

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-336213

(P2005-336213A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**C08F 214/18****B32B 27/30****C08F 220/00**

F 1

C08F 214/18

B32B 27/30

C08F 220/00

テーマコード(参考)

4 F 1 O O

4 J 1 O O

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2004-152705 (P2004-152705)

(22) 出願日

平成16年5月24日 (2004.5.24)

(71) 出願人 502145313

ユニマテック株式会社

東京都港区芝大門1-12-15

(74) 代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫

(74) 代理人 100114351

弁理士 吉田 和子

(72) 発明者 金賀 淳

茨城県北茨城市磯原町上相田831-2

ユニマテック株式会社内

(72) 発明者 小原 崇嗣

茨城県北茨城市磯原町上相田831-2

ユニマテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】含フッ素共重合体、その製造法および成形体

## (57) 【要約】

【課題】比較的低い加工温度で溶融加工することができ、高光透過率かつ低屈折率であり、しかも表面処理や接着剤の使用などを必要とはせず、それ自体各種基材に対して良好な接着性を有する含フッ素共重合体を提供する。

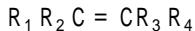
【解決手段】含フッ素不飽和单量体と不飽和カルボン酸、その塩またはアルキルエステルとの共重合体であって、その溶融粘度(230 )が0.1~100g/10分である含フッ素共重合体。かかる含フッ素共重合体としては、好ましくはテトラフルオロエチレン、パーカルオロ(エチルビニルエーテル)、フッ化ビニリデンおよびメタクリル酸または -トリフルオロメチルメタクリル酸の共重合体が挙げられる。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

含フッ素不飽和单量体と不飽和カルボン酸、その塩またはアルキルエステルとの共重合体であって、その溶融粘度(230 )が0.1~100g / 10分である含フッ素共重合体。

**【請求項 2】**

含フッ素不飽和单量体が、一般式



(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は同一または異なる基であり、それぞれ水素原子、塩素原子フッ素原子、炭素数1~24のフルオロアルキル基、フルオロアルキルエーテル基またはフルオロアルコキシフルオロアルキルエーテル基であり、その内少くとも1個はフッ素原子または含フッ素基である)で表わされる化合物である請求項1記載の含フッ素共重合体。

10

**【請求項 3】**

含フッ素不飽和单量体が生成共重合体中90重量%以上の割合で共重合された請求項1記載の含フッ素共重合体。

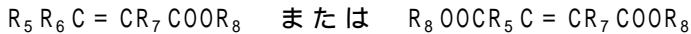
**【請求項 4】**

含フッ素不飽和单量体として、テトラフルオロエチレンが30~85重量%、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)が3~45重量%、フッ化ビニリデンが1~35重量%の割合で共重合された請求項3記載の含フッ素共重合体。

20

**【請求項 5】**

不飽和カルボン酸、その塩またはアルキルエステルが、一般式



(ここで、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>およびR<sub>7</sub>は同一または異なる基であり、それぞれ水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基またはフルオロアルキル基であり、R<sub>8</sub>は水素原子、アルカリ金属、炭素数1~6のアルキル基またはフルオロアルキル基である)で表わされる不飽和カルボン酸またはその誘導体である請求項1または4記載の含フッ素共重合体。

**【請求項 6】**

メタクリル酸またはその誘導体が生成共重合体中10重量%以下の割合で共重合された請求項1記載の含フッ素共重合体。

30

**【請求項 7】**

融点が230 以下である請求項1記載の含フッ素共重合体。

**【請求項 8】**

含フッ素不飽和单量体と不飽和カルボン酸、その塩またはアルキルエステルとを、アルカリ水溶液存在中で溶液けん濁重合法により共重合反応させることを特徴とする含フッ素共重合体の製造法。

40

**【請求項 9】**

請求項1乃至7のいずれかに記載された含フッ素共重合体から成形された成形体。

**【請求項 10】**

請求項1乃至7のいずれかに記載された含フッ素共重合体と基材とからなる多層構造成形体または複合体。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、含フッ素共重合体、その製造法および成形体に関する。さらに詳しくは、各種基材に対する接着性にすぐれた含フッ素共重合体、その製造法および成形体に関する。

**【背景技術】****【0002】**

含フッ素共重合体は、含フッ素单量体であるフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)等を共重合反応することによって得られ、エラストマー領域から樹脂

50

領域迄様々な特性を有しているが、特に含フッ素物質であることにより、高温での熱安定性や極く低温での韌性および柔軟性を有し、さらに耐薬品性にすぐれ、化学的に非常に安定であり、また非粘着性、摩擦特性、電気的な諸特性にもすぐれているなど、非常にすぐれた特性を備えている。

#### 【0003】

これらの諸特性から、含フッ素共重合体は半導体、自動車、建築、電気・電子部品、食品分野等の様々な分野で有効に用いられている一方、含フッ素共重合体は高価であるため、その特徴を少量の使用量で発揮さすべく、他の重合体等への積層化および複合化の検討も活発に行われている。しかしながら、含フッ素樹脂はその表面エネルギーが低いため、他の重合体、金属、ガラス等の基材への接着が困難であるという問題点がみられる。

10

#### 【0004】

含フッ素共重合体を他の基材と接着させる方法としては、

(a)基材の表面をサンドブラスト処理等の物理的な粗面処理を行い、含フッ素共重合体と基材とのアンカー効果を利用する方法

(b)含フッ素樹脂に対して、ナトリウム・エッチング、プラズマ処理、光化学的処理等の表面処理を行い、化学的・物理化学的に表面を活性化させる方法

(c)接着剤を用いる方法

等種々の方法が検討されているが、上記(a)、(b)の方法については、接着の前処理工程が必要となり、工程が複雑化して生産性が悪いばかりではなく、基材の種類や形状が限定され、得られた積層体の外観にも着色や傷等が生じ易いなどの種々の問題点がみられる。

20

#### 【0005】

また、前記(c)の方法に関しても、多くの接着剤についての検討も行われているが、炭化水素系の接着剤を用いた場合には、それ自体の耐熱性が不十分なため、高温での溶融成形や溶融加工を必要とする含フッ素共重合体に対して用いた場合、接着剤が熱分解して剥離や着色などを引き起し、また耐油性、耐薬品性、耐候性も不十分なため、環境の変化により接着力を維持できなくなるなどの問題点を有している。

#### 【0006】

上記以外の方法として、極性官能基を主鎖末端に配置させた含フッ素共重合体を用いる方法なども提案されているが、この場合にはこの共重合体をプライマーとして用いたり、接着させる基材とブレンドして接着剤として用いる方法であって、含フッ素共重合体自体を目的とする基材に直接接着させる方法ではない。

30

#### 【特許文献1】特開2003-176394号公報

#### 【0007】

また、極性官能基を含フッ素共重合体の側鎖末端に配置させた含フッ素エラストマーを用いる方法も提案されているが、側鎖末端に極性官能基を導入するために使用される单量体は、特殊かつ高価なパーカルオロ系の極性官能基含有单量体であるので、それから得られる含フッ素共重合体が高価となるのを避けることができない。

#### 【特許文献2】米国特許第4,138,426号明細書

40

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明の目的は、比較的低い加工温度で溶融加工することができ、高光透過率かつ低屈折率であり、しかも表面処理や接着剤の使用などを必要とはせず、それ自体各種基材に対して良好な接着性を有する含フッ素共重合体を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

かかる本発明の目的は、含フッ素不飽和单量体と不飽和カルボン酸、その塩またはアルキルエステルとの共重合体であって、その溶融粘度(230 )が0.1~100g/10分である含フッ素共重合体によって達成される。かかる含フッ素共重合体としては、好ましくはテトラフルオロエチレン、パーカルオロ(エチルビニルエーテル)、フッ化ビニリデンおよびメタ

50

クリル酸または -トリフルオロメチルメタクリル酸の共重合体が挙げられる。

【発明の効果】

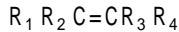
【0010】

本発明に係る含フッ素共重合体は、例えば約180~260 という比較的低い加工温度で溶融加工することができ、波長250~650nmにおける光透過率が高く、また589nmにおける屈折率が低く、しかも表面処理や接着剤の使用などを必要とはせず、それ自体各種基材に対して良好な接着性を有するので、各種基材との積層体や複合体の形成に有效地に使用することができる。

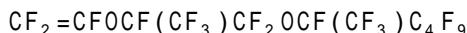
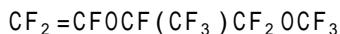
【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

含フッ素不飽和单量体としては、一般式



$R_1, R_2, R_3, R_4$  : 同一または異なる基であり、それぞれ水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数1~24のフルオロアルキル基、フルオロアルキルエーテル基またはフルオロアルコキシフルオロアルキルエーテル基であり、その内少くとも1個はフッ素原子または含フッ素基であるで表わされる化合物、例えばテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、下記フルオロアルコキシフルオロアルキルエーテル基含有化合物



等が挙げられ、好ましくはテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)が用いられる。

【0012】

含フッ素不飽和单量体は、生成共重合体中90重量%以上、好ましくは93~99.9重量%を占めるような割合で共重合され、これら的好ましい3種類の含フッ素不飽和单量体が用いられる場合には、生成含フッ素共重合体中テトラフルオロエチレンは約30~85重量部%、好ましくは約40~80重量%、低級アルキル基がメチル基、エチル基またはプロピル基であるパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)、特にパーフルオロ(エチルビニルエーテル)は約3~45重量%、好ましくは約5~35重量%、またフッ化ビニリデンは約1~35重量%、好ましくは約3~33重量%の共重合組成となるような割合で用いられる。

【0013】

このような共重合体の場合、テトラフルオロエチレンの共重合割合がこれよりも少ないと、含フッ素共重合体の特徴の一つである耐薬品性が限定的なものとなり、一方これ以上の共重合割合では、高融点、高溶融粘度となり、加工性が悪化するようになる。パーフルオロ(エチルビニルエーテル)に関しては、共重合割合がこれ以下では透明性が悪化し、一方これ以上の共重合割合のものは製造が困難である。フッ化ビニリデンに関しては、これ以下の共重合割合のものは高融点、高溶融粘度となり加工性が悪化し、また軟質の成形体が得られなくなり、一方これ以上の共重合割合のものは、耐薬品性が限定的となる。

【0014】

これらの含フッ素不飽和单量体と共に重合される不飽和カルボン酸、その塩またはそのアルキルエステルとしては、一般式



$R_5, R_6, R_7$  : 同一または異なる基であり、それぞれ水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基またはフルオロアルキル基である

$R_8$  : 水素原子、アルカリ金属、炭素数1~6のアルキル基またはフルオロアルキル

10

20

30

40

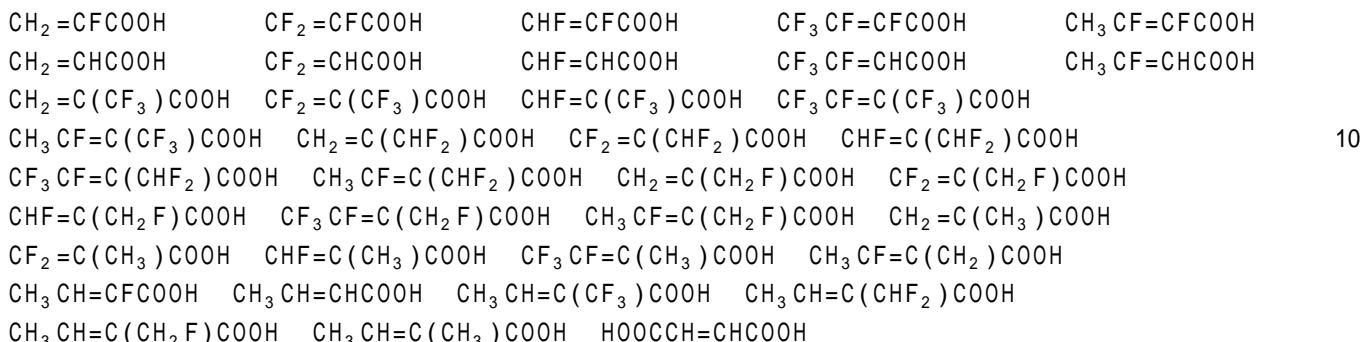
50

基である

で表わされる不飽和カルボン酸またはその誘導体が用いられる。

【0015】

上記一般式で表わされる不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、次のような化合物が挙げられ、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、-トリフルオロメチルアクリル酸、-フルオロアクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が用いられる。



【0016】

これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体は、共重合体中10重量%以下、好ましくは約0.1~7重量%を占めるような割合で共重合される。これ以上の割合で共重合されると、接着性は向上するものの、透明性や耐熱性が悪化するばかりではなく、高屈折率体ともなってしまう。一方、この成分を共重合させないと、特に接着性に劣るようになる。

【0017】

含フッ素共重合体の製造は、溶液重合法、乳化重合法、けん濁重合法等任意の重合方法で行われるが、重合原料由来の不純物含有量を低減し易い溶液重合法、けん濁重合法、溶液けん濁重合法が好んで用いられ、特に不飽和カルボン酸(誘導体)成分を共重合反応させ易い溶液けん濁重合法が好ましく重合方法として用いられる。

【0018】

溶液重合法、溶液けん濁重合法の場合には、重合反応溶媒としてクロロフルオロカーボン、ハイドロクロロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン等の塩素化および/またはフッ素化カーボン、パーフルオロ(2-n-ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロヘキサン等のパーフルオロ化合物が好んで用いられるが、この他アルコール類や炭化水素類も用いられる。

【0019】

溶液けん濁重合法の場合には、これらの水に対する混和性のないあるいは乏しい溶媒に水を加えたものが重合反応の溶媒として用いられる。これらの溶媒と水との混合比については、重合温度、重合圧力、原料単量体の仕込量等に応じて任意に変更し得るが、重合熱の除去や共重合組成の均一化という観点からは、溶媒に対して重量で約0.1~10倍量、好ましくは約1~5倍量の水を共存させることが好ましい。

【0020】

また、この共存させる水は、NaOH、KOH、NaHCO<sub>3</sub>、NaKC<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·1.2H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、アンモニア水等、好ましくはアルカリ金属塩を溶解させたアルカリ水溶液として用いられることが好ましい。このアルカリ水溶液を添加した反応系は、反応条件、組成比等によっては重合反応の進行と共に酸性へと変化し、重合反応が進行し難い場合も生ずるが、このような場合には重合反応の途中で再度アルカリ水溶液を追加してもよい。このようにして、重合反応系はpH5~12の範囲内に保たれることができ。

【0021】

重合開始剤は、重合方法に応じたものが選択され、一般には有機過酸化物、アゾ化合物、無機過酸化物等が用いられ、得られる含フッ素共重合体の耐熱性や耐薬品性などを考慮すると、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、ジアシルパーオキサイド、パーオキシカルボネート、パーオキシエステル等が用いられ、好ましくはイソブチリルペ

10

20

30

30

40

50

オキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、ビス(4-第3ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート等のラジカル開始剤やビス(ヘプタフルオロブチリル)ペルオキシド、ペンタフルオロブチロイルパーオキサイド等の含フッ素系ラジカル開始剤が用いられる。

#### 【0022】

重合開始剤の使用量は、反応に用いられる重合溶媒、重合条件、重合温度等によって異なり、一概には規定できないが、一般には重合反応に供せられる単量体合計モル量に対して約0.01~20モル%、好ましくは約0.1~10モル%に相当する量を仕込み時に添加することができる。また、反応条件や組成比によっては、重合反応が進行し難い場合もあるが、このような場合には重合反応の途中で再度重合開始剤を追加してもよい。10

#### 【0023】

また、連鎖移動剤として、例えばメタノール、エタノール、2-ブロパノール、n-ヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、メタン、酢酸エチル、アセトン等を必要により添加し、分子量の調整を行うこともできる。

#### 【0024】

重合温度としては、特に限定されないが、約0~100<sup>o</sup>C、好ましくは約5~60<sup>o</sup>Cの温度範囲内で反応が行われ、また重合圧力は、約0.1~5MPa·G、好ましくは約0.2~3MPa·Gの範囲内で反応が行われる。反応終了後、反応混合物から反応溶媒を減圧留去し、さらに必要に応じてイオン交換水洗浄および乾燥などを行うことにより、所定の含フッ素共重合体を得ることができる。20

#### 【0025】

得られた含フッ素共重合体は、融点が230<sup>o</sup>C以下、溶融粘度を示すメルトフローレートMFR(230<sup>o</sup>C)が0.1~100g/10分であることが好ましい。融点がこれよりも高いものは、成形温度を高く設定せざるを得ないため、各種基材との積層化や複合化の際に過剰な熱が基材にかかり、基材の種類によっては分解や発砲を生ずるようになる。また、メルトフローレートの値がこれ以下では、やはり成形温度を高く設定せざるを得ず、一方これよりもメルトフローレートの高いものは、成形が困難となるばかりではなく、強度や伸び等高分子量体としての特性が発揮できなくなってしまうようになる。

#### 【0026】

このようにして製造された含フッ素共重合体は、用いられた成形温度における溶融粘度値に応じて、圧縮成形、押出成形、カレンダ成形、ブロー成形、射出成形、注型成形等の成形法、さらに二次加工として切削加工、溶接加工、溶融加工等の加工方法を施すことにより、フィルム、シート、チューブ、ホース、ロッド、ブロック、ベルト、ボトル、タンク等の各種成形体に加工することができる。30

#### 【0027】

また、ポリアクリル酸系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエスチル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等の各種重合体と共に押出加工することにより、多層フィルム、多層シート、多層チューブ、多層ホース、多層ロッド、多層ブロック、多層ボトル等の様々な形状の多層構造成形体または複合体を形成させることができる。40

#### 【0028】

これらの成形には、通常用いられている熱可塑性樹脂の成形機、例えば押出成形機、圧縮成形機、射出成形機、ブロー成形機等が用いられ、また多層構造成形体を成形するためには、多層共押出成形法、多層ブロー成形法、多層射出成形法等の成形方法が用いられ、特に多層チューブや多層ロッド等の成形には多層共押出成形法が好んで用いられる。

#### 【0029】

成形条件としては、含フッ素共重合体またはこれと共に多層構造成形体や複合体の形成に用いられる熱可塑性樹脂の溶融粘度によっても異なるが、押出成形やブロー成形においては、溶融粘度が1~50g/10分の値となるような温度をシリンダ温度とすることが好ましく、例えば約180~260<sup>o</sup>Cが好ましい成形温度範囲として用いられる。50

## 【0030】

また、耐熱性樹脂であるポリイミド樹脂や無機基材である金属やガラス等へは、この含フッ素共重合体フィルムを溶融圧縮することにより、多層構造体とすることができます。溶融圧縮時の温度は、用いられた含フッ素共重合体の融点以上、好ましくは約150~260度である。

## 【0031】

さらに、この含フッ素共重合体を、重合反応溶媒として使用した如き各種有機溶媒へ溶解させた溶液を、各種樹脂成形品、合成纖維製品、半合成纖維製品、金属製品、ガラス製品等の基材上にキャスティングし、溶媒を乾燥させることによっても、多層構造体を形成させることができる。乾燥温度は、使用した溶媒の種類によっても異なるが、一般には約30~260度の範囲内である。

## 【実施例】

## 【0032】

次に、実施例について本発明を説明する。

## 【0033】

## 実施例1

容量100Lの攪拌機付きSUS316製オートクレーブを真空脱気し、

|   |        |
|---|--------|
| パーカルオロ(2-n-ブチルテトラヒドロフラン)                              | 75.0Kg |
| イオン交換水  | 11.3Kg |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O | 2.0Kg  |
| メタクリル酸  | 0.1Kg  |

を仕込んだ後、オートクレーブ内の脱気および窒素置換を行い、初期仕込みとして、

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| テトラフルオロエチレン[TFE]         | 11.0Kg |
| パーカルオロ(エチルビニルエーテル)[FEVE] | 17.3Kg |
| フッ化ビニリデン[VdF]            | 2.0Kg  |

をそれぞれ仕込み、30度に加温すると、オートクレーブの内圧は0.76MPa・Gとなった。次いで、重合開始剤としてイソブチリルパーオキサイドのCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl/CClF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHClF(重量比1:1)混合溶媒溶液を定量ポンプによってオートクレーブ内に導入して重合反応を開始させ、内圧が0.33MPa・Gになる迄重合反応を継続した。

## 【0034】

その後、溶媒および未反応モノマーを冷却、捕集するためのトラップを介した真空ポンプにより、オートクレーブ内を攪拌しつつ減圧し、溶媒および未反応モノマーを完全に除去した。オートクレーブから取り出された重合物を、イオン交換水で洗浄した後、遠心分離機で重合物を回収し、減圧乾燥させて白色粉末状の含フッ素共重合体を得た。

## 【0035】

得られた含フッ素共重合体について、次の各項目の測定または評価を行った。

共重合体組成 : <sup>19</sup>F-NMRおよび赤外線吸収スペクトルによる(重量%)

硬さ : JIS K7215準拠(25度におけるD硬度)

融点 : セイコーアイネンスツルメント社製DSC220C型により測定

温度プログラムは、試料を30度から280度迄を10度/分の昇温速度で加熱した後、10度/分の冷却速度で30度迄冷却し、再度280度迄10度/分の昇温速度で加熱するものとし、その際の吸熱ピークの頂点の温度を融点とした

溶融粘度 : 東洋精機製作所製メルトイインデクサーにより測定

得られた共重合体を内径9.5mmのシリンダに入れ、230度の温度に5分間保った後、5Kgのピストン荷重下に、内径2.095mm、長さ8.00mmのオリフィスを通して押出したときの押出重量を測定

光透過率 : 日本分光製紫外可視分光光度計により測定

厚さ100μmのフィルムについて、波長250nm、450nmおよび650nmで測定

屈折率 : アッベ屈折率計により測定

25度、波長589nmで測定

10

20

30

40

50

溶融成形性：サーモプラスティック工業製TP-30押出機を用い、

成形品出口側温度設定 D 230

溶融ヒータ内部温度設定 C<sub>4</sub> 220

C<sub>3</sub> 200

C<sub>2</sub> 170

原料フッ素樹脂フィード側温度設定 C<sub>1</sub> 150

という条件下で、チューブ(2mm径)、ロッド(1mm径)およびフィルム(厚さ0.5mm)の成形をそれぞれ行い、良好な成形が確認できたものを、マルトフラッチャー、寸法の不安定化等の不具合がみられたものや成形できなかったものを×と評価

10

接着性：ポリメチルメタクリレート[PMMA]、ナイロン-12、ポリウレタンエラストマー[熱可塑性PU](ユニマテック製品アイアンラバーU801)の各基材上に、含フッ素共重合体を190℃で圧縮成形し、1mm角100個の升目状ゴバン目を成形面上に切り分け、ゴバン目法およびゴバン目テープ法により欠損部を形成させ、欠損部を10(良)～0(悪)の10点法として、0～2点を×、3～7点を△、8～10点を○と判定

20

### 【0036】

実施例2

実施例1において、メタクリル酸の代りに-トリフルオロメチルメタクリル酸が0.35Kg用いられた。

### 【0037】

実施例3

実施例1において、初期仕込みがTFE7.5Kg、FEVE21.5KgおよびVdF2.6Kgに変更された。

### 【0038】

比較例1

実施例1において、メタクリル酸が用いられなかった。

### 【0039】

比較例2

実施例3において、メタクリル酸が用いられなかった。

### 【0040】

以上の各実施例および比較例における測定または評価結果は、共重合体組成と共に、次の表に示される。

30

表

| 測定項目             | 実-1 | 実-2 | 実-3 | 比-1 | 比-2 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| [共重合体組成；重量%]     |     |     |     |     |     |
| TFE              | 70  | 68  | 55  | 70  | 55  |
| FEVE             | 18  | 17  | 27  | 19  | 28  |
| VdF              | 11  | 11  | 17  | 11  | 17  |
| メタクリル酸           | 1   | -   | 1   | -   | -   |
| -トリフルオロメチルメタクリル酸 | -   | 4   | -   | -   | -   |
| [諸特性]            |     |     |     |     |     |
| 硬さ               |     |     |     |     |     |
| ショアD(25℃)        | 57  | 55  | 40  | 47  | 38  |
| 融点               | ( ) | 180 | 175 | 118 | 179 |
| T <sub>m</sub>   |     |     |     |     |     |
| 溶融粘度             |     |     |     |     |     |
| MFR(230℃)(g/10分) | 16  | 70  | 40  | 14  | 35  |
| 光透過率             |     |     |     |     |     |
| 250nm (%)        | 66  | 10  | 55  | 81  | 75  |
|                  |     |     |     |     | 50  |

|            |     |      |      |      |      |      |    |
|------------|-----|------|------|------|------|------|----|
| 450nm      | (%) | 89   | 64   | 81   | 91   | 83   |    |
| 650nm      | (%) | 92   | 80   | 83   | 92   | 84   |    |
| 屈折率        |     |      |      |      |      |      |    |
| 25 、 589nm |     | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.35 |    |
| 溶融成形性      |     |      |      |      |      |      |    |
| チューブ       |     |      |      |      |      |      |    |
| ロッド        |     |      |      |      |      |      |    |
| フィルム       |     |      |      |      |      |      |    |
| 接着性        |     |      |      |      |      |      |    |
| PMMA       |     |      |      |      |      |      | 10 |
| ナイロン-12    |     |      |      |      |      | x    |    |
| 熱可塑性PU     |     |      |      |      |      |      |    |

## 【産業上の利用可能性】

## 【0041】

本発明に係る含フッ素共重合体は、可視光領域におけるすぐれた光透過性や低光屈折性を実質的に損うことなく、良好な溶融加工性を有しているばかりではなく、各種基材に対する接着性にすぐれているという大きな特徴を有しているので、フィルム、シート、チューブ、ホース、ロッド、ブロック、ベルト、ボトル、タンク等の各種成形材料としてあるいは各種基材への積層材料や複合材料として有効に使用することができ、得られた成形体、積層体、複合体は、薬液チューブ、燃料ホース、反射防止膜等の耐薬品性、高光透過性、低光屈折性、耐誘電性等が要求される用途に好適に用いることができる。 20

## 【手続補正書】

【提出日】平成16年8月4日(2004.8.4)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

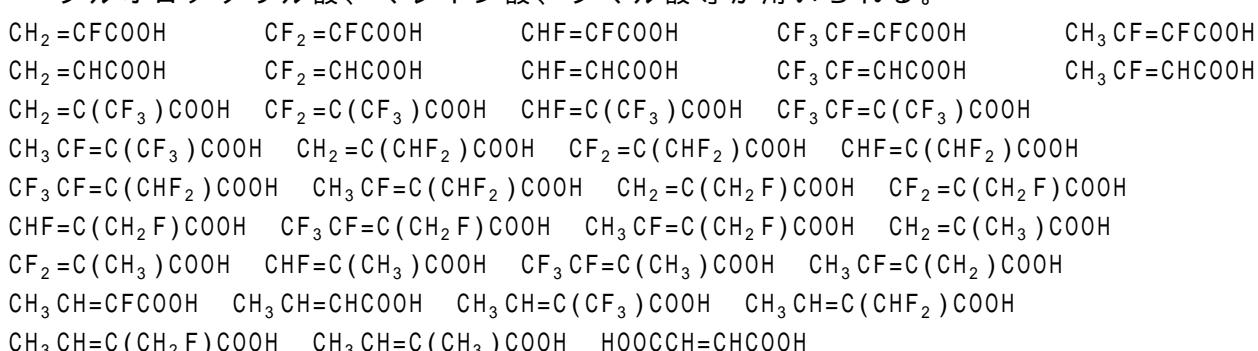
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0015】

上記一般式で表わされる不飽和カルボン酸としては、次のような化合物が挙げられ、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、-トリフルオロメチルアクリル酸、-フルオロアクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が用いられる。



## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0016】

これらの不飽和カルボン酸またはそのアルカリ金属塩あるいは(フルオロ)アルキルエステル誘導体は、共重合体中10重量%以下、好ましくは約0.1~7重量%を占めるような割合で共重合される。これ以上の割合で共重合されると、接着性は向上するものの、透明性や耐

熱性が悪化するばかりではなく、高屈折率体ともなってしまう。一方、この成分を共重合させないと、特に接着性に劣るようになる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

溶液けん濁重合法の場合には、水に対する混和性のないあるいは乏しい溶媒に水を加えたものが重合反応の溶媒として用いられる。これらの溶媒と水との混合比については、重合温度、重合圧力、原料単量体の仕込量等に応じて任意に変更し得るが、重合熱の除去や共重合組成の均一化という観点からは、溶媒に対して重量で約0.1~10倍量、好ましくは約1~5倍量の水を共存させることが好ましい。

【手続補正書】

【提出日】平成17年4月5日(2005.4.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

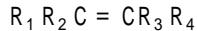
【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項2】

含フッ素不飽和单量体が、一般式



(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は同一または異なる基であり、それぞれ水素原子、塩素原子、フッ素原子、炭素数1~24のフルオロアルキル基、フルオロアルキルエーテル基またはフルオロアルコキシフルオロアルキルエーテル基であり、その内少くとも1個はフッ素原子または含フッ素基である)で表わされる化合物である請求項1記載の含フッ素共重合体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項8】

含フッ素不飽和单量体と不飽和カルボン酸、その塩またはアルキルエステルとを、アルカリ水溶液存在下で溶液けん濁重合法により共重合反応させることを特徴とする含フッ素共重合体の製造法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

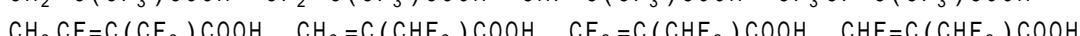
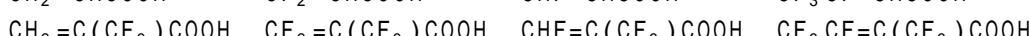
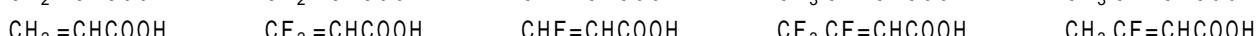
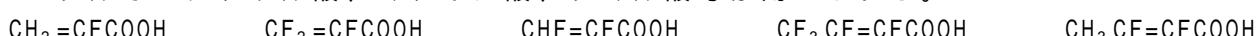
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

上記一般式で表わされる不飽和カルボン酸としては、次のような化合物が挙げられ、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、-トリフルオロメチルアクリル酸、-フルオロアクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が用いられる。



$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{COOH}$     $\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{COOH}$     $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{COOH}$     $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{COOH}$   
 $\text{CHF}=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{COOH}$     $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{COOH}$     $\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{COOH}$     $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$   
 $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$     $\text{CHF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$     $\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$     $\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\underline{\text{CH}_3})\text{COOH}$   
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CFCOOH}$     $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$     $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COOH}$     $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{COOH}$   
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{F})\text{COOH}$     $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$     $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0020】

また、この共存させる水は、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaKCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、アンモニア水等を溶解させたアルカリ水溶液、好ましくはアルカリ金属塩を溶解させたアルカリ水溶液として用いられることが好ましい。このアルカリ水溶液を添加した反応系は、反応条件、組成比等によっては重合反応の進行と共に酸性へと変化し、重合反応が進行し難い場合も生ずるが、このような場合には重合反応の途中で再度アルカリ水溶液を追加してもよい。このようにして、重合反応系はpH5~12の範囲内に保たれることが好ましい。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0025】

得られた含フッ素共重合体は、融点が230℃以下、溶融粘度を示すメルトフローレートMFR(230℃)が0.1~100g/10分であることが好ましい。融点がこれよりも高いものは、成形温度を高く設定せざるを得ないため、各種基材との積層化や複合化の際に過剰な熱が基材にかかり、基材の種類によっては分解や発砲を生ずるようになる。また、メルトフローレートの値がこれ以下では、やはり成形温度を高く設定せざるを得ず、一方これよりもメルトフローレートの高いものは、成形が困難となるばかりではなく、強度や伸び等の点で高分子量体としての特性が発揮できなくなってしまうようになる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成17年5月16日(2005.5.16)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0012】

含フッ素不飽和单量体は、生成共重合体中90重量%以上、好ましくは93~99.9重量%を占めるような割合で共重合され、これら的好ましい3種類の含フッ素不飽和单量体が用いられる場合には、生成含フッ素共重合体中テトラフルオロエチレンは約30~85重量%、好ましくは約40~80重量%、低級アルキル基がメチル基、エチル基またはプロピル基であるパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)、特にパーフルオロ(エチルビニルエーテル)は約3~45重量%、好ましくは約5~35重量%、またフッ化ビニリデンは約1~35重量%、好ましくは約3~33重量%の共重合組成となるような割合で用いられる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0013】

このような共重合体の場合、テトラフルオロエチレンの共重合割合がこれよりも少ないと、含フッ素共重合体の特徴の一つである耐薬品性が限定的なものとなり、一方これ以上の共重合割合では、高融点、高溶融粘度となり、加工性が悪化するようになる。パーフルオロ(エチルビニルエーテル)に関しては、共重合割合がこれ以下では透明性が悪化し、一方これ以上の共重合割合のものは製造が困難である。フッ化ビニリデンに関しては、これ以下の共重合割合のものは高融点、高溶融粘度となって加工性が悪化し、また軟質の成形体が得られなくなり、一方これ以上の共重合割合のものは、耐薬品性が限定的となる。

## 【手続補正3】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0020

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0020】

また、この共存させる水は、NaOH、KOH、NaHCO<sub>3</sub>、KNaCO<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、アンモニア水等を溶解させたアルカリ水溶液、好ましくはアルカリ金属塩を溶解させたアルカリ水溶液として用いられることが好ましい。このアルカリ水溶液を添加した反応系は、反応条件、組成比等によっては重合反応の進行と共に酸性へと変化し、重合反応が進行し難い場合も生ずるが、このような場合には重合反応の途中で再度アルカリ水溶液を追加してもよい。このようにして、重合反応系はpH5~12の範囲内に保たれることが好ましい。

## 【手続補正4】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0033

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0033】

## 実施例1

容量100Lの攪拌機付きSUS316製オートクレーブを真空脱気し、

|   |        |
|---|--------|
| パーフルオロ(2-n-ブチルテトラヒドロフラン)                              | 75.0Kg |
| イオン交換水  | 11.3Kg |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O | 2.0Kg  |
| メタクリル酸  | 0.1Kg  |

を仕込んだ後、オートクレーブ内の脱気および窒素置換を行い、初期仕込みとして、

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| テトラフルオロエチレン[TFE]         | 11.0Kg |
| パーフルオロ(エチルビニルエーテル)[FEVE] | 17.3Kg |
| フッ化ビニリデン[VdF]            | 2.0Kg  |

をそれぞれ仕込み、30℃に加温すると、オートクレーブの内圧は0.76MPa・Gとなった。次いで、重合開始剤としてイソブチリルパーオキサイドのCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CHCl<sub>2</sub>/CClF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CHClF(重量比1:1)混合溶媒溶液を定量ポンプによってオートクレーブ内に導入して重合反応を開始させ、内圧が0.33MPa・Gになる迄重合反応を継続した。

---

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 勝美  
茨城県北茨城市磯原町上相田 831-2 ユニマテック株式会社内

(72)発明者 榎田 貴司  
茨城県北茨城市磯原町上相田 831-2 ユニマテック株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AK17A AK25B AK46B AK51B AL01A AL09B AT00B BA01 BA02 GB16  
JB16B YY00A  
4J100 AC22P AC23P AC24P AC26P AC27P AE09P AJ02Q AJ03Q BB07Q BB18P  
CA04 CA05 DA09 DA24 DA48 DA62 DA63 JA28 JA43