

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/122661 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 114/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058013
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011)
- (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 2010-078053 2010 年 3 月 30 日(30.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 井本 克彦 (IMOTO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 今堀 裕司 (IMAHORI, Yuji) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 石川 卓司 (ISHIKAWA, Takuji) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河村 洸, 外 (KAWAMURA, Kiyoshi et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 NSビル 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: 2, 3, 3, 3- TETRAFLUOROPROPENE HOMOPOLYMER

(54) 発明の名称: 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単独重合体

(57) Abstract: Provided is an amorphous, novel 2, 3, 3, 3- tetrafluoropropene homopolymer that is characterized by having excellent solvent solubility and transparency, excellent water repellency and oil repellency, and a glass transition temperature of over 39°C.

(57) 要約: 溶剤溶解性、透明性に優れ、かつ、撥水・撥油性に優れ、ガラス転移温度が 39°C を超えることを特徴とする非晶質の新規な 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン単独重合体を提供する。



WO 2011/122661 A1

明 細 書

発明の名称：

2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単独重合体

技術分野

[0001] 本発明は、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単独重合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン（HFO-1234yf）は比較的安定な化合物と考えられており、冷媒または電熱流体用の化合物として使用されている。

[0003] 一方、2, 3, 3, 3-テトラフルオロエチレンを共単量体として用いることも提案されている（特許文献1～4）。また、2, 3, 3, 3-テトラフルオロエチレン自体はラジカル重合性が比較的低いことから、単独重合体については文献が少ない（特許文献5）。

[0004] 特許文献5に記載の単独重合体は、フッ素系溶剤中において、フッ素系の重合開始剤を使用して溶液重合により調製され、ガラス転移温度（ T_g ）が 39°C の単独重合体として得られている。該単独重合体は、波長約 150nm ～ 260nm の紫外線に対して実質透明であると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9-288915号公報

特許文献2：特開2001-272504号公報

特許文献3：特開2001-122928号公報

特許文献4：特開2004-256666号公報

特許文献5：特表2004-536171号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、特許文献5に記載の2, 3, 3, 3-テトラフルオロエチレンの単独重合体とは物質（重合体）として異なり、また、溶剤溶解性、透明性に優れ、かつ、撥水・撥油性に優れた非晶質の新規な2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン単独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

[0007] すなわち本発明は、ガラス転移温度が39℃を超える2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの非晶質な単独重合体に関する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、溶剤溶解性、透明性に優れ、かつ、撥水・撥油性に優れた非晶質の新規な2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン単独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

[0009] 本発明の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単独重合体は、 T_g が39℃を超えるものであり、この点で特許文献5記載の単独重合体と異なる。 T_g は、耐久性、硬度などの観点から、40℃以上、さらには42℃以上が好ましい。

[0010] 本発明の単独重合体は非晶質である。したがって、結晶融点をもたない。

[0011] 数平均分子量は、1000以上、さらには5000以上であり、50000以下、さらには100000以下、特には50000以下であり、重合方法や重合条件などによって、この範囲内で適宜変更できる。

[0012] また、本発明の単独重合体は透明性に優れる。たとえば、少なくとも波長210～750nm領域、さらには波長210～2800nm領域の光の透過率を80%以上とすることができる。

[0013] 本発明の特定の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単独重合体は、ラジカル重合開始剤の存在下、重合溶媒を用いて、または重合溶媒を用いずにラジカル重合に供することにより製造できる。

[0014] 重合形式としては、塊重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など、通常のラジカル反応が中心として進行するものであれば制限されず採用できる。

[0015] 用いる重合開始剤は特に限定されず、有機系重合開始剤であっても無機系重合開始剤であってもよく、また、フッ素系重合開始剤でも非フッ素系重合開始剤でもよい。熱、光、放射線などによる重合開始形式もあげられ、これらを適切に選定すればよい。

[0016] 本発明の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単独重合体は、従来のテトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)に代わるラジカル重合性のフルオロオレフィンとして、TFE系重合体やCTFE系重合体が用いられている種々の用途、たとえば、塗料、反射防止剤、光学材料、電子材料保護材、太陽電池用保護フィルムや接着剤・保護フィルム用コーティング材、離型剤、撥水撥油剤、電線被覆材、LED封止材、ペリクル用保護材、電子写真感光体表面材、半導体保護材、金属保護材、半導体キャリアー材、プラスチック保護材、プラスチック用接着剤、コンクリート保護材などの材料として有用である。

実施例

[0017] つぎに本発明を実施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。

[0018] 特性の評価に使用した装置および測定条件は以下のとおりである。

[0019] (ガラス転移温度 T_g)

ASTM E1356-98に従い、METTLER TOLEDO製のDSC測定装置を使用し、2nd runにおいて中点法により T_g を決定する。

測定条件

昇温速度； $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

試料量；10mg

ヒートサイクル； $-50^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、昇温、冷却、昇温

[0020] (数平均分子量)

測定装置：昭和電工製Shodex GPC-104

測定条件：溶離液としてはテトラヒドロフランを使用し、分子量の標準サンプルとしては分子量既知のポリスチレンを使用する。

[0021] (光線透過率)

日立分光光度計 U-4100

測定条件：180～2600nm 2nm間隔 1200nm/min

[0022] 実施例 1

100mLステンレス製オートクレーブにパーロイルNPP（日油（株）製のラジカル重合開始剤）0.2gを加え、窒素置換をした後にオートクレーブ内を5℃まで冷却し、2,3,3,3-テトラフルオロプロペンを30g加えた。オートクレーブ内温度を40℃に保ち10時間反応させた後、オートクレーブ内を常温常圧に戻して重合を停止した。白色粉体の2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの単独重合体9.1gが得られた。得られた粉体のガラス転移温度は50℃、数平均分子量（ M_n ）は10000であった。また、光線透過率を測定したところ波長210～750nmにおいて80%以上であった。

[0023] (1) 溶解度の評価

得られた2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの単独重合体を表1に示す各種有機溶媒に添加し、5質量%の溶液を調製した。調製した溶液を目視にて観察し、溶解度の判定を行なった。

○：完全に溶解し、溶液が透明であった。

△：ポリマーは溶解したが、溶液が白濁した。

×：ポリマーが溶解しなかった。

[0024]

[表1]

表 1

溶媒	判定
アセトン	○
テトラヒドロフラン	○
クロロホルム	×
H C F C 2 2 5 (フッ素系溶剤)	○
H C F C 1 4 1 b (フッ素系溶剤)	○
H F E 7 2 0	○
パーフルオロヘキサン	△
酢酸 n-ブチル	○
n-メチル-2-ピロリドン	○
n-ヘキサン	×

[0025] 表1の結果から、本発明の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン単体重合体は、フッ素系の単体重合体でありながら、幅広い有機溶媒に高い溶解性を有していることがわかる。

[0026] 得られた2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単体重合体を用いて塗膜を作製し、その静的接触角および転落角を調べた。

[0027] (2) 塗膜の評価

(塗膜の作製)

実施例1で得られた2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単体重合体を酢酸ブチルに溶解させ、40%の溶液を得た。ガラス板上に24番のメイヤーロッドを用いて塗装した。風乾後、150℃で30分乾燥させ、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単体重合体の塗膜を得た。

[0028] (静的接触角の測定)

接触角計(協和界面科学(株)製)を用いて、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単体重合体の塗膜に、水またはヘキサデカン₂を2 μ L滴下し、接触角を測定した。測定は10回行ない、その平均値を接触角とした。

その結果、対水接触角は 99° 、対油接触角（ヘキサデカン）は 53° であり、撥水撥油性を示すことがわかった。

[0029] （転落角の測定）

水平に置いた塗板にマイクロシリンジから水 $20\mu\text{L}$ 、またはヘキサデカン $5\mu\text{L}$ を滴下し、塗板を傾斜させ液滴が転落し始める角度を測定した。測定は6回行ない、その平均値を転落角とした。その結果、水の転落角は 27° 、ヘキサデカンの転落角は 25° であり、非常に低い角度で液滴が転落することがわかった。

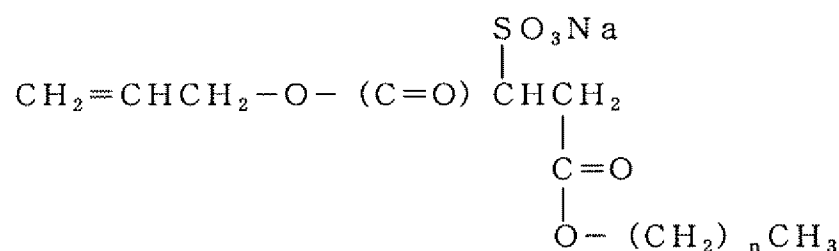
[0030] 実施例 2

300mL ステンレス製オートクレーブにパーブチルPV（日油（株）製のラジカル重合開始剤） 0.21g を加え、窒素置換をした後にオートクレーブ内を 5°C まで冷却し、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを 45g 加えた。攪拌しながらオートクレーブ内を 60°C まで昇温し、反応を開始した。オートクレーブ内温度を 60°C に保ち7時間反応させた後、オートクレーブ内を常温常圧に戻して重合を停止した。白色粉体の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単独重合体 6.8g が得られた。得られた粉体のガラス転移温度は 49°C 、数平均分子量（ M_n ）は 9800 であった。

[0031] 実施例 3

2L のステンレススチール製のオートクレーブに、イオン交換水 1000g 、式：

[化1]



（式中、 n は 10 と 11 の混合物）で示される化合物の 38 質量%水溶液 1.05g （化合物（2-1）の濃度 $400\text{ppm}/\text{水}$ ）を仕込み、系内を窒

素ガスで十分に置換後、減圧にした。続いて2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを50 g 圧入し、70℃に昇温した。

[0032] ついで過硫酸アンモニウム（APS）2.00 g（2000 ppm／水）を10 mlのイオン交換水に溶解した重合開始剤溶液を窒素ガスで圧入し、600 rpmで攪拌しながら反応を開始した。

[0033] 重合の進行に伴い内圧が低下し始めた時点で、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンを内圧が0.75～0.8 MPaを維持するように供給した。重合開始から30時間後に未反応単量体を放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度2.3質量%の2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの単独重合体の水性分散液を得た。得られた粉体のガラス転移温度は42℃であった。

請求の範囲

- [請求項1] 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの非晶質な単独重合体であって、ガラス転移温度が39℃を超えることを特徴とする2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン単独重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F114/18(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)

C08F114/18

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CAplus (STN) , REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Daniel W.Brown et al., Glass transition temperatures of several fluorine-containing polymers, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 1969, Vol.7(4), p.601-608	1

☐ 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
27 May, 2011 (27.05.11)Date of mailing of the international search report
21 June, 2011 (21.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F114/18 (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 (I P C))

Int.Cl. C08F114/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

CAplus (STN)、REGISTRY (STN)

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	Daniel W. Brown et al., Glass transition temperatures of several fluorine-containing polymers, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 1969, Vol.7(4), p.601-608	1

☐ 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

2 7 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

車谷 治樹

4 J

4 1 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7