



## 明 細 書

**発明の名称**：共重合体、成形体、射出成形体および被覆電線

### 技術分野

[0001] 本開示は、共重合体、成形体、射出成形体および被覆電線に関する。

### 背景技術

[0002] 特許文献1には、加熱重量減率が10ppm/日以下であって、ポリテトラフルオロエチレン、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、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、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン共重合体、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、及び、ポリフッ化ビニルからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂からなる樹脂製食器が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-80911号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示では、表面平滑性に優れ、比較的大きく薄肉の射出成形体を非常に高い生産性で得ることができ、押出成形法により、径の小さい心線上に厚みが均一で欠陥が少ない薄い被覆層を容易に形成することができ、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れており、過酸化水素水などの薬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

- [0005] 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、4.9～5.7質量%であり、372℃におけるメルトフローレートが、45.0～55.0g/10分であり、官能基数が、主鎖炭素数10<sup>6</sup>個あたり、50個以下である共重合体が提供される。
- [0006] 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。
- [0007] 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。
- [0008] また、本開示によれば、上記の共重合体を含有する成形体であって、前記成形体が、食器、ボトル、容器、または電線被覆である成形体が提供される。

### 発明の効果

- [0009] 本開示によれば、押出成形法により、径の小さい心線上に厚みが均一で欠陥が少ない薄い被覆層を容易に形成することができ、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れており、過酸化水素水などの薬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。

### 発明を実施するための形態

- [0010] 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。
- [0011] 特許文献1には、樹脂製食器が、軽量で割れにくく、形状および品質が均質なものを安価で入手することができるため、学校、病院、企業の社員食堂など、大規模に給食する施設で広く用いられていること、樹脂製食器をフッ素樹脂により形成することによって、食器からの臭気の発生や、食器から揮発した成分が食物に付着したりすることを抑制することができることが記載されている。

- [0012] しかしながら、従来のフッ素樹脂により形成された食器には、耐摩耗性、熱時剛性、耐クリープ性および温水浸漬後の耐熱変形性に改善の余地があり、繰り返し使用した場合に摩耗しやすく、食器洗浄機を用いて洗浄した場合などに損傷しやすい問題がある。また、従来のフッ素樹脂により密閉容器を形成した場合、フッ素樹脂の成形が容易でない問題や、窒素低透過性が十分とはいえず、特に野菜や果物などの食品を保管する際に品質を維持しにくい問題がある。
- [0013] 本発明者らは、これらの問題を解決する手段を鋭意検討したところ、フッ素樹脂として、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）単位を含有する共重合体を選択し、さらに、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することによって、これらの問題の全てを見事に解決できることを見出した。
- [0014] すなわち、本開示は、TFE単位およびPPVE単位を含有する共重合体であって、極めて限定された範囲のPPVE単位の含有量、メルトフローレート（MFR）および官能基数を有する共重合体に関する。
- [0015] また、本開示の共重合体を用いることによって、押出成形法により、径の小さい心線上に厚みが均一で欠陥が少ない薄い被覆層を容易に形成することができる。
- [0016] 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。
- [0017] 共重合体のPPVE単位の含有量は、全単量体単位に対して、4.9～5.7質量%であり、好ましくは5.0質量%以上であり、より好ましくは5.1質量%以上であり、さらに好ましくは5.2質量%以上であり、好ましくは5.6質量%以下であり、より好ましくは5.5質量%以下であり、さらに好ましくは5.4質量%以下である。共重合体のPPVE単位の含有量が少なすぎると、耐摩耗性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れる成形体を得

ることが困難となる。共重合体のPPVE単位の含有量が多すぎると、窒素低透過性、耐クリープ性および熱時剛性に優れる成形体を得ることが困難になる。

[0018] 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94.3~95.1質量%であり、より好ましくは94.4質量%以上であり、さらに好ましくは94.5質量%以上であり、特に好ましくは94.6質量%以上であり、より好ましくは95.0質量%以下であり、さらに好ましくは94.9質量%以下であり、特に好ましくは94.8質量%以上である。共重合体のTFE単位の含有量が多すぎると、耐摩耗性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れる成形体を得ることが困難となるおそれがある。共重合体のTFE単位の含有量が少なすぎると、窒素低透過性、耐クリープ性および熱時剛性に優れる成形体を得ることが困難になるおそれがある。

[0019] 本開示において、共重合体中の各単量体単位の含有量は、 $^{19}\text{F}$ -NMR法により測定する。

[0020] 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0~1.1質量%であり、より好ましくは0.1~0.5質量%であり、さらに好ましくは0.2~0.3質量%である。

[0021] 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、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ および $\text{Z}^3$ は、同一または異なって、HまたはFを表し、 $\text{Z}^4$ 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、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}^f$  (式中、 $\text{R}^f$ は炭素数1~8のパーフルオロアルキル基)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)[PAVE] (ただし、PPVEを除く)、および、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{R}^f$  (式中、 $\text{R}^f$ 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。

[0022] 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。

[0023] 共重合体のメルトフローレート(MFR)は、45.0~55.0g/10分である。共重合体のMFRは、好ましくは45.1g/10分以上であり、より好ましくは46.0g/10分以上である。共重合体のMFRが上記範囲内にあることにより、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れており、過酸化水素水などの薬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。共重合体のMFRが高すぎると、耐摩耗性、温水浸漬後の耐熱変形性に優れる成形体を得ることが困難になる。

[0024] さらに、共重合体のMFRが上記範囲内にあると、そのような共重合体を射出成形法により成形することによって、表面平滑性に優れ、比較的大きく薄肉の射出成形体を非常に高い生産性で得ることができ、そのような共重合体を押出成形法により成形することによって、径の小さい心線上に厚みが均一で欠陥が少ない薄い被覆層を容易に形成することができる。

[0025] 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℃、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)として得られる値である。

[0026] 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。

[0027] 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、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れており、過酸化水素水などの薬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。さらに、洗浄力や漂白力に優れる洗剤を用いて非常に高温で食器を洗浄する場合でも、食器からフッ素イオンが溶出するおそれがない。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、径の小さい心線上に厚みが均一で欠陥が少ない薄い被覆層を容易に形成することができる。

[0028] 上記官能基の種類と同定および官能基数の測定には、赤外分光分析法を用いることができる。

[0029] 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 $1 \times 10^6$ 個あたりの官能基数Nを算出する。

[0030] 
$$N = I \times K / t \quad (A)$$

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

[0031] 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 ( $\text{cm}^{-1}$ )	モル吸光係数 ( $\text{l/cm/mol}$ )	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 <sub>3</sub>	1795	680	342	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_3$
-CONH <sub>2</sub>	3436	506	460	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$
-CH <sub>2</sub> OH, -OH	3648	104	2236	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$
-CF <sub>2</sub> H	3020	8.8	26485	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
-CF=CF <sub>2</sub>	1795	635	366	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

[0032]  $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COF}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 低くなる。

[0033] 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  $1883\text{ cm}^{-1}$ 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  $1840\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークから求めた官能基数との合計である。

[0034] 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。

[0035] 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。

- [0036] 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。
- [0037] 共重合体の融点は、好ましくは $285\sim 310^{\circ}C$ であり、より好ましくは $290^{\circ}C$ 以上であり、さらに好ましくは $294^{\circ}C$ 以上であり、特に好ましくは $300^{\circ}C$ 以上であり、より好ましくは $303^{\circ}C$ 以下である。融点が上記範囲内にあることにより、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に一層優れる成形体を与える共重合体を得ることができる。
- [0038] 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。
- [0039] 共重合体の窒素透過係数は、好ましくは $280\text{ cm}^3\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h}\cdot\text{atm})$ 以下であり、より好ましくは $270\text{ cm}^3\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot 24\text{ h}\cdot\text{atm})$ 以下である。本開示の共重合体は、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、優れた窒素低透過性を有している。したがって、本開示の共重合体を用いることにより、野菜や果物などの食品を保管に適した容器を得ることができる。
- [0040] 本開示において、窒素透過係数は、試験温度 $70^{\circ}C$ 、試験湿度 $0\%RH$ の条件で、測定できる。窒素透過係数の具体的な測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。
- [0041] 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。
- [0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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、 $\omega$ -ヒドロ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。

[0045] 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( $\omega$ -ヒドロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -ヒ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( $\omega$ -ヒ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( $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -クロロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -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、 $\omega$ -ヒドロドデカフルオロヘプタノイル- $\omega$ -ヒド

ロヘキサデカフルオロノナノイルパーオキサイド、 $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチル $\omega$ -クロロデカフルオロヘキサノイルパーオキサイド、 $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイルパーフルオロブチルパーオキサイド、ジ（ジクロロペンタフルオロブタノイル）パーオキサイド、ジ（トリクロロオクタフルオロヘキサノイル）パーオキサイド、ジ（テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル）パーオキサイド、ジ（ペンタクロロトラデカフルオロデカノイル）パーオキサイド、ジ（ウンデカクロロリアク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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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0.01～20質量%の範囲で使用される。

[0050] 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。

[0051] 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、 $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$ 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

- [0054] 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。溶融押出しする際の押出温度は、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、アンダーウオーターカット方式、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。
- [0055] 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、-COOCH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>OH、-COF、-CF=CF<sub>2</sub>、-CONH<sub>2</sub>などの熱的に不安定な官能基、および、熱的に比較的安定な-CF<sub>2</sub>Hなどの官能基を、熱的に極めて安定な-CF<sub>3</sub>に変換することができる。結果として、共重合体の-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>OH、-COF、-CF=CF<sub>2</sub>、-CONH<sub>2</sub>、および、-CF<sub>2</sub>Hの合計数（官能基数）を容易に上述した範囲に調整できる。
- [0056] フッ素含有化合物としては特に限定されないが、フッ素化処理条件下にてフッ素ラジカルを発生するフッ素ラジカル源が挙げられる。上記フッ素ラジカル源としては、F<sub>2</sub>ガス、CoF<sub>3</sub>、AgF<sub>2</sub>、UF<sub>6</sub>、OF<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>OF、フッ化ハロゲン（たとえばIF<sub>5</sub>、CIF<sub>3</sub>）などが挙げられる。
- [0057] F<sub>2</sub>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。

[0058] 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（F<sub>2</sub>ガス）と接触させるものが好ましい。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 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。本開示の共重合体を射出成形法により成形することにより、表面平滑性に優れた射出成形体を高い生産性で得ることができる。

[0066] 本開示の共重合体を含む成形体としては、たとえば、ナット、ボルト、継手、フィルム、ボトル、ガスケット、電線被覆、チューブ、ホース、パイプ、バルブ、シート、シール、パッキン、タンク、ローラー、容器、コック、コネクタ、フィルターハウジング、フィルターケージ、流量計、ポンプ、ウェハーキャリア、ウェハーボックス等であってもよい。

[0067] 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、薬品製造工程で使用される流体移送ラインのライニング材、パッキン、シール材、シート等の薬液移送部材；

化学プラントや半導体工場の薬液タンクや配管の内面ライニング部材；

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

自動車のエンジン並びに周辺装置に用いられるキャブレターのフランジガスケット、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；

- [0068] 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。
- [0069] 上記薬品用の薬栓・包装フィルムは、酸等に対し優れた耐薬品性を有する。また、上記薬液移送部材として、化学プラント配管に巻き付ける防食テープも挙げることができる。
- [0070] 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、ベローズ、スパーサ、ローラー、ガソリンタンク、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。
- [0071] 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。
- [0072] 本開示の共重合体を含有する成形体は、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れており、過酸化水素水などの薬液中にフッ素イオンを溶出させにくいことから、ナット、ボルト、継手、パッキン、バルブ、コック、コネクタ、フィルターハウジング、フィルターケージ、流量計、ポンプなどに好適に利用することができる。
- [0073] 本開示の共重合体を含有する成形体は、射出成形法により高い生産性で製造することができ、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れており、過酸化水素水などの薬液中にフッ素イオンを溶出させにくいことから、ガスケット、パッキンなどの被圧縮部材として好適に利用することができる。本開示のガスケットまたはパッキンは、射出成形法により低コストで製造することができ、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れており

、過酸化水素水などの薬液中にフッ素イオンを溶出させにくい。

[0074] 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。

[0075] 本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池を構成するための部材として用いることが好ましい。本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池中の非水電解液と接する状態で用いられる部材として、特に好適である。すなわち、本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池中の非水電解液との接液面を有するものであってもよい。

[0076] 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。

[0077] 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、 $\gamma$ -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、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、炭酸セシウムなどを用いることができる。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 押出成形法により本開示の共重合体を成形することにより、心線の径が小さい場合であっても、被覆切れを起こすことなく、高い引取速度で、径の小さい心線上に、被覆層を薄く形成することができるとともに、電気特性に優れた被覆層を形成できることから、電線被覆を形成するための材料として好適に利用することができる。したがって、本開示の共重合体を含有する被覆層を備える被覆電線は、心線の径が小さく、被覆層が薄い場合であっても、スパークを発生させるような欠陥をほとんど有しておらず、電気特性にも優れている。

[0081] 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、LANケーブル（Ethernet Cable）、高周波伝送ケーブル、フラットケーブル、耐熱ケーブル等に好適であり、なかでも、LANケーブル（Ethernet Cable）、高周波伝送ケーブルなどの伝送ケーブルに好適である。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 気泡の平均泡径は限定されるものではないが、例えば、60 $\mu$ m以下であることが好ましく、45 $\mu$ m以下であることがより好ましく、35 $\mu$ m以下であることが更に好ましく、30 $\mu$ m以下であることが更に好ましく、25 $\mu$ m以下であることが特に好ましく、23 $\mu$ 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 $\mu$ m以上であることが好ましく、1 $\mu$ 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。

[0088] 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。

[0089] 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（スキーンフォーム）や、外層に非発泡層を被覆した2層構造（フォームスキン）、更にはスキーンフォームの外層に非発泡層を被覆した3層構造（スキーンフォームスキン）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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] また、本開示の共重合体は、高周波信号伝送用製品の材料として、好適に利用することができる。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 本開示の共重合体を含有する成形体は、耐摩耗性、窒素低透過性、耐クリープ性、熱時剛性および温水浸漬後の耐熱変形性に優れており、過酸化水素水などの薬液中にフッ素イオンを溶出させにくいことから、ボトルまたはチューブとして好適に利用することができる。本開示のボトルまたはチューブは、窒素を透過させにくく、高温での使用中であっても損傷しにくい。

[0097] 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

[0098] 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。

[0099] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0100] (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、AVANCE300 高温プローブ)により測定した。

[0101] (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。

[0102] (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 $1 \times 10^6$ 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FT-IR測定データから決定したものである。

[0103] [表2]

表2

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

[0104] (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 $200^{\circ}\text{C}$ から $350^{\circ}\text{C}$ 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 $350^{\circ}\text{C}$ から $200^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、再度、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で $200^{\circ}\text{C}$ から $350^{\circ}\text{C}$ 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。

[0105] 比較例 1

174 L容積のオートクレーブに純水51.8 L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40.9 kgとパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)2.56 kg、メタノール2.29 kgとを仕込み、系内の温度を $35^{\circ}\text{C}$ 、攪拌速度を200 rpmに保った。次いで、テトラフルオロエチレン(TFE)を0.64 MPa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0.103 kg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1 kg毎に0.055 kg追加投入した。TFEの追加投入量が40.9 kgに達したところで重合を終了させた。未反応の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43.1 kgの粉末を得た。

[0106] 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 $360^{\circ}\text{C}$ 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。

[0107] 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、 $210^{\circ}\text{C}$ に昇温した。真空引き後、 $\text{N}_2$ ガスで20体積%に希釈した $\text{F}_2$ ガスを大気圧まで導入した。 $\text{F}_2$ ガス導入時から0.5時間後、いったん真空引きし、再度 $\text{F}_2$ 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 $\text{F}_2$ ガスを導入した。以降、上記 $\text{F}_2$ ガス導入及び真空引きの操作を1時間に1回行い続け、 $210^{\circ}\text{C}$ の温度下で10時間反応を行った。反応終了後、反応器内を $\text{N}_2$ 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。

[0108] 比較例 2

PPVEを2.75kg、メタノールを3.02kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.058kg追加投入、真空振動式反応装置の昇温温度を170℃、反応を170℃の温度下で5時間に変更し、乾燥粉末43.3kgを得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

[0109] 比較例 3

PPVEを2.75kg、メタノールを3.02kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.058kg追加投入に変更し、乾燥粉末43.3kgを得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化していないペレットを得た。

[0110] 比較例 4

PPVEを1.73kg、メタノールを4.70kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.041kg追加投入に変更し、乾燥粉末42.6kgを得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

[0111] 比較例 5

PPVEを3.73kg、メタノールを4.32kg、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0.051kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.075kg追加投入に変更し、乾燥粉末44.0kgを得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

[0112] 実施例 1

メタノールを2.60kgに変更し、乾燥粉末43.1kgを得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

[0113] 実施例 2

PPVEを2.75kg、メタノールを2.58kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.058kg追加投入に変更し、乾燥粉末43.3kg

を得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

[0114] 実施例3

PPVEを2.81kg、メタノールを2.51kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.059kg追加投入に変更し、乾燥粉末43.3kgを得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

[0115] 実施例および比較例で得られたペレットを用いて、上記した方法により、各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0116] [表3]

表3

	PPVE含有量 (質量%)	MFR (g/10分)	官能基数 (個/C10 <sup>6</sup> )	融点 (°C)
比較例1	5.2	42.0	< 6	302
比較例2	5.5	61.0	< 6	302
比較例3	5.5	55.0	352	302
比較例4	3.9	48.3	< 6	305
比較例5	7.0	48.0	< 6	296
実施例1	5.2	46.0	< 6	302
実施例2	5.5	54.0	< 6	302
実施例3	5.6	55.0	< 6	302

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] (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0.2mmのシート状試験片を作製し、これから10cm×10cm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500g、摩耗輪CS-10(研磨紙#240で20回転研磨したもの)、回転速度60rpm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。10

00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)

[0120] (窒素透過係数)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約0.1mmのシート状試験片を作製した。得られた試験片を用い、JIS K7126-1:2006に記載の方法に従って、差圧式ガス透過度計(L100-5000型ガス透過度計、Systech Illinois社製)を用いて、窒素透過度の測定を行った。透過面積50.24cm<sup>2</sup>、試験温度70℃、試験湿度0%RHでの窒素透過度の数値を得た。得られた窒素透過度と試験片厚みを用いて、次式より窒素透過係数を算出した。

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

GTR : 窒素透過度 (cm<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup> · 24 h · atm))

d : 試験片厚み (mm)

[0121] (耐クリープ性評価)

耐クリープ性の測定は、ASTM D395またはJIS K6262:2013に記載の方法に準じた。ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、外径13mm、高さ8mmの成形体を作製した。得られた成形体を切削することにより、外径13mm、高さ6mmの試験片を作製した。作製した試験片を、圧縮装置を用いて、常温で圧縮変形率25%まで圧縮した。圧縮した試験片を圧縮装置に固定したまま、電気炉内に静置し、80℃、72時間放置した。電気炉から圧縮装置を取り出し、室温まで冷却後、試験片を取り外した。回収した試験片を室温で30分放置した後、回収した試験片の高さを測定し、次式により復元割合を求めた。

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

$t_1$  : スペーサーの高さ (mm)

$t_2$  : 圧縮装置から取り外した試験片の高さ (mm)

$t_3$  : 圧縮変形させた高さ (mm)

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

[0122] (80℃荷重たわみ)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約3mmのシート状試験片を作製し、これから80×10mmの試験片を切り出し、電気炉にて100℃で20時間加熱した。得られた試験片を用いた以外は、JIS K-K 7191-1に記載の方法に準じて、ヒートディストーションテスター（安田精機製作所社製）にて、試験温度30～150℃、昇温速度120℃/時間、曲げ応力1.8MPa、フラットワイズ法の条件にて試験を行った。次式により荷重たわみ率を求めた。80℃での荷重たわみ率が小さいシートは、熱時剛性に優れている。

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

$a_1$  : 試験前の試験片厚み (mm)

$a_2$  : 80℃でのたわみ量 (mm)

[0123] (温水浸漬クラック試験 (温水浸漬後の耐熱変形性))

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約2mmのシートを作製した。13.5mm×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×0.45mmの刃でノッチを入れた。100mLポリプロピレン製ボトルに、ノッチ試験片3個と水25gを入れ、電気炉にて80℃で20時間加熱後、ノッチ試験片を取り出した。得られたノッチ試験片3個を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、温水に浸漬された後でも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

[0124] (過酸化水素水浸漬試験)

ペレット25gを3重量%過酸化水素水溶液50gに浸漬し、電気炉にて90℃、20時間加熱し、さらに滅菌機で121℃、1時間加熱後、室温まで冷却した。水溶液からペレットを取り出し、残った水溶液にT I S A B溶液(10)(関東化学社製)を添加し、得られた水溶液中のフッ素イオン濃度をフッ素イオンメーターにて測定した。得られた測定値から、下記式に従って、ペレット重量当たりのフッ素イオン濃度(溶出フッ素イオン量)を算出した。

$$\text{溶出フッ素イオン量 (質量 ppm)} = \text{測定値 (質量 ppm)} \times \text{水溶液量 (g)} / \text{ペレット重量 (g)}$$

[0125] (表面平滑性)

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390℃、金型温度を200℃、150mm/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(50mm×35mm×0.5mm tの4個取り)を用いた。得られた射出成形体の表面を目視にて観察し、表面平滑性を以下の基準で評価した。

◎：表面が平滑である

○：金型のゲート付近に位置していた部分の表面のみに荒れがみられる

×：表面の大部分に荒れがみられる

[0126] (電線被覆特性)

30mmφ電線被覆成形機(田辺プラスチック機械社製)により、1本が0.05mmの19本の撚り線の銀メッキ導体上に、ペレットを下記被覆厚みで押出被覆し、被覆電線を得た。

[0127] 電線被覆押出成形条件は以下の通りである。

a) 心導体：導体径約0.25mm(0.05mm×19本撚り)

b) 被覆厚み：0.20mm

c) 被覆電線径：0.65 mm

d) 電線引取速度：250 m/分

e) 押出条件：

・ シリンダー軸径 = 30 mm, L/D = 24 の単軸押出成形機

・ ダイ (内径) / チップ (外径) = 9.2 mm / 4.0 mm

押出機の設定温度：バレル部C-1 (330°C)、バレル部C-2 (360°C)、バレル部C-3 (375°C)、ヘッド部H (390°C)、ダイ部D-1 (405°C)、ダイ部D-2 (395°C)。心線予備加熱は80°Cに設定した。

[0128] (2-1) 被覆切れの有無

電線被覆成形を連続的に行い、1時間で1回以上、被覆切れが起こった場合を連続成形不可 (×)、被覆切れが起こらなかった場合、連続成形可 (○) とした。

[0129] (2-2) スパーク数

電線被覆ラインにオンラインでスパークテスタ (DENSOK HIGH FREQ SPARK TESTER) を設置し、電圧1500Vで、電線被覆の欠損の有無を評価した。1時間連続成形してスパークがゼロの場合を合格 (○)、スパークが検出された場合を不合格 (×) とした。

[0130] (2-3) 外径ブレ幅

外径測定器 (Zumbach社製ODAC18XY) を用いて1時間連続で測定し、目標外径0.65 mmに対し、最大最小値が、小数点3桁目の検出値を四捨五入して、±0.01 mmの場合を±0.01、±0.02 mmの場合を±0.02、±0.03 mmの場合を±0.03、被覆切れが発生した場合を×と記載した。

[0131] (誘電正接)

ペレットを、溶融成形することにより、直径2 mm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6 GHz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。

[0132]

[表4]

表4

	摩耗量 (mg)	窒素 透過係数 $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm})$	耐クリープ性 評価 復元割合 (%)	80°C 荷重 たわみ率 (%)	温水 クワック 試験 80°C	過酸化 水素水 浸漬試験 溶出フッ素 イオン量 (質量ppm)	表面 平滑性	電線被覆特性			誘電正接
								被覆切れ	スパーク 評価	外径ブレ幅 (mm)	
比較例1	27.8	266	20%	33%	○	2.2	×	○	○	±0.01	0.00035
比較例2	33.8	263	17%	34%	×	2.3	◎	○	○	±0.03	0.00035
比較例3	31.8	300	14%	34%	○	21.3	○	○	×	±0.03	0.00118
比較例4	36.4	216	27%	26%	×	1.7	○	○	○	±0.01	0.00033
比較例5	22.7	323	12%	43%	○	3.0	○	○	○	±0.01	0.00039
実施例1	29.6	263	19%	33%	○	2.2	○	○	○	±0.01	0.00035
実施例2	31.7	269	17%	34%	○	2.3	◎	○	○	±0.02	0.00036
実施例3	31.4	270	17%	35%	○	2.4	◎	○	○	±0.02	0.00036

## 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、4.9～5.7質量%であり、
- 372℃におけるメルトフローレートが、45.0～55.0g/10分であり、
- 官能基数が、主鎖炭素数10<sup>6</sup>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覆層を備える被覆電線。
- [請求項4]           請求項1に記載の共重合体を含有する成形体であって、前記成形体が、食器、ボトル、容器、または電線被覆である成形体。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/003652

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08F 8/00</i> (2006.01)i; <i>B29C 45/00</i> (2006.01)i; <i>B29C 45/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>H01B 7/02</i> (2006.01)i FI: C08F8/00; B29C45/00; B29C45/26; C08F214/18; C08F214/26; C08J5/18 CEW; H01B7/02 Z		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F8/00; B29C45/00; B29C45/26; C08F214/18; C08F214/26; C08J5/18; H01B7/02		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/047906 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 24 April 2008 (2008-04-24) claims, paragraph [0031], examples	1, 3-4
Y		2
Y	JP 2002-53620 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 19 February 2002 (2002-02-19) claims, paragraphs [0025]-[0026], examples	1-4
Y	JP 3-247609 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 05 November 1991 (1991-11-05) claims, p. 2	1-4
A	JP 2005-298659 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD) 27 October 2005 (2005-10-27) entire text	1-4
<input 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 <b>02 March 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>22 March 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/003652**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2008/047906	A1	24 April 2008	US 2010/0314153 A1 claims, paragraph [0035], examples	
JP	2002-53620	A	19 February 2002	US 2003/0114615 A1 claims, paragraphs [0027]-[0029], examples WO 2001/092356 A2 EP 1287046 A2 KR 10-0702888 B1	
JP	3-247609	A	05 November 1991	US 4743658 A claims, column 2 EP 220910 A2	
JP	2005-298659	A	27 October 2005	(Family: none)	

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; B29C 45/00(2006.01)i; B29C 45/26(2006.01)i; C08F 214/18(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; H01B 7/02(2006.01)i FI: C08F8/00; B29C45/00; B29C45/26; C08F214/18; C08F214/26; C08J5/18 CEW; H01B7/02 Z		
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）） C08F8/00; B29C45/00; B29C45/26; C08F214/18; C08F214/26; C08J5/18; H01B7/02 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	WO 2008/047906 A1 (ダイキン工業株式会社) 24.04.2008 (2008-04-24) 請求の範囲, [0031], 実施例	1, 3-4
Y		2
Y	JP 2002-53620 A (旭硝子株式会社) 19.02.2002 (2002-02-19) 特許請求の範囲, [0025]-[0026], 実施例	1-4
Y	JP 3-247609 A (イー・アイ・デュポン・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, 2頁	1-4
A	JP 2005-298659 A (ダイキン工業株式会社) 27.10.2005 (2005-10-27) 全文	1-4
<input 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。		
* 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 “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 02.03.2022	国際調査報告の発送日 22.03.2022	
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 堀内 建吾 4J 7885 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2022/003652

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2008/047906	A1	24.04.2008	US	2010/0314153	A1	
				Claims, [0035], EXAMPLES			
JP	2002-53620	A	19.02.2002	US	2003/0114615	A1	
				Claims, [0027]-[0029], EXAMPLES			
				WO	2001/092356	A2	
				EP	1287046	A2	
				KR	10-0702888	B1	
JP	3-247609	A	05.11.1991	US	4743658	A	
				Claims, Column 2			
				EP	220910	A2	
JP	2005-298659	A	27.10.2005	(ファミリーなし)			