

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3888232号
(P3888232)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月8日(2006.12.8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 214/26 (2006.01)

C O 8 F 214/26

C O 8 F 216/14 (2006.01)

C O 8 F 216/14

C O 8 J 5/00 (2006.01)

C O 8 J 5/00 C E W

C O 8 J 5/18 (2006.01)

C O 8 J 5/18

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-163741 (P2002-163741)
 (22) 出願日 平成14年6月5日(2002.6.5)
 (65) 公開番号 特開2003-246823 (P2003-246823A)
 (43) 公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)
 審査請求日 平成17年3月7日(2005.3.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-383974 (P2001-383974)
 (32) 優先日 平成13年12月18日(2001.12.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 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 栗原 智
 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2
 日本メクトロン株式会社内
 (72) 発明者 藤原 大輔
 茨城県北茨城市磯原町上相田831-2
 日本メクトロン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素三元共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレン20～98重量%、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)1～40重量%およびパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)1～40重量%よりなる共重合組成を有し、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)に対するパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合比が重量比で1.0以上であって、比溶解粘度(372)が $0.1 \times 10^3 \sim 110 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である含フッ素三元共重合体。

【請求項2】

ガラス転移温度が20 以上である請求項1記載の含フッ素三元共重合体。

【請求項3】

溶液けん濁重合法によって得られた請求項1記載の含フッ素三元共重合体。

【請求項4】

厚さ100 μm のフィルムとして測定した場合、250nmにおける光透過率が50%以上であり、650nmにおける光透過率が85%以上である光透過性を示す請求項1記載の含フッ素三元共重合体から成形された成形体。

【請求項5】

150 における引張破断強度が1MPa以上である請求項1記載の含フッ素三元共重合体から成形された成形体。

【請求項6】

請求項1記載の含フッ素三元共重合体から成形されたフィルム、シートまたはチューブ

。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素三元共重合体に関する。更に詳しくは、透明性および常温と高温熱時強度にすぐれた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)系三元共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

種々の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)共重合体が従来から知られており、特にテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体やテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体が一般的に使用されている。

10

【0003】

テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体にあつては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)のテトラフルオロエチレンに対する共重合性は良いものの、共重合体側鎖メトキシ基同士の分子間相互作用が小さいため、十分な機械的強度の成形体を得ることが困難である。つまり、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体と比較した場合、同一のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)含有量でかつ同一の比溶融粘度の下では、機械的強度の点で劣っている。

20

【0004】

一方、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体にあつては、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)のテトラフルオロエチレンに対する共重合性が低く、共重合率を上げることが困難なため、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)含有量が3重量%程度の共重合体が一時的である。そのため、この共重合体は化学的安定性の点ではすぐれているが、結晶性のため透明性は高くない。

【0005】

また、例えばパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の含有量を16重量%程度に上げることができても、このビニルエーテルのテトラフルオロエチレンに対する共重合性が低いため組成が不均一となり、分子量も上がらないため十分な機械的強度や透明性にすぐれた成形体を得ることは困難である。

30

【0006】

さらに、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(エチルビニルエーテル)共重合体については、それが透明性および耐屈曲疲労性の点ですぐれていることが知られている。

【0007】

特公昭48-20788号公報記載のこの共重合体にあつては、その実施例に記載される如く、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)の共重合量が3重量%以下では、十分な機械的強度の共重合体を得られない。このことは、これの共重合量が低い場合には、共重合体側鎖のエトキシ基同士の分子間相互作用が小さいため、十分な機械的強度が得られないことを示している。

40

【0008】

また、特開平7-126329号公報の実施例に示される如く、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)の共重合量が7重量%でかつ比溶融粘度が高い場合にあつても、耐屈曲疲労性の点ではすぐれていても機械的強度は高いものではなく、このこともパーフルオロ(エチルビニルエーテル)の共重合量が低い領域においては、側鎖エトキシ基の共重合体主鎖間に対する関与が小さいため、十分な機械的強度が得られないことを示している。

【0009】

WO 97-07147号公報記載のテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(エチルビニルエーテル)共重合体にあつては、共重合量17重量%の共重合体に記載されているが、これ以上の共重合量では軟化を生じ、十分な機械的強度の共重合体を得られないようになる。また、こ

50

ここでは前記特公昭48-20788号公報の場合と同様に、乳化重合法によって共重合体を得るため、残留乳化剤および過硫酸アンモニウムに由来する不安定末端基の存在による着色の影響により、成形体は着色を生じ、透明性を著しく低下させる。

【0010】

さらに、特表2001-500906号公報には、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)の共重合量を38重量%以上と増加させることにより、透明性を改善することが図られているが、機械的強度的には十分なものとはいえない。また、ここでも、乳化重合法によって共重合体を得ているため、上記の如き欠点を避けることができない。この公表公報にはまた、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(エチルビニルエーテル)-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)三元共重合体についても記載されているが、この場合にも共重合体側鎖のメトキシ基の分子間相互作用が小さいため、第3モノマーであるパーフルオロ(メチルビニルエーテル)を18重量%共重合しても機械的強度向上への寄与はみられず、むしろかえって悪化している。

10

【0011】

このように、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)またはパーフルオロ(メチルビニルエーテル)との共重合体においては、透明性と機械的強度を両立させることは困難であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)との共重合体であって、透明性および常温と高温熱時強度にすぐれたものを提供することにある。

20

【0013】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、テトラフルオロエチレン20～98重量%、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)1～40重量%およびパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)1～40重量%よりなる共重合組成を有し、比溶解粘度(372℃)が $0.1 \times 10^3 \sim 110 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である含フッ素三元共重合体によって達成される。この含フッ素三元共重合体は、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)に対するパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合比が重量比で1.0以上である。

30

【0014】

【発明の実施の形態】

含フッ素三元共重合体は、テトラフルオロエチレンが20～98重量%、好ましくは45～98重量%、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)が1～40重量%、好ましくは1～25重量%、そしてパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)が1～40重量%、好ましくは1～30重量%の共重合組成を有する。

【0015】

パーフルオロ(エチルビニルエーテル)の共重合量がこれ以下では、光透過率の低下をもたらす、一方これ以上の割合で用いられると、共重合体が軟化し、機械的強度が低下するようになる。また、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合量がこれ以下では、機械的強度および光透過率の低下をもたらす、一方これ以上の割合で用いられると、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)はテトラフルオロエチレンに対するラジカル反応性が低く、共重合性が悪いいため、三元共重合体自体の分子量低下をもたらす、機械的強度を低下させる。

40

【0016】

また、この含フッ素三元共重合体において、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)に対するパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合比は重量比で1.0以上、好ましくは1.0～3.0程度とすることにより、引張破断強度や光透過性の点でよりすぐれた成形体を得ることができる。この共重合比が低い場合には、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(エチルビニルエーテル)二元共重合体に近い性質となり、引張破断強度などの機械

50

的性質の改善効果が小さくなる。

【0017】

成形性に関しても、三元共重合体中のパーフルオロ（エチルビニルエーテル）に対するパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の共重合比が重量比で1.0以上であることが好ましく、フィルムやチューブの成形においてしばしば問題となる樹脂垂れの抑制に効果がみられる。すなわち、熔融樹脂がノズルから吐出される際、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）量が多い程、側鎖パーフルオロプロボキシ基同士の絡み合いにより熔融状態の樹脂が変形し難く、結果としてフィルムやチューブの厚みの均一化に大きく貢献する。

【0018】

また、せん断速度を上げることにより発生するメルトフラクチャー領域（限界せん断速度領域）においても、三元共重合体中の前記共重合比を重量比で1.0以上とすることは好ましいことである。メルトフラクチャー領域では、通常テトラフルオロエチレン-パーフルオロ（エチルビニルエーテル）二元共重合体や前記共重合比が重量比で1.0未満のテトラフルオロエチレン-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）三元共重合体にあっては、ノズル付近での樹脂流量が不安定となる。このような現象は、大きなせん断応力の下で共重合体側鎖間がほぐれることに起因していると考えられる。

【0019】

しかるに、本発明に係る含フッ素三元共重合体で前記共重合比が重量比で1.0以上の場合、側鎖プロボキシ基同士の絡み合いにより分子間のスリップが抑制されるため、樹脂破壊が少なく、一定流量が熔融樹脂の供給を可能とし、比較的せん断速度の高い射出成形によるシート等の成形時の表面剥離やフローマークの低減に貢献する。

【0020】

前記の如き共重合組成を有する含フッ素三元共重合体はまた、比熔融粘度(372)が $1.0 \times 10^3 \sim 110 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが必要であり、これ以下の比熔融粘度のものでは十分な機械的強度を得ることができず、一方これ以上の比熔融粘度のものは成形性が著しく低下する。また、ガラス転移温度は20 以上であることが望ましく、これ以下では室温での機械的強度が低下する。

【0021】

テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の共重合反応は、溶液重合法、溶液けん濁重合法などによっても行われるが、水を媒体とする溶液けん濁重合法が重合率、重合熱の除熱、成形体の着色抑制などの点からみて好ましい。溶液けん濁重合法では、テトラフルオロエチレンに対して共重合性の低いパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の共重合率を有効に高めることができ、このビニルエーテル共重合量の多い三元共重合体を経済的に製造することを可能とする。このような事実は、後記実施例3と比較例7におけるパーフルオロ（ビニルエーテル）の仕込み量と生成共重合体中の共重合量からみて明らかである。

【0022】

さらに、溶液けん濁重合法は、溶液重合法に比べ、フィルム成形などの薄物成形でしばしば問題となるフィッシュアイ制御の面でも有利である。フィッシュアイ生成の原因は、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）との不均一重合によるポリテトラフルオロエチレンの生成と考えられている。フィッシュアイの抑制には、攪拌回転数の増加である程度は可能であるが、溶液重合法ではフィッシュアイの生成を抑制することは困難である。それは、共重合反応器内における気相の大部分はテトラフルオロエチレンであり、溶液重合の場合には共重合反応の場となる溶媒と気相とは直接接していて、随時重合開始剤と反応しテトラフルオロエチレンラジカルが生じており、また溶媒量は反応容器の40～90%を占めており、共重合反応の進行に伴って重合液は増粘し、攪拌効率はさらに悪化することで、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）ラジカルとの接触頻度を低下させ、ポリテトラフルオロエチレンの生成、つまりフィッシュアイが容易に生成し易くするのである。

10

20

30

40

50

【0023】

これに対して、溶液けん濁重合法は、共重合反応の場となる溶媒は大部分が水で覆われ、気相テトラフルオロエチレン界面は溶液重合法に比べて小さく、また溶媒量も溶液重合法の1/3以下であり、攪拌効率は溶液重合法よりも良いため、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)およびパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)ラジカルとの接触頻度が大きくなり、フィッシュアイの生成を容易に抑制することができるのである。

【0024】

一方、乳化重合法では、残留乳化剤および過硫酸アンモニウム由来の不安定末端基の影響により、成形体には着色を生じて透明性が著しく低下する。

【0025】

この溶液けん濁重合法において、水との混合系で用いられる水不溶性乃至水難溶性の溶媒としてはハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン等が挙げられるが、地球環境汚染防止の観点からは、オゾン破壊係数の小さいハイドロフルオロカーボンまたはパーフルオロカーボンを用いることが好ましい。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、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の仕込み量などに応じて任意に変更可能である。

【0026】

重合開始剤としては、ジアシルパーオキサイド系のものが好んで用いられる。連鎖移動剤としては、アルコール類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、ケトン類等が用いられるが、好ましくはメタノールが用いられる。

【0027】

重合反応は、約15～80 の温度条件下および約0.3～1.0MPaの圧力条件下で行なうことが好ましい。このような圧力条件を維持するために、これら3成分モノマー混合物からなる初期仕込みに加えて、同様の3成分モノマー混合物からなる追加供給成分を連続的または断続的に分添することが好ましい。反応終了後は、耐圧反応容器から未反応ガスをパージして反応混合物を抜き出し、洗浄、乾燥することにより、所定の含フッ素三元共重合体を取得する。

【0028】

【発明の効果】

本発明に係る含フッ素三元共重合体は、100 μ mの厚さに成形されたフィルムとして測定した場合、250nmにおける光透過率が50%以上、650nmにおける光透過率が85%以上と可視光および紫外光での透明性にすぐれており、また150 における引張破断強度が1MPa以上と常温および高温熱時の強度にもすぐれた成形品を与えるので、フィルム、シート、チューブ等の成形材料あるいは反射防止膜材料、光ファイバー等の成形材料などとして好適に使用することができる。

【0029】

また、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)に対するパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)の共重合比を重量比で1.0以上とすることにより、側鎖パーフルオロプロポキシ基がテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(エチルビニルエーテル)共重合体主鎖間の相互作用を増大させて室温および高温での機械的強度の増大をもたらし、また透明性に関して側鎖パーフルオロプロポキシ基がテトラフルオロエチレン-パーフルオロ(エチルビニルエーテル)共重合体の主鎖に関与して結晶性を低下させ、本来この共重合体がある光透過性に加えて、予想以上の光透過性を示す成形体を得ることを可能としている。

【0030】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0031】

実施例1

脱気した容量3Lの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブ中に、

脱塩脱酸素水

1200g

10

20

30

40

50

パーフルオロ-n-ヘプタン	690g
パーフルオロ(エチルビニルエーテル)[FEVE]	22g
パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)[FPVE]	26g
メタノール	0.1g

をそれぞれ仕込み、30 迄昇温させた後、圧力が0.85MPaになる迄、160gのテトラフルオロエチレン[TFE]を仕込んだ。この初期仕込み組成は、TFE/FEVE/FPVE=77/10/13(重量%)である。

【0032】

次いで、濃度25重量%のイソブチリルパーオキシドのフッ素系炭化水素(CClF₂CF₂CHClF)溶液4.0gを添加して重合反応を開始させた。反応の進行と共に圧力が低下するので、TFEを追加供給し、重合圧力を維持した。その際、TFEの全仕込み量に応じてFEVEおよびFPVEを追加供給し、追加供給仕込み組成比がTFE/FEVE/FPVE=77/10/13(重量%)となるように調整した。

10

【0033】

TFE300g、FEVE40g、FPVE50gの供給量になった時点でTFEの供給を停止してエージングを行ない、圧力が0.5MPaになった時点で未反応ガスをパージして、オートクレーブから重合物を取り出し、この重合物を減圧乾燥、水洗、乾燥して含フッ素三元共重合体を231g得た。

【0034】

実施例 2

実施例 1 において、初期仕込み量をTFE160g、FEVE130g、FPVE150gに変更し、初期および追加供給仕込み組成比をいずれもTFE/FEVE/FPVE=36/30/34(重量%)とし、TFE300g、FEVE250g、FPVE280gの供給量になった時点でTFEの供給を停止し、含フッ素三元共重合体250gを得た。

20

【0035】

実施例 3

実施例 1 において、初期仕込み量をTFE220g、FEVE330g、FPVE370gに変更し、初期および追加供給仕込み組成比をいずれもTFE/FEVE/FPVE=24/36/40(重量%)とし、TFE300g、FEVE450g、FPVE500gの供給量になった時点でTFEの供給を停止し、含フッ素三元共重合体186gを得た。

【0036】

30

実施例 4

実施例 1 において、初期仕込み量をTFE260g、FEVE495g、FPVE720gに変更し、初期および追加供給仕込み組成比をいずれもTFE/FEVE/FPVE=18/33/49(重量%)とし、TFE300g、FEVE550g、FPVE800gの供給量になった時点でTFEの供給を停止し、含フッ素三元共重合体161gを得た。なお、脱塩脱酸素水量は1000gに変更して用いられた。

【0037】

実施例 5

脱気した容量3Lの攪拌機付きステンレス鋼板オートクレーブ中に、

脱塩脱酸素水	400g
パーフルオロ-n-ヘプタン	690g
FEVE	870g
FPVE	1400g
メタノール	0.1g

40

をそれぞれ仕込み、30 迄昇温させた後、圧力が0.85Mpaになる迄、300gのTFEを仕込んだ。この仕込み組成は、TFE/FEVE/FPVE = 12/34/54 (重量%) である。

【0038】

次いで、濃度25重量%のイソブチリルパーオキシドのフッ素系炭化水素(CClF₂CF₂CHClF)溶液4.0gを添加して重合反応を開始させた。オートクレーブ内の圧力が0.5Mpaになった時点で、未反応ガスをパージして重合物を取り出し、この重合物を減圧乾燥、水洗、乾燥して含フッ素三元共重合体を120g得た。

50

【 0 0 3 9 】

比較例 1

実施例 1 において、FPVEを用いずにFEVE量を50gに変更して共重合反応を行ない、含フッ素二元共重合体239gを得た。

【 0 0 4 0 】

比較例 2

実施例 2 において、FPVEを用いずにFEVE量を300gに変更して共重合反応を行ない、含フッ素二元共重合体276gを得た。

【 0 0 4 1 】

比較例 3

実施例 3 において、FPVEを用いずにFEVE量を650gに変更して共重合反応を行ない、含フッ素二元共重合体279gを得た。

【 0 0 4 2 】

比較例 4

実施例 4 において、FPVEを用いずにFEVE量を1600gに変更して共重合反応を行ない、含フッ素二元共重合体240gを得た。

【 0 0 4 3 】

比較例 5

実施例 1 において、初期仕込み量をTFE250g、FEVE1750g、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)[FMVE]375gに変更し、初期および追加供給仕込み組成比をいずれもTFE/FEVE/FMVE=10/74/16(重量%)とし、TFE300g、FEVE2100g、FMVE450gの供給量になった時点でTFEの供給を停止し、含フッ素三元共重合体176gを得た。なお、パーフルオロ-n-ヘプタン量は400gに変更して用いられた。

【 0 0 4 4 】

比較例 6

脱気した容量3Lの攪拌機付きステンレス鋼製オートクレーブ中に、

脱塩脱酸素水	1200g
パーフルオロオクタン酸アンモニウム	15g
FEVE	8g
メタノール	0.3g

をそれぞれ仕込み、50℃迄昇温させた後、圧力が0.85MPaになる迄、50gのTFEを仕込んだ。この初期仕込み組成は、TFE/FEVE=86/14(重量%)である。

【 0 0 4 5 】

次いで、過硫酸アンモニウム0.5gを添加して重合反応を開始させた。反応の進行と共に圧力が低下するので、TFEを追加供給し、重合圧力を維持した。その際、TFEの全仕込み量に応じてFEVEを追加供給し、追加供給仕込み組成比がTFE/FEVE=86/14(重量%)となるように調整した。

【 0 0 4 6 】

TFE300g、FEVE50gの供給量になった時点でTFEの供給を停止してエージングを行ない、圧力が0.5MPaになった時点で未反応ガスをパージして、オートクレーブから重合液を取出し、この重合液を凝析させ、水洗、乾燥して二元共重合体を295g得た。

【 0 0 4 7 】

比較例 7

実施例 3 において、FEVEを用いずにFPVE量を650gに変更して共重合反応を行ない、含フッ素二元共重合体175gを得た。

【 0 0 4 8 】

比較例 8

実施例 1 において、初期仕込み量をTFE180g、FEVE222g、FPVE108gに変更し、初期および追加供給仕込み組成比をいずれもTFE/FEVE/FPVE=35/44/21(重量%)とし、TFE300g、FEVE370g、FPVE180gの供給量になった時点でTFEの供給を停止し、含フッ素三元共重合体283g

10

20

30

40

50

を得た。

【 0 0 4 9 】

以上の各実施例および比較例で得られた含フッ素三元共重合体について、次の各項目の測定を行った。

共重合体組成(重量%)：

TFE/FEVE/FPVE三元共重合体におけるFEVEとFPVE含有量測定は赤外線吸収スペクトルの分析結果から、下記式で算出した

$$\text{FEVE} = (\text{9.17} \mu \text{における正味吸収量} / \text{4.25} \mu \text{における正味吸収量}) \times 1.68 + 1.53$$

$$\text{FPVE} = (\text{10.10} \mu \text{における正味吸収量} / \text{4.25} \mu \text{における正味吸収量}) \times 0.98$$

TFE/FEVE二元共重合体におけるFEVE含有量測定は、赤外線吸収スペクトルの分析結果から、下記式で算出した

$$\text{FEVE} = (\text{9.17} \mu \text{における正味吸収量} / \text{4.25} \mu \text{における正味吸収量}) \times 1.28 + 0.75$$

TFE/FEVE/FMVE三元共重合体におけるTFE、FEVEおよびFMVE含有量測定は、三元共重合体をヘキサフルオロベンゼンに溶解した溶液を用い、 ^{19}F -NMRチャート積分値(TFEは主鎖 CF_2 の積分値、FEVEはそれ由来の CF_3 の積分値、FMVEはそれ由来 CF_3 の積分値)からモル%を算出し、それを重量%に変換して求めた

比溶融粘度：

東洋精機製作所メルトインデクサーを用い、得られた共重合体を内径9.5mmのシリンダーに入れ、372 の温度に5分間保った後、5Kgの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速度(g/分)で53150を割った値を比溶融粘度とした

引張破断強度：

ASTM-D-1708に準拠、引張速度200mm/分における20 および150 の破断時の強度を求めた

光透過率：

日本分光製紫外可視分光光度計を用い、厚さ100 μm のフィルムについて、波長250nmまたは650nmで測定した

ガラス転移温度：

セイコー電子製粘弾性測定装置を用いてtan を求め、その最大ピークをガラス転移温度とした

【 0 0 5 0 】

得られた結果は、次の表1(各実施例)および表2(各比較例)に示される。

表 1

測定項目	実施例				
	1	2	3	4	5
共重合体組成					
FEVE (重量%)	2	7	13	17	25
FPVE (重量%)	3	9	15	23	29
比溶融粘度					
372 ($\times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)	11	9	2.2	1.3	1.4
引張破断強度					
20 (MPa)	29	34	33	22	19
150 (MPa)	16	18	6	4	2
光透過率					
250nm (%)	62	89	95	95	96
650nm (%)	92	94	96	97	97
ガラス転移温度					
tan 最大ピーク ()	102	60	43	23	21

表 2

比較例

10

20

30

40

50

測定項目		1	2	3	4	5	6	7	8
共重合体組成									
FEVE	(重量%)	5	16	26	41	40	16	0	<u>18</u>
FPVE	(重量%)	0	0	0	0	0	0	16	<u>8</u>
FMVE	(重量%)	0	0	0	0	15	0	0	<u>0</u>
比溶融粘度									
372	($\times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)	11	11	2.3	1.3	1.0	11	0.5	<u>2.1</u>
引張破断強度									
20	(MPa)	24	28	27	15	13	26	23	<u>32</u>
150	(MPa)	13	14	3	1	0.4	13	10	<u>5</u>
光透過率									
250nm	(%)	47	85	87	92	95	22	66	<u>94</u>
650nm	(%)	90	92	93	94	97	76	89	<u>96</u>
ガラス転移温度									
tan 最大ピーク	()	101	58	36	18	16	59	55	<u>41</u>

以上の結果から、TFE-FEVE二元共重合体においては、FEVEの共重合量が16重量%で最高の引張破断強度を示し、16重量%をこえると引張破断強度が低下してくるが(比較例2~4)、これにさらにFPVEを共重合させることにより、引張破断強度の向上が図られ(比較例8)、その上TFE-FEVE-FPVE三元共重合体とすることにより、引張破断強度の向上と透明性の向上とが両立できることが分かる。

【0051】

さらに、実施例3、比較例8で得られた含フッ素三元共重合体および比較例3で得られた含フッ素二元共重合体について、次の条件下でフィルム、チューブおよび射出シートの成形を行った。

(フィルム成形条件)	成形温度	260
	ダイス間隔	0.5mm
	ダイス幅	120mm
	取引速度	0.2m / 分
(チューブ成形条件)	成形温度	260
	ダイス間隔	18mm(内径)、26mm(外径)
	サイジング間隔	6mm
	巻取速度	0.3m / 分(10g / 分)
(射出シート成形条件)	成形温度	260
	金型温度	60
	射出圧力	5MPa
	射出時間	20秒間
	冷却時間	30秒間
	型寸法	120×30×2mm

【0052】

成形体の性状は、次の表3に示される。この実施例3の結果から、含フッ素三元共重合体中のFPVE量を増加させることで、成形時の寸法安定性および成形性の向上が図られることが分かる。

表3

成形体の性状		実施例3	比較例8	比較例3
〔フィルム〕				
フィルム幅	(mm)	118	106	95
フィルム厚				
最大	(mm)	0.45	0.43	0.40
最小	(mm)	0.43	0.38	0.25
〔チューブ〕				

10

20

30

40

50

チューブ外径				
最大	(mm)	5.9	5.9	5.8
最小	(mm)	5.9	5.7	5.5
チューブ厚				
最大	(mm)	1.0	0.8	0.8
最小	(mm)	1.0	0.5	0.4
〔射出シート〕				
シートの状態		A	B	C
〔総合評価〕				
				×
注) シートの状態				
A : 表面剥離やフローマークなし				
B : ゲート部分～約10mmの間に表面剥離、フローマークあり				
C : ゲート部分～約30mmの間に表面剥離、フローマークがあり、成形体に樹脂破壊が原因の曇りがみられた				

フロントページの続き

(72)発明者 榎田 貴司

茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 日本メクトロン株式会社内

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 0 0 9 0 6 (J P , A)

特開昭 6 3 - 1 5 0 3 0 8 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 2 6 3 2 9 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 2 1 4 0 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F14/26

C08F214/26

C08F16/14

C08F216/14