パウダーでの混合等がある。

この場合のＰＴＦＥの含有量は、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体と上記ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体とポリテトラフルオロエチレンの合計に対して、好ましくは０．０１～６０質量％であり、より好ましくは０．０５～５５質量％であり、更に好ましくは０．１～５０質量％である。

ＰＴＦＥの含有量は、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体とＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体とポリテトラフルオロエチレンの合計に対して２０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、１質量％以下が更に好ましい。

添加されるＰＴＦＥは、ＴＦＥのホモポリマーであるか、又は、９９質量％超のＴＦＥと１質量％未満の変性モノマーとを含む変性ＰＴＦＥである。上記変性モノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（ＰＡＶＥ）、フルオロアルキルエチレン、及び、クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）が挙げられる。上記変性モノマーは、１種であっても２種以上であってもよい。

上記ＰＴＦＥは、３１５～３５０℃の融点を有することが好ましい。

[0049] 本発明の成形品は、厚みが０．０１～５．０ｍｍであることが好ましく、０．２ｍｍ以上であることがより好ましく、０．５ｍｍ以上であることが更に好ましく、３．０ｍｍ以下であることがより好ましい。

[0050] 本発明の成形品の形状は、特に限定されず、例えば、ペレット、フィルム、シート、板、ロッド、ブロック、円筒、容器、ウェハーキャリアー、電線の被覆材、チューブ等が挙げられる。

また、炊飯器の内釜、ホットプレート、フライパンなどの調理具の被覆層や電子写真方式または静電記録方式の複写機、レーザープリンタなどの画像形成装置用の定着ローラのトップコート層などを形成するフッ素樹脂製塗膜であってもかまわない。

[0051] 本発明の成形品は、チューブ、シート又は容器であることが好ましい。チューブ、シート及び容器は、押出成形、圧縮成形、ブロー成形又は射出成形で製造されることが通常であり、なかでも、押出成形により製造されることが多い。

[0052] 本発明の成形品は、チューブであることが好ましい。上記チューブは、チューブ内面の対水接触角が９０°以下であることが好ましく、この場合、チューブ外面の対水接触角は９０°を超えてもよいし、９０°以下であってもよい。チューブ内面の対水接触角が９０°以下であり、チューブ外面の対水接触角が９０°を超えるチューブは、後述する製造方法によって製造することができる。

チューブの厚みは０．０２５ｍｍ以上であることが好ましく、１ｍｍ以上であることがより好ましい。また、厚みの上限は特にないが、チューブ内面の親水性が９０°以下である場合、２０ｍｍ以下であることが好ましい。

[0053] 本発明の成形品は、例えば、ガスや薬品を流通させるためのチューブ、薬品を保管するためのボトル、ガスバック、薬液バッグ、薬液容器、冷凍保存用バック、薬液フィルター用の部材等として特に好適に利用できる。

[0054] 本発明の成形品は、上記フッ素樹脂を含むにも関わらず、親水性に優れるため、水によって容易に洗浄することができる。そのため、高純度性が求められる高純度薬液移送用配管又は半導体製造装置用部品として特に好適である。

薬液移送チューブ、継ぎ手、バルブ、ストレーナー、薬液容器、真空ピンセット、パッキン、ガスケット、ライニング材、ピンセット、メスシリンダー、バスケット、攪拌棒、ビーカー、ワイプクリーナー、タンク、ナット、トレー、ウエハーキャリアー、ウエハーキャリアー用ハンドル、ＬＣＤバスケット、薬液フィルター用の部材等に好適に用いることができる。

[0055] 本発明の成形品は、後述する方法により好適に製造することができる。

[0056] 本発明の成形品の製造方法は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位とを含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位とを含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であるフッ素樹脂を成形して処理前成形品を得る工程、並びに、該処理前成形品に、空気の存在下で、４０～１００ｋＧｙで８０～２４０℃で放射線を照射することにより成形品を得る

工程、を含む。

[0057] 上記フッ素樹脂の対水接触角は、通常、１００～１２０°であり濡れ性が悪い。そのため、フッ素樹脂製品の表面汚染物や付着ダスト類を水で洗浄しようとしても、その撥水性のために洗浄が難しい。

フッ素樹脂の表面処理方法としては水素や酸素ガス、水、アルコールなどの存在下でプラズマ処理を行うことで水酸基などの官能基を導入する方法、アセトンや空気の存在下でコロナ処理を行うことで酸素を含む官能基を導入する方法が挙げられる。また、水蒸気存在下でスパッタエッチングにより物理的処理を行う方法、ボロン化合物等の脱フッ素試薬の存在下でエキシマレーザー処理を行うことで官能基を導入するなどの方法も挙げられる。また、金属ナトリウムを含む溶液を使用した化学エッチングを行う方法がある。

しかし、金属ナトリウムを扱う安全性、金属ナトリウムを含む廃液、処理物の変色、加熱や紫外線による処理効果喪失などの課題がある。さらに、これらの方法ではフッ素樹脂表面に炭化物が形成したり、表面が物理的に粗面化されるために、コンタミネーションやパーティクル発塵の原因となり高純度性が求められる半導体用途のフッ素樹脂部品類には適さない。

[0058] また、これまで、対水接触角が１００°以上の上記フッ素樹脂の対水接触角を９０°以下にすることは、樹脂を構成しているＣ－Ｆ結合が極めて強固で化学的には不活性であるために、極めて困難であった。特殊な方法として、親水性第三モノマーを共重合させたり、親水性モノマーのグラフト重合なども考えられるが、親水性のあるモノマーは耐薬液性が劣るため、上記フッ素樹脂の特徴である耐薬液性、耐オゾン性などの耐酸化性、耐熱性、更には高純度性を損なう事になる。

[0059] 本発明の製造方法は、空気の存在下で、特定の放射線量及び温度で放射線を照射することによって、ＭＦＲを増加させることなく、フッ素樹脂を含む成形品の表面にのみ親水性官能基を直接導入する事もできるため、パーフロオロ樹脂本来の特徴を損なうことなく、成形品表面の親水性を向上させることができ、例えば、対水接触角を９０°以下にすることができる。

上記方法により、成形品表面に極性を有する官能基を導入することによって、耐薬液性を保持しつつ、親水化されるために帯電しにくいため、ホコリの付着も抑えられ、水などによる洗浄性も良くなると考えられる。

また、本発明の製造方法では、成形品表面に炭化物が形成したり、表面が物理的に粗面化されることもないため、上述したコンタミネーションやパーティクル発塵も抑制される。

また、ＭＦＲを低下させて高分子量化することができる。

[0060] 本発明の製造方法で用いるフッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位とを含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位とを含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体である。上記フッ素樹脂は、通常、溶融加工可能なフッ素樹脂である。上記製造方法で得られる射出成形品の耐クラック性が優れる等の観点で、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体が更に好ましい。

[0061] 上記フッ素樹脂を成形する方法としては、特に限定されず、押出成形、射出成形、トランスファー成形、ブロー成形、インフレーション成形、圧縮成形等の公知の方法が挙げられる。これらの成形方法は、得られる成形品の形状に応じて適宜選択すればよい。

[0062] 上記フッ素樹脂を成形する方法は、押出成形、ブロー成形、圧縮成形又は射出成形であることが好ましく、押出成形であることがより好ましい。これらの成形方法を使用すると、チューブ、シート、容器等の成形品を容易に製造することができる。厚みが小さいチューブ、フィルム、容器等の成形品を製造することも容易である。これらの成形方法は、上記フッ素樹脂を加熱することにより流動させて成形する方法である。

[0063] 本発明の製造方法で得られる成形品がテトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位とを含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位とを含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であるフッ素樹脂以外の他

の成分を含む場合、上記フッ素樹脂と他の成分との混合物を公知の方法により混合して調製するとよい。そして、得られた混合物を成形した後、成形された混合物に放射線を照射するとよい。成形方法としては、上述した方法と同様の方法が挙げられ、上記混合物に放射線を照射する方法としては、上述した方法と同様の方法が挙げられる。

[0064] 本発明の成形品の製造方法は、上記フッ素樹脂を成形して得られた処理前成形品に、空気の存在下で、４０～１００ｋＧｙで８０～２４０℃で放射線を照射する工程、を含むことを特徴とする。

上記フッ素樹脂に放射線を照射すると、フッ素原子がフッ素ラジカルとして脱離される。この時、反応するラジカル種があれば反応するが、多くの場合は再結合するか、主鎖切断したラジカル種との結合で架橋する。一方で、空気中には、通常、約７８％の窒素、約２１％の酸素、約０．０４％の二酸化炭素、少量の水素、メタン、水などが存在する。そのため、空気存在下で電子線を照射すると酸素ラジカルや水素ラジカルなどの種々のラジカル種が生成して、フッ素樹脂表面に出来た炭素ラジカルと反応して官能基が導入されると考えられる。

特にＰＦＡやＦＥＰは側鎖が存在するため、照射温度がフッ素樹脂の融点未満であっても側鎖の炭素へ官能基が導入され易いと考えられる。

空気の存在下でフッ素樹脂に放射線を照射することで、官能基として酸フロライド基（－ＣＯＦ）、カルボン酸基（－ＣＯＯＨ）などが生成する。本発明の製造方法で得られた成形品は、上記照射工程前の処理前成形品では対水接触角が１００°以上あっても、対水接触角を９０°以下にすることができ、成形品表面の親水性が著しく改善する。

[0065] 上記放射線の照射は、空気の存在下で行えばよく、空気を希釈してもよいが、空気の濃度が成形品周囲の気体に対して０．５質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましい。

反応容器を使用する場合は、反応容器に導入する気体の組成を管理すればよく、好ましくは、導入する気体の０．５質量％以上が空気であり、より好ま

しくは、導入する気体の５０質量％以上が空気である。

また、成形品内面の親水性を向上させる場合、成形品の内面周囲に空気が存在していればよい。例えば、チューブ内面の親水性を向上させる場合、チューブの内側に空気が存在している状態でチューブの両端を閉じ、チューブの内側に空気が存在する状態で放射線を照射してもよい。チューブ外面の周囲に空気が存在していなければ、チューブ内面のみの親水性を向上させることができる。

上記放射線を照射する工程は、更に、水の存在下で放射線を照射する工程であることが好ましい。水が存在することによって、得られる成形品の親水性を顕著に改善することができる。

空気中の水の濃度は温度と湿度により決まる。空気を導入する際の、一般的な環境温度は２５～４０℃、湿度は４０～１００％とすると、水の濃度は０．００１～０．００５ｇ／１００ｃｃであり、この範囲であれば好ましい。水の存在下で放射線を照射する場合、水の濃度は０．００１５ｇ／１００ｃｃ以上であることが好ましく、０．００２０ｇ／１００ｃｃ以上であることが更に好ましい。上限は特に限定されないが、例えば、１．０００ｇ／１００ｃｃであってよい。水の濃度は、０．５００ｇ／１００ｃｃ以下であることが好ましく、０．３００ｇ／１００ｃｃ以下であることがより好ましく、０．１００ｇ／１００ｃｃ以下であることが更に好ましい。０．００５ｇ／１００ｃｃ以下であることも作業環境から好ましい。

水を成形品に封入する場合は、照射温度が１００℃以上のとき水蒸気となるので水量と成形品の内容量と温度の関係式から圧力を計算して水の添加量の上限値を決定できる。

つまり、気体の状態方程式はＰＶ＝ｗ／Ｍ×Ｒ×（２７３＋ｔ）であり、ここでＰ（ａｔｍ）は圧力、Ｖ（Ｌ）は容量で０．１Ｌ、ｗ（ｇｒ）は成形品内容量１００ｃｃ当たりの水封入量、Ｍは水の分子量１８，Ｒは気体定数０．０８２，ｔは温度で２４０℃として計算した。

例えば成形品がチューブの場合、破裂圧力はサイズや肉厚により異なり、一

般に１～６ＭＰａであり、最大２４０℃でもチューブが膨らむことがない０．３３～２．０ＭＰａ（３．３～２０ａｔｍ）が適している。上記関係式から水の封入量は０．０４～０．８６ｇ／１００ｃｃ（成形品内容量）であることが好ましい。

また、肉厚成形品で圧力２．０ＭＰａ以上に耐える場合は、水の封入量は０．８６ｇ／１００ｃｃ（成形品内容量）を超えても良いが、親水化には十分であり、それ以上にする必要はない。また、湿度の高い空気として供給する事も可能であるが、流通の場合は除害設備が必要となる。

[0066] 放射線の照射線量は、４０～１００ｋＧｙである。好ましくは、９５ｋＧｙ以下であり、より好ましくは、９０ｋＧｙ以下であり、更に好ましくは、８０ｋＧｙ以下である。好ましくは、５０ｋＧｙ以上であり、より好ましくは、６０ｋＧｙ以上である。照射線量が大きすぎると、ＭＦＲが高くなり、耐クラック性等の機械的強度に対して不利となる。また、照射線量が小さすぎると、十分に親水化できない。

[0067] 放射線の照射温度は、８０～２４０℃である。好ましくは、１００℃以上であり、より好ましくは、１１０℃以上である。また、好ましくは、２２０℃以下である。照射温度が高すぎると、親水化以外に放射線による物性への影響がある。照射温度が低すぎると、分子の運動性が悪くなり、分子切断が優先してしまい、ＭＦＲが増加してしまい、耐クラック性等の機械的強度に対して不利となる。

上記照射温度は、上記数値範囲内であって、かつ、上記フッ素樹脂の融点未満であることが好ましい。

上記照射温度の調整は、特に限定されず、公知の方法で行うことができる。具体的には、上記フッ素樹脂を所定の温度に維持した加熱炉内で保持する方法や、ホットプレート上に載せて、ホットプレートに内蔵した加熱ヒータに通電するか、外部の加熱手段によってホットプレートを加熱する等の方法が挙げられる。

[0068] 放射線としては、電子線、紫外線、ガンマ線、Ｘ線、中性子線、あるいは高

エネルギーイオン等が挙げられる。なかでも、透過力が優れており、線量率が高く、工業的生産に好適である点で電子線が好ましい。

[0069] 放射線を照射する方法としては、特に限定されず、従来公知の放射線照射装置を用いて行う方法等が挙げられる。

[0070] 本発明の成形品の製造方法は、照射前後でのＭＦＲの増加率が０％以下であることが好ましい。すなわち、本発明の成形品の製造方法は、上記処理前成形品のＭＦＲに対する上記成形品のＭＦＲの増加率が０％以下であることが好ましい。ＭＦＲの増加率が０％以下であることによって、機械特性、耐クラック性に優れた成形品が得られる。「ＭＦＲの増加率が０％以下」とは、放射線の照射前後でＭＦＲが増加しない、すなわち、放射線照射後の成形品のＭＦＲが、放射線照射前の処理前成形品のＭＦＲより小さいことを意味する。

[0071] 本発明の成形品の製造方法は、放射線を照射する工程の後に、得られた成形品を熱処理する工程を含むものであってもよい。熱処理の温度は１００～２８０℃であることが好ましく、熱処理の時間は１～１０時間であることが好ましい。

[0072] 本発明の成形品の製造方法で使用する成形前のフッ素樹脂は、３７２℃におけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が０．１～６０ｇ／１０分であることが好ましい。ＭＦＲが上述の範囲であると、耐熱性、耐薬液性が優れた成形品を製造することができる。上記ＭＦＲは、１ｇ／１０分以上がより好ましく、５０ｇ／１０分以下がより好ましく、３０ｇ／１０分以下が更に好ましい。

上記ＭＦＲは、ＡＳＴＭ　Ｄ３３０７に従って、メルトインデクサー（（株）安田精機製作所製）を用いて、３７２℃、５ｋｇ荷重下で内径２ｍｍ、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）として得られる値である。

[0073] 本発明の製造方法は、長尺のＰＦＡチューブを製造するのに特に適している。チューブ内部に空気存在下で加速電圧２ＭｅＶ以上の電子線を照射すれば

、一般的なチューブ肉厚は１．６ｍｍ程度であるので、容易に内部まで電子線を透過させる事ができる。

現状では、加速電圧１０ＭｅＶの電子線照射装置を利用することも可能であり、比重が２以上のフッ素樹脂であっても２０ｍｍ程度の厚さであれば処理が十分可能であり、チューブ内表面の親水化方法として画期的な処理方法である。

本発明の成形品の製造方法で得られる成形品も、本発明の一つである。

[0074] 本発明の成形品の製造方法は、ＴＦＥ／ＰＡＶＥ共重合体を押出成形して、厚みが１ｍｍ以上のチューブを得る工程、及び、内側に空気（好ましくは、更に水）が存在するチューブに上述の照射温度及び照射線量で放射線を照射する工程を含むものであってもよい。

上記製造方法は、チューブの内側に空気（好ましくは、更に水）を存在させた状態でチューブの両端を閉じる工程を含むものであってもよい。この製造方法によれば、窒素で置換された容器内等で放射線を照射する工程を行うことによって、チューブの内面のみを親水化させることができる。

[0075] また、本発明の製造方法は、成形品の接着性を改善することも期待できる。上記フッ素樹脂を他材と接着させる場合、上記フッ素樹脂に接着剤を塗布するが、その撥水性のために接着剤がはじかれてしまうため、ブラスト処理や多孔質にする事で接着剤を侵入させてアンカー効果で接着させるなどの工夫が必要であった。本発明の製造方法によって他材と接触させる部分の親水性を向上させれば、接着剤の塗布性が改善するため、他材との接着性を改善させる効果が期待される。

また、従来のフッ素樹脂成形品は成形品表面に印字する事が著しく困難であったが、本発明の製造方法によれば、得られる成形品への印字が容易になる効果が期待される。

実施例

[0076] つぎに本発明を実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0077] 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。

[0078] ＭＦＲ

ＡＳＴＭ　Ｄ３３０７に従って、メルトインデクサー（（株）安田精機製作所製）を用いて、３７２℃、５ｋｇ荷重下で内径２ｍｍ、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。

[0079] 官能基数

成形品の表面から０．１５～０．３ｍｍの厚さの試料を切り出し手動プレスにて厚さ０．１５～０．２ｍｍ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装置〔ＦＴ－ＩＲ（商品名：１７６０Ｘ型、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を算出する。

Ｎ＝Ｉ×Ｋ／ｔ　　（Ａ）

Ｉ：吸光度

Ｋ：補正係数

ｔ：フィルムの厚さ（ｍｍ）

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

[0080] [表2]

官能基	吸収周波数 (cm^{-1})	モル吸光係数 (l/cm/mol)	補正係数	モデル化合物
-COF	1883	600	388	$C_7F_{15}COF$
-COOH free	1815	530	439	$H(CF_2)_6COOH$
-COOH bonded	1779	530	439	$H(CF_2)_6COOH$
$-COOCH_3$	1795	680	342	$C_7F_{15}COOCH_3$
$-CONH_2$	3436	506	460	$C_7H_{15}CONH_2$
$-CH_2OH$, -OH	3648	104	2236	$C_7H_{15}CH_2OH$
$-CF_2H$	3020	8.8	26485	$H(CF_2CF_2)_3CH_2OH$
$-CF=CF_2$	1795	635	366	$CF_2=CF_2$

[0081] 対水接触角

協和科学（株）製の対水接触角測定器ＣＡ－Ａ型で測定した。

[0082] 実施例１

ダイキン工業株式会社製品　ネオフロンＰＦＡ　ＡＰ－２３０ＳＨペレット（ＭＦＲ２．４（ｇ／１０分））をチューブ押出成形機で成形し、外径１２ｍｍ、１．１ｍｍ厚のチューブを得た。得られたチューブを４０ｃｍ長さにカットして、電子線照射装置（ＮＨＶコーポレーション社製）の電子線照射容器に収容し、容器内を空気雰囲気下にした。

容器内の温度を８０℃まで昇温し温度が安定した後に、電子線加速電圧が３ＭｅＶ、照射線量の強度が２０ｋＧｙ／５分の条件で、４０ｋＧｙの電子線を照射した。得られたチューブ内表面の対水接触角と、チューブのＭＦＲ（メルトフローレート）を測定した。また、得られたチューブの官能基数を測定した。結果を下記表４に示す。

[0083] 実施例２及び３

容器内の温度と雰囲気を下記表３のように変更した以外は実施例１と同様にチューブを製造した。

[0084] 実施例４

ダイキン工業株式会社製品　ネオフロンＰＦＡ　ＡＰ－２３０ＳＨペレット（ＭＦＲ２．４（ｇ／１０分））をヒートプレス成形機で直径１２０ｍｍの円盤状、０．３ｍｍ厚のシート状に成形し試験片を得た。得られた試験片を、電子線照射装置（ＮＨＶコーポレーション社製）の電子線照射容器に収容し、容器内を空気雰囲気下にした。容器内の温度を１５０℃まで昇温し温度が安定した後に、電子線加速電圧が３ＭｅＶ、照射線量の強度が２０ｋＧｙ／５分の条件で、試験片にトータルで８０ｋＧｙの電子線を照射した。得られたシート表面の対水接触角、ＭＦＲ、及び、シートの官能基数を測定した。結果を表４に示す。

[0085] 実施例５

容器内の温度を表３に示すように変更した以外は実施例４と同様に実施した

。

[0086] 実施例６

容器内の温度と雰囲気を表３に示すように変更した以外は実施例４と同様に実施した。

[0087] 実施例７

ダイキン工業株式会社製品　ネオフロンＰＦＡ　ＡＰ－２３０ペレット（ＭＦＲ２．２（ｇ／１０分））をヒートプレス成形機で直径１２０ｍｍの円盤状、０．３ｍｍ厚のシート状に成形し試験片を得た。得られた試験片を、電子線照射装置（ＮＨＶコーポレーション社製）の電子線照射容器に収容し、容器内を空気雰囲気下にした。容器内の温度を１８０℃まで昇温し温度が安定した後に、電子線加速電圧が３ＭｅＶ、照射線量の強度が２０ｋＧｙ／５分の条件で、試験片にトータルで４０ｋＧｙの電子線を照射した。得られたシート表面の対水接触角と、ＭＦＲ（メルトフローレート）及び官能基数を測定した。結果を表４に示す。

[0088] 実施例８

ＰＦＡ原料としてダイキン工業株式会社製品　ネオフロンＰＦＡ　ＡＰ－２３０ペレット（ＭＦＲ２．２（ｇ／１０分））使用し、実施例１と同様にチューブを作製して、表３に記載の条件で実施した。結果を表４に示す。実施例８において、電子線照射におけるチューブ内部にある空気中の水の濃度は０．１０ｇ／１００ｃｃである。

[0089] 比較例１

電子線照射を行わなかったこと以外は、実施例１と同様にしてチューブを得た。測定結果を表４に示す。

[0090] 比較例２

電子線照射を行わなかったこと以外は、実施例４と同様にして、圧縮シートを得た。測定結果を表４に示す。

[0091] 比較例３及び比較例４

実施例４と同様にして圧縮シートを得て、表３に記載の条件で放射線照射を

実施した。測定結果を表４に示す。

[0092] 比較例５

電子線照射を行わなかったこと以外は、実施例７と同様にして、圧縮シートを得た。測定結果を表４に示す。

[0093] [表3]

	試験片			電子線照射条件		
	原料	形状	膜厚 (mm)	照射温度 (℃)	照射線量 (kGy)	雰囲気
比較例1	PFA (AP-230SH)	チューブ (外径12mm)	1.1	未照射		
実施例1			1.1	80	40	空気
実施例2			1.1	180	40	空気
実施例3			1.1	240	40	窒素+空気(1vol%)
比較例2		圧縮シート	0.3	未照射		
比較例3			0.3	25	110	空気
比較例4			0.3	200	20	空気
実施例4			0.3	150	80	空気
実施例5			0.3	180	80	空気
実施例6			0.3	240	80	窒素+空気(1vol%)
比較例5	PFA (AP-230)	圧縮シート	0.3	未照射		
実施例7			0.3	180	40	空気
実施例8		チューブ (外径12mm)	1.1	180	100	空気+水 (0.03g/40cmチューブ)

[0094]

[表4]

	MFR(g/10分) 372℃、5kg荷重(ﾀﾞｲ2mmφ x8mmH)	官能基数(個/C100万個)					対水接触角(度)
		OH基 3636cm^{-1}	COF基 1880cm^{-1}	COOH free基 1815cm^{-1}	COOH bond基 1779cm^{-1}	総計(個/C100万個)	
比較例1	2.4	0	0	0	0	0	111
実施例1	<0.1	0	167	153	290	610	90
実施例2	<0.1	0	203	166	494	863	83
実施例3	<0.1	0	171	157	312	640	87
比較例2	2.1	0	0	0	0	0	110
比較例3	85	0	110	15	35	150	102
比較例4	<0.1	0	88	17	38	143	105
実施例4	<0.1	0	180	47	55	282	90
実施例5	<0.1	0	337	87	119	544	86
実施例6	<0.1	0	205	8	92	306	90
比較例5	2.2	13	29	18	0	60	101
実施例7	<0.1	1	239	37	60	338	80
実施例8	<0.1	10	0	240	260	510	71

[0095] 比較例３では、照射温度が８０℃未満の２５℃であり、照射線量が１００ｋＧｙを超える１１０ｋＧｙであるため、樹脂劣化が進み、ＭＦＲが上昇するため、脆くなり割れやすく好ましくない。同様に、照射温度が８０℃未満の場合、照射線量が４０～１００ｋＧｙの範囲であっても、放射線により樹脂劣化が進み材料として脆くなり割れやすく好ましくない。また、照射温度が８０～２４０℃の範囲であっても、照射線量が１００ｋＧｙを超える場合は、やはり放射線により樹脂劣化が進み材料として脆くなり割れやすく好ましくない。

請求の範囲

[請求項1] フッ素樹脂を含む成形品であって、
メルトフローレートが１．００ｇ／１０分以下であり、
対水接触角が９０°以下であり、
前記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であることを特徴とする成形品。

[請求項2] 少なくとも表面に主鎖炭素数10^6個当たり１００～１０００個の官能基を有し、
前記官能基は、－ＯＨ基、－ＣＯＦ基、及び、－ＣＯＯＨ基である
請求項１記載の成形品。

[請求項3] チューブである請求項１又は２記載の成形品。

[請求項4] フッ素樹脂を成形して処理前成形品を得る工程、
前記処理前成形品に、空気の存在下で、４０～１００ｋＧｙで８０～２４０℃で放射線を照射する工程、
を含み、
前記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む共重合体、及び、テトラフルオロエチレン単位とヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の共重合体であることを特徴とする成形品の製造方法。

[請求項5] 放射線の照射前後でメルトフローレートの増加率が０％以下である請求項４記載の成形品の製造方法。

[請求項6] 放射線が電子線である請求項４又は５記載の成形品の製造方法。

[請求項7] 照射温度が前記フッ素樹脂の融点未満である請求項４、５又は６記載の成形品の製造方法。

[請求項8] 放射線を照射する工程は、更に、水の存在下で放射線を照射する工程である請求項４、５、６又は７記載の成形品の製造方法。

[請求項9] 成形品は、チューブである請求項４、５、６、７又は８記載の成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/029135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/00(2006.01)i, *C08J7/00*(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)
C08J5/00, C08J7/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2015-147924 A (Daikin Industries, Ltd.), 20 August 2015 (20.08.2015), paragraph [0074]; examples 2 to 4, 9 to 10, 13 to 14 & US 2016/0319089 A1 paragraph [0140]; examples 2 to 4, 9 to 10, 13 to 14 & WO 2015/104975 A1 & CN 105849163 A	1-3 4-9
X A	WO 2016/117492 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 28 July 2016 (28.07.2016), paragraph [0017]; referential examples 1, 3, 5 to 6, 8 to 36 & US 2017/0260344 A1 paragraph [0026]; referential examples 1, 3, 5 to 6, 8 to 36 & KR 10-2017-0086607 A	1-3 4-9

☒ 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
30 October 2017 (30.10.17)	07 November 2017 (07.11.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/029135

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/007346 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 09 January 2014 (09.01.2014), paragraph [0048]; example 6 & US 2015/0158988 A1 paragraph [0064]; example 6 & CN 104411752 A & TW 201412833 A	1-3 4-9
X A	JP 2014-28952 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), paragraph [0053]; examples 5 to 7, 14 to 15, 20 to 21 & TW 201406793 A	1-3 4-9
X A	JP 2011-52063 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), comparative example 3 & US 2011/0213089 A1 comparative example 3 & DE 112010003497 T & CN 102203172 A	4-6 1-3,7-9
A	JP 2007-137982 A (Japan Atomic Energy Agency), 07 June 2007 (07.06.2007), (Family: none)	1-9
A	JP 2003-342379 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 December 2003 (03.12.2003), (Family: none)	1-9
A	JP 7-118424 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 09 May 1995 (09.05.1995), (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２９１３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J5/00(2006.01)i, C08J7/00(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.　C08J5/00, C08J7/00

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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 2015-147924 A（ダイキン工業株式会社）2015.08.20, 段落【００７４】、実施例２－４、９－１０、１３－１４ & US 2016/0319089 A1,段落［０１４０］,実施例２－４、９－１０、１３－１４ & WO 2015/104975 A1 & CN 105849163 A	1-3 4-9
X A	WO 2016/117492 A1（ダイキン工業株式会社）2016.07.28, 段落[００１７]、参考例１、３、５－６、８－３６ & US 2017/0260344 A1, 段落[００２６], 参考例１、３、５－６、８－３６ & KR 10-2017-0086607 A	1-3 4-9

☑　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
３０．１０．２０１７	０７．１１．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｆ	４５１１
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	増永　淳司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０		

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
X A	WO 2014/007346 A1（ダイキン工業株式会社）2014.01.09, 段落［００４８］、実施例６ & US 2015/0158988 A1,段落［００６４］，実施例６ & CN 104411752 A & TW 201412833 A	1-3 4-9
X A	JP 2014-28952 A（ダイキン工業株式会社）2014.02.13, 段落【００５３】、実施例５－７、１４－１５、２０－２１ & TW 201406793 A	1-3 4-9
X A	JP 2011-52063 A（住友電気工業株式会社）2011.03.17, 比較例３ & US 2011/0213089 A1,比較例３ & DE 112010003497 T & CN 102203172 A	4-6 1-3,7-9
A	JP 2007-137982 A（独立行政法人　日本原子力研究開発機構）2007.06.07,（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2003-342379 A（ダイキン工業株式会社）2003.12.03,（ファミリーなし）	1-9
A	JP 7-118424 A（日本原子力研究所）1995.05.09,（ファミリーなし）	1-9