

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5391550号

(P5391550)

(45) 発行日 平成26年1月15日 (2014. 1. 15)

(24) 登録日 平成25年10月25日 (2013. 10. 25)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 14/18 (2006.01) CO8F 14/18
CO8F 2/24 (2006.01) CO8F 2/24 Z
BO1F 17/42 (2006.01) BO1F 17/42

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-540985 (P2007-540985)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成18年10月17日 (2006. 10. 17)		旭硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/320654		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02007/046377	(74) 代理人	100095599
(87) 国際公開日	平成19年4月26日 (2007. 4. 26)		弁理士 折口 信五
審査請求日	平成21年8月5日 (2009. 8. 5)	(72) 発明者	船木 篤
(31) 優先権主張番号	特願2005-305659 (P2005-305659)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(32) 優先日	平成17年10月20日 (2005. 10. 20)		旭硝子株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	神谷 浩樹
前置審査			東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
			旭硝子株式会社内
		審査官	阪野 誠司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融成形可能なフッ素樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$

で表される含フッ素乳化剤を含有させた水性媒体中で、含フッ素モノマー又は含フッ素モノマーとオレフィンとを乳化重合して溶融成形可能なフッ素樹脂を製造する方法であって、該含フッ素乳化剤の含有量が水性媒体に対して0.5～3質量%であり、該含フッ素モノマーが、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、 $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$ (式中、 R_f は、エーテル性の酸素原子を含んでもよい炭素数1～16のパーフルオロアルキル基である。)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、及びクロロトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、該溶融成形可能なフッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレンのモル比が95/5～90/10の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(プロピルビニルエーテル)のモル比が99.7/0.3～97/3の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、テトラフルオロエチレン/エチレンのモル比が65/35～50/50のテトラフルオロエチレン/エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン/エチレンのモル比が65/35～50/50のクロロトリフルオロエチレン/エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデンのモル比が35～75/5～15/20～50のテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/エチ

10

20

レンのモル比が $3.5 \sim 6.5 / 5 \sim 1.5 / 3.0 \sim 5.0$ のテトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）のモル比が $8.8 \sim 9.4 / 8 / 5 \sim 1.0 / 0.2 \sim 2$ のテトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる溶融成形可能なフッ素樹脂であることを特徴とする溶融成形可能なフッ素樹脂の製造方法。

【請求項 2】

前記溶融成形可能なフッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の含フッ素モノマーとエチレンとの共重合体である請求項 1 に記載の溶融成形可能なフッ素樹脂の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の含フッ素乳化剤を用いた溶融成形可能なフッ素樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

乳化重合による溶融成形可能なフッ素樹脂の製造には、乳化剤としてパーフルオロオクタン酸アンモニウム（以下、APFO という。）が広く用いられている。

20

しかし、APFO は、生物蓄積性が指摘され、APFO の排出には環境面での懸念が表明されており、APFO の代替する乳化剤が求められている。

そこで、APFO 以外の各種の乳化剤を用いて水性媒体中で、含フッ素モノマー単独または含フッ素モノマーとその他のモノマーを共重合させて、溶融成形可能なフッ素樹脂を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献 1 および 2 を参照）。

特許文献 1 の乳化重合方法では、得られるフッ素樹脂の分子量の低下、フッ素樹脂の着色等、溶融成形可能なフッ素樹脂の製造への適用性が必ずしも充分に高くなかった。

特許文献 2 の実施例には、極微量のヘキサフルオロプロピレンで変性したポリテトラフルオロエチレンの製造に、重合用乳化剤として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ の使用が開示されているが、溶融成形性フッ素樹脂への適用については記載がない。

30

特許文献 3 の実施例には、重合用乳化剤として $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ が開示されているが、該乳化剤は生物蓄積性が APFO よりも高いことがわかった。

特許文献 4 の実施例には、重合用乳化剤として $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 等が開示されている。

【特許文献 1】特開 2002 - 308913 号公報

【特許文献 2】特公昭 39 - 24263 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 119204 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 317003 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、APFO 以外の特定の含フッ素乳化剤を用いて、フッ素樹脂の分子量を高くすることができ、フッ素樹脂の着色を防ぐことができる溶融成形可能なフッ素樹脂の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

すなわち、本発明は以下を特徴とする要旨を有する。

(1) 式 (1) $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$

50

で表される含フッ素乳化剤を含有させた水性媒体中で、含フッ素モノマー又は含フッ素モノマーとオレフィンとを乳化重合して溶融成形可能なフッ素樹脂を製造する方法であって、該含フッ素乳化剤の含有量が水性媒体に対して 0.5 ~ 3 質量%であり、該含フッ素モノマーが、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、 $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_f$ （式中、 R_f は、エーテル性の酸素原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 16 のパーフルオロアルキル基である。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、及びクロロトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含み、該溶融成形可能なフッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレンのモル比が 95 / 5 ~ 90 / 10 の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（プロピルビニルエーテル）のモル比が 99.7 / 0.3 ~ 97 / 3 の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、テトラフルオロエチレン / エチレンのモル比が 65 / 35 ~ 50 / 50 のテトラフルオロエチレン / エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン / エチレンのモル比が 65 / 35 ~ 50 / 50 のクロロトリフルオロエチレン / エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / フッ化ビニリデンのモル比が 35 ~ 75 / 5 ~ 15 / 20 ~ 50 のテトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / フッ化ビニリデン共重合体、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / エチレンのモル比が 35 ~ 65 / 5 ~ 15 / 30 ~ 50 のテトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）のモル比が 88 ~ 94.8 / 5 ~ 10 / 0.2 ~ 2 のテトラフルオロエチレン / ヘキサフルオロプロピレン / パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる溶融成形可能なフッ素樹脂であることを特徴とする溶融成形可能なフッ素樹脂の製造方法。

【0006】

（3）前記溶融成形可能なフッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の含フッ素モノマーとエチレンとの共重合体である上記（1）に記載の溶融成形可能なフッ素樹脂の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明の製造方法によれば、環境に悪影響を与える懸念のある APFO を用いることなく、分子量の高い、溶融成形可能なフッ素樹脂が製造できる。また、得られたフッ素樹脂に付着している含フッ素乳化剤を水洗により容易に除去でき、得られたフッ素樹脂を成形品にした場合、着色を防ぐことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明において用いる含フッ素乳化剤は、式（1）で表される含フッ素乳化剤である。



【0010】

式（1）において、末端炭素原子に結合している原子は、フッ素原子であることが重合の安定性の点で好ましい。また、 CF_3CF_2 基と CF_2CF_2 基の間に酸素原子があることが重合の安定性および PTFE 水性分散液の機械的安定性の点で好ましい。

特にカルボキシレート末端基が NH_4 であると、水中への溶解性が良く、金属イオン成分がフッ素樹脂中に不純物として残留することがなく、好ましい。

式（1）の含フッ素乳化剤は、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ （以下、EEA という。）である。

【0011】

式（1）の含フッ素乳化剤は、相当する非含フッ素カルボン酸または部分フッ素化カルボン酸のエステルを用い、液相中でフッ素と反応させる液相フッ素化法、フッ化コバルトを用いるフッ素化法、または電気化学的フッ素化法等の公知のフッ素化法によりフッ素化

10

20

30

40

50

し、得られたフッ素化エステル結合を加水分解し、精製後にアンモニアで中和して得ることができる。

本発明の製造方法においては、上記含フッ素乳化剤を含有させた水性媒体中で、含フッ素モノマーを乳化重合して、溶融成形可能なフッ素樹脂の水性乳化液が得られる。

式(1)の含フッ素乳化剤の水性媒体中の含有量は、水性媒体に対して0.5~3質量%である。

【0012】

水性媒体としては、イオン交換水、純水、超純水等の水が挙げられる。水性媒体には、水溶性の有機溶剤を含んでもよい。有機溶剤としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エチレングリコール類、プロピレングリコール類などが挙げられる。有機溶剤の含有量は、水の100質量部に対して1~50質量部が好ましく、3~20質量部がより好ましい。なお、含フッ素乳化剤の含有量の基準となる水性媒体の量には、重合開始剤などの他の添加剤の含有量は含まない。

【0013】

本発明において使用する含フッ素モノマーは、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、 $CF_2=CFOR_f$ （式中、 R_f は、エーテル性の酸素原子を含んでもよい炭素数1~16のパーフルオロアルキル基である。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、クロロトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。また、含フッ素モノマーには、ポリフルオロアルキルエチレン、パーフルオロ（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）、パーフルオロ（4-アルキル-1,3-ジオキソール）および $CF_2=CFO(CF_2)_nCF=CF_2$ （式中、 n は1または2である。）からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことも好ましい。

【0014】

R_f としては、エーテル性の酸素原子を含んでもよい炭素数1~10のパーフルオロアルキル基が好ましく、炭素数1~8のパーフルオロアルキル基がより好ましい。パーフルオロアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。その具体例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 $(CF_3)_2CFCF_2CF_2$ 、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2$ 、 $CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2$ 等が挙げられる。

【0015】

本発明の製造方法において、前記含フッ素モノマーに加えて、さらにエチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィンと共重合することも好ましい。該オレフィンとしては、好ましくはエチレンである。該オレフィンは、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種と共重合することが好ましく、テトラフルオロエチレンおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種と共重合することがより好ましい。

全モノマーの使用量は、水性媒体の量に対して、1~100質量%が好ましく、10~80質量%がより好ましい。

【0016】

乳化重合で使用される重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を用いることができ、特に水溶性重合開始剤が好ましい。水溶性重合開始剤の具体例としては、過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸類、過酸化水素およびこれらと亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムなどの還元剤との組み合わせからなるレドックス重合開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩（例えば、硫酸第一鉄塩など）、硫酸銀などを共存させた系の無機系重合開始剤、またはジコハク酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩などの有機系重合開始剤等を例示することができる。

重合開始剤は、乳化重合の最初から添加してもよいし、乳化重合の途中から添加してもよい。重合開始剤の添加量は、重合に用いるモノマーの全質量に対して、0.0001~3質量%が好ましく、0.001~1質量%が特に好ましい。

【0017】

レドックス重合開始剤を用いる場合は水性媒体中のpHをレドックス反応性を損なわない範囲に調整するため、pH緩衝剤を用いることが望ましい。pH緩衝剤としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩類を用いることができ、リン酸水素二ナトリウム2水和物、リン酸水素二ナトリウム12水和物が好ましい。

また、レドックス重合開始剤を用いる場合の、レドックス反応する金属イオンとしては複数のイオン価をもつ各種の金属を用いることができる。具体例としては、鉄、銅、マンガ、クロムなどの遷移金属が好ましく、特に鉄が好ましい。

【0018】

10

さらに、レドックス反応する金属を水性媒体中に安定に存在させるために、金属キレート剤を用いることが好ましい。金属キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸類が好ましく、水溶性の観点からエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム2水和物がより好ましい。

レドックス重合開始剤を用いる場合のレドックス反応試薬としては、還元性化合物を用いることが好ましい。還元性化合物としては、各種硫酸性硫黄含有化合物を用いることができ、特にロンガリット（化学式： $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）が好ましい。

還元性化合物は、重合中に適宜連続的に添加することが好ましく、添加の際に重合媒体のpHを乱さないために重合媒体と同じpHに調整しておくことが好ましい。

【0019】

20

含フッ素モノマーの重合において、分子量を制御する連鎖移動剤を使用できる。

連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロハイドロカーボン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボン等が挙げられる。

連鎖移動剤の添加量は、重合に用いるモノマーの全質量に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましい。

【0020】

本発明における乳化重合条件は、使用するモノマーの種類、共重合比率、重合開始剤の分解温度などによって適宜選択される。

30

乳化重合の重合温度は、0～100が好ましく、10～80がより好ましい。重合圧力は0.01～20MPaGが好ましく、0.3～10MPaGがより好ましく、0.3～5MPaGが最も好ましい。

また、乳化重合には、回分式、半回分式、連続式等の形式が用いられるが、モノマーを連続的に添加する半回分式が、得られるフッ素樹脂の組成が均一であることから、好ましい。得られる水性乳化液中のフッ素樹脂の濃度は、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。

【0021】

本発明の製造方法により得られるフッ素樹脂の水性乳化液に、凝集剤を添加して、フッ素樹脂を凝集させることができる。また、フッ素樹脂水性乳化液を凍結させて凝集させることもできる。

40

凝集剤としては、APFO等の乳化剤を用いたフッ素樹脂の水性乳化液の凝集に通常使用されているものが、いずれも使用できる。例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムなどの水溶性塩、硝酸、塩酸、硫酸などの酸類、アルコール、アセトンなどの水溶性有機液体類などが挙げられる。凝集剤の添加量は、フッ素樹脂水性乳化液の100質量部に対して、0.001～20質量部が好ましく、0.01～10質量部が特に好ましい。凝集に用いる水性乳化液中のフッ素樹脂の濃度は、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。

【0022】

凝集された含フッ素樹脂は、口別され、洗浄水で洗浄することが好ましい。洗浄水とし

50

ては、イオン交換水、純水、超純水などが挙げられる。洗浄水の量は、フッ素樹脂の質量の1～10倍量が好ましい。このように少量であっても、フッ素樹脂に付着している、上記式(1)で表される含フッ素乳化剤は、1回の洗浄で十分に低減できる。洗浄回数は、少ないほど作業性の観点からは好ましく、5回以下が好ましく、1～3回がより好ましい。洗浄温度は、通常10～40が好ましい。

【0023】

本発明の製造方法により得られるフッ素樹脂水性乳化液を凝集させた後の廃液中に含まれる、上記式(1)で表される含フッ素乳化剤は、公知の方法で回収し、再利用できる。回収法としては、強塩基性アニオン交換樹脂または弱塩基性アニオン交換樹脂に吸着させる方法、合成吸着剤に吸着させる方法、活性炭に吸着させる方法、層状複水酸化物に内包させる方法、排水を濃縮する方法等が挙げられる。また、上記の方法により回収した含フッ素乳化剤は公知の方法で再生することができる。

10

【0024】

溶融成形可能なフッ素樹脂の具体例としては、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(以下、FEPともいう。)、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(以下、PFAともいう。)、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体(以下、ETFEともいう。)、ポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFともいう。)、クロロトリフルオロエチレン/エチレン共重合体(以下、ECTFEともいう。)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデン共重合体(以下、THVともいう。)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/エチレン共重合体(以下、EFEPともいう。)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(以下、EPAともいう。)、ポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFともいう。)、クロロトリフルオロエチレン/エチレン共重合体(以下、ECTFEともいう。)が挙げられる。

20

【0025】

FEPの組成は、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレンのモル比が97/3～80/20であり、さらに好ましくは95/5～90/10である。PFAの組成は、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)のモル比が99.9/0.1～95/5であり、さらに好ましくは99.7/0.3～97/3である。ETFEの組成は、テトラフルオロエチレン/エチレンのモル比が70/30～40/60であり、さらに好ましくは65/35～50/50である。THVの組成は、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/フッ化ビニリデンのモル比が25～85/5～15/10～60であり、さらに好ましくは35～75/5～15/20～50である。

30

【0026】

EFEPの組成は、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/エチレンのモル比が20～75/5～20/20～60であり、さらに好ましくは35～65/5～15/30～50である。EPAの組成は、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)のモル比が82～96.9/3～15/0.1～3であり、さらに好ましくは88～94.8/5～10/0.2～2である。ECTFEの組成は、クロロトリフルオロエチレン/エチレンのモル比が70/30～40/60であり、さらに好ましくは65/35～50/50である。

40

【0027】

溶融成形可能なフッ素樹脂の分子量の目安として、MFR(メルトフローレート)が一般に用いられている。MFRが小さい程、分子量が大きいことを表わす。MFRの測定温度は融点以上、分解点以下の温度で測定可能であるが、フッ素樹脂の種類により一定の温度が通常用いられる。例えば、PFA、FEP、EPAでは372、ETFE、ECT

50

F Eでは297、T H Vでは265、E F E Pでは230、P V D Fでは235が通常用いられる。M F Rの好ましい範囲は0.1~100 g / 分で、さらに好ましくは0.5~50 g / 分、最も好ましくは1~30 g / 分である。

溶融成形可能なフッ素樹脂の室温での引張強度は、10 MP a以上、好ましくは15 MP a以上、最も好ましくは20 MP a以上であり、室温での引張伸度は100%以上、好ましくは150%以上、最も好ましくは200%以上である。

【実施例】

【0028】

10

次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは何ら本発明を限定するものではない。

各項目の評価方法を以下に示す。

〔P F Aの組成分析〕

P F Aをプレス成形して作成した厚み30 μ mのフィルムを用いた。赤外分光器分析により測定した993 cm⁻¹における吸光度を、2350 cm⁻¹における吸光度で割り、0.95を掛けた値として、P F A中のパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）の基づく重合単位の含有量（質量%）を求めた。

【0029】

20

〔F E Pの組成分析〕

F E Pをプレス成形して作成した厚み30 μ mのフィルムを用いた。赤外分光器により測定した980 cm⁻¹における吸光度を、2350 cm⁻¹における吸光度で割り、3.2を掛けた値として、F E P中のヘキサフルオロプロピレンの基づく重合単位の含有量（質量%）を求めた。

〔E T F Eの組成分析〕

¹⁹F 溶融N M R分析とフッ素含有量分析によりE T F Eの共重合組成を求めた。

【0030】

〔M F R（単位：g / 分）の測定〕

A S T M D 2 1 1 6に準拠して、メルトインデクサ（宝工業社製）を用いて、M F R（容量流速ともいう。）を測定した。P F A、F E Pの場合は372、荷重5 k gで測定した。E T F Eの場合は297、荷重5 k gで測定した。P V D Fの場合は235、荷重5 k gで測定した。

30

【0031】

〔参考例1〕C F₃ C F₂ O C F（C F₃）C F₂ O C F（C F₃）C O O N H₄の製造例

容量200 m lのハステロイC製オートクレーブにC s Fの2.58 gおよびテトラグラライムの13.06 gを仕込み、これを脱気した後、C F₃ C O Fの20.83 gを導入した。次に、該オートクレーブを-20℃に冷却した後、密閉攪拌下、ヘキサフルオロプロペンオキシドの57.5 gを約1時間かけて導入した。初期圧力0.6 MP aを示した。圧力の減少がなくなるまで約1時間続けた後、常温に戻し反応粗液の78.57 gを得た。これをG C分析したところ、目的物であるC F₃ C F₂ O C F（C F₃）C F₂ O C F（C F₃）C O Fの49.7%に加えて、C F₃ C F₂ O C F（C F₃）C O Fの19.1%及びC F₃ C F₂ O（C F（C F₃）C F₂ O）₂ C F（C F₃）C O Fの12.8%が含まれていた。

40

【0032】

同様の反応をC F₃ C O Fの32.26 gを用いて行った。得られた目的物を含有する、反応粗液の2パッチ分を合わせて蒸留精製を行った。還流器およびヘリパックNo. 1を充填した30 c mの蒸留塔を用い、沸点71℃/400 t o r rの目的物の52.47 gを得た。該目的物をP T F E製反応器に仕込み、攪拌しながら水の2.32 gを滴下し加水分解を行った。次いで、窒素バブリングによる脱H Fを行い、C F₃ C F₂ O C F（

50

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ の粗液の50.45 gを得た。該粗液をガラス製単蒸留装置により単蒸留して、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ の40 gを得た。

【0033】

次いで、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ の40 gを用いてアンモニウム塩化を行った。ガラス製反応器を用い、上記カルボン酸の40 gを $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ の150 gに溶解し、次いで、これに28%アンモニア水の10.89 gを室温下に滴下しアンモニウム塩化した。その後、溶媒の $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ を留去した後、減圧乾燥により39.4 gの $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ を白色固体として得た。

【0034】

〔参考例2〕1-オクタノール/水分配係数(Log POW)の測定

OECDテストガイドライン117に準拠して、HPLC(高速液体クロマトグラフィー法)を用いて、含フッ素乳化剤の、1-オクタノール/水分配係数(Log POW)を測定した。

測定条件は、カラム: TOSOH ODS-120Tカラム(4.6 mm × 250 mm)、溶離液: アセトニトリル/0.6質量% HClO_4 水溶液 = 1/1(vol/vol%)、流速: 1.0 ml/分、サンプル量: 300 μL 、カラム温度: 40、検出光: UV210 nm、であった(国際公開WO2005-42593参照)。

【0035】

1-オクタノール/水分配係数が既知の標準物質(ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸およびデカン酸)について、HPLCを行い、各溶出時間と各標準物質のオクタノール/水分配係数から検量線を作成した。この検量線に基づき、含フッ素乳化剤のHPLCの溶出時間から、1-オクタノールと水との間の分配係数(Log POW)の値を算出した。結果を表1に示す。

EEAは、 Log POW の値がパーフルオロオクタン酸アンモニウム(APFO)に比較して小さいことから、生物蓄積性が低いことがわかる。一方、参考例1で合成した $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ は、EEAと構造が類似するが、その Log POW の値が、生物蓄積性が懸念されているAPFOよりも大きく、生物への蓄積性が高いことがわかった。

【0036】

なお、一般に、化学物質が生物体内に蓄積されやすいものであるかどうかを判定するための、1-オクタノールと水との間の分配係数(Log POW)の測定試験法が規定されている。該試験方法としては、OECDテストガイドライン107及び日本工業規格Z7260-107(2000)「分配係数(1-オクタノール/水)の測定-フラスコ振とう法」に加え、OECDテストガイドライン117に規定され、公表されているHPLC法(高速液体クロマトグラフィー法)が採用される。分配係数の値が大きい化合物は生物蓄積性が大きく、小さい化合物は生物蓄積性が小さいことを示す。 Log POW の値が3.5未満の場合には高濃縮性ではない、と判断することが適当とされており、生物蓄積性も小さいと考えられる。

【0037】

【表1】

含フッ素乳化剤	Log POW
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$	3.13
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COONH}_4$	3.67
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	4.03

【0038】

〔例1〕PFAの製造

1.3 Lの撹拌機付き重合槽を脱気し、EEAの3 gを溶かしたイオン交換水の600

10

20

30

40

50

g、メタノールの1.0 g、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ （パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、以下、PPVEという。）の35 g、および過硫酸アンモニウム塩（以下、APSという。）の0.1 gを仕込み、攪拌回転数を300 rpmとして攪拌した。重合槽内を65 に昇温し、テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）を仕込み、重合槽内の圧力を1.0 MPaとして、重合を開始させた。重合中圧力が一定になるようにTFEを連続的に仕込み、TFEの連続仕込み量が200 gになった時点で重合槽内を室温に冷却し、未反応TFEをパージした。重合槽を開放し、得られた水性乳化液を凍結させて、破壊して共重合体を析出させた後1000 mlのイオン交換水（25 ）で洗浄を三回繰り返した。次いで、150 で12時間乾燥させて、205 gのTFE / PPVE共重合体を得た。得られた共重合体は、融点が305 、MFRが15 g /分、共重合体中のPPVEに基づく重合単位の含有量が3.9質量%（1.47モル%）であり、熔融成形可能なフッ素樹脂であった。340 で加圧プレスし、着色のない白色のシートが得られた。厚み1.5 mmのシートからマイクロダンベルを打ち抜き引張試験を行った。引張強度が28 MPa、引張伸度が400%であった。

【0039】

〔例2〕FEPの製造

例1と同じ重合槽を脱気し、EEAを3 g溶かしたイオン交換水の600 g、ヘキサフルオロプロピレン（以下、HFPという。）の200 gおよびAPSの0.3 gを仕込み、攪拌回転数を300 rpmとして攪拌した。重合槽内を65 に昇温し、TFEを仕込み、重合槽内の圧力を1.5 MPaとして重合を開始させた。重合中圧力が一定になるようにTFEを連続的に仕込み、TFEの連続仕込み量が150 gになった時点で重合槽内を室温に冷却し、未反応モノマーをパージした。重合槽を開放し、得られた水性乳化液を凍結させて、破壊して共重合体を析出させた後、1000 mlのイオン交換水（25 ）で洗浄を三回繰り返した。次いで、150 で12時間乾燥させて、160 gのTFE / HFP共重合体を得られた。得られた共重合体は、融点が261 、MFRが17 g /分、共重合体中のHFPに基づく重合単位の含有量が11.8質量%（7.9モル%）であり、熔融成形可能なフッ素樹脂であった。340 で加圧プレスし、着色のない白色のシートが得られた。厚み1.5 mmのシートからマイクロダンベルを打ち抜き引張試験を行った。引張強度が25 MPa、引張伸度が380%であった。

【0040】

〔例3〕ETFEの製造

例1と同じ重合槽を脱気し、EEAの6 g溶かしたイオン交換水の600 g、ターシャリーブタノールの60 g、（パーフルオロブチル）エチレン（以下、PFBEという。）の2.4 g、APSの0.15 gを仕込み、攪拌回転数を300 rpmとして攪拌した。TFEの111 g、エチレン（以下、Eという。）の8 gを仕込み重合槽内を65 に昇温して重合を開始させた。重合圧力は2.9 MPaであった。重合中圧力が一定になるようにTFE / E = 53 / 47モル比の混合モノマーを連続的に仕込み、混合モノマーを10 g仕込むごとに0.3 gのPFBEを仕込んだ。混合モノマーの連続仕込み量が270 gになった時点で重合槽内を室温に冷却し、未反応モノマーをパージした。重合槽を開放し、得られた水性乳化液を凍結させて、破壊して共重合体を析出させた後、1000 mlのイオン交換水（25 ）で洗浄を三回繰り返した。次いで、150 で12時間乾燥させて、285 gのTFE / E共重合体を得られた。得られた共重合体は、融点が262 、MFRが8 g /分、共重合体中のTFEに基づく重合単位 / Eに基づく重合単位 / PFBEに基づく重合単位のモル比が52.5 / 46.7 / 0.8であり、熔融成形可能なフッ素樹脂であった。300 で加圧プレスし、着色のない白色のシートが得られた。厚み1.5 mmのシートからマイクロダンベルを打ち抜き引張試験を行った。引張強度が32 MPa、引張伸度が320%であった。

【0041】

〔例4〕PVDFの重合

例1と同じ重合槽を脱気し、EEAの3 g溶かしたイオン交換水の600 g、アセトン

10

20

30

40

50

の 1.2 g、APS の 0.3 g、フッ化ビニリデン（以下、VDF という。）の 40 g を仕込み、攪拌回転数を 300 rpm として攪拌した。重合槽内を 65 に昇温して重合を開始させた。重合圧力は 2.0 MPa であった。重合中圧力が一定になるように VDF を連続的に仕込み、VDF の連続仕込みが 180 g になった時点で重合槽内を室温に冷却し、未反応モノマーをパージした。重合槽を開放し、得られた水性乳化液を凍結させて、破壊して共重合体を析出させた後、1000 ml のイオン交換水（25 ）で洗浄を三回繰り返した。次いで、150 で 12 時間乾燥させて、170 g の PVDF が得られた。PVDF は、融点が 166 、MFR が 3.2 g / 分であり、熔融成形可能なフッ素樹脂であった。

300 で加圧プレスし、着色のない白色のシートが得られた。厚み 1.5 mm のシートからマイクロダゲルを打ち抜き引張試験を行った。引張強度が 45 MPa、引張伸度が 340 % であった。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明の製造方法で得られる熔融成形可能なフッ素樹脂は、従来のフッ素樹脂と同様に種々の用途に利用できる。具体例としては、電線被覆、電線ジャケット、薬液や純水用チューブ、コピーロールカバー、燃料ホース、農業用や構造材料、離型用フィルム等の押出成形品、バルブ、ポンプハウジング、自動車部品、コピー機部品、半導体製造装置部品等の射出成形品、タンクライニング等の粉体成形品等が挙げられる。

なお、2005 年 10 月 20 日に出願された日本特許出願 2005 - 305659 号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特公昭39-024263(JP,B1)
特開2003-119204(JP,A)
特開昭61-223007(JP,A)
特開2002-317003(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08F 2/00
C08F 14/00