

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/199264 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/24 (2006.01) C08F 214/26 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017080

(22) 国際出願日: 2018年4月26日(26.04.2018)

(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 2017-089846 2017年4月28日(28.04.2017) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 堀 圭司 (HORI Keiji); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 船木 篤 (FUNAKI Atsushi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉 名 謙 治, 外 (SENMYO Kenji et al.);
〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P M O 神田司町3階 Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BINARY TETRAFLUOROETHYLENE/ETHYLENE COPOLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 2元系テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a method of producing a binary tetrafluoroethylene (TFE)/ethylene (E) copolymer having exceptional mechanical strength and thermal stability. A method for producing a binary TFE/E copolymer in which TFE and E are polymerized in a reaction system including an aqueous medium, an emulsifier, and a radical polymerization initiator in an amount of 10 to 5000 ppm relative to the aqueous medium, by maintaining a ratio of 60 to 85 mol% of TFE and 40 to 15 mol% of E relative to the total weight of TFE and E, wherein the radical polymerization initiator generates radicals when reduced in water, the polymerization temperature is 5 to 40 ° C, and an alkali that neutralizes the acid generated as part of the polymerization reaction and a reducing agent that reduces the radical polymerization initiator are added to the aqueous medium.

(57) 要約: 機械的強度及び熱安定性に優れた2元系テトラフルオロエチレン (TFE) /エチレン (E) 共重合体の製造方法の提供。水性媒体、乳化剤及び前記水性媒体に対して10~5000 ppmのラジカル重合開始剤を含む反応系にて、TFEとEとを、TFEとEとの合計量に対してTFEを60~85モル%、Eを40~15モル%の比率を保持して重合させ、2元系TFE/E共重合体を製造する方法であって、前記ラジカル重合開始剤が、水中で還元されたときにラジカルを発生するものであり、重合温度が5~40℃であり、重合反応に伴って発生する酸を中和するアルカリ、及び前記ラジカル重合開始剤を還元する還元剤をそれぞれ前記水性媒体に添加する。

WO 2018/199264 A1

明 細 書

発明の名称：

2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、機械的強度及び熱安定性に優れた2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] フッ素樹脂の成形体は、耐熱性、耐薬品性、耐候性に優れており、各種用途に広く用いられている。例えばフッ素樹脂多孔体は、フィルターや通気性を有する防水膜として広く使用されている。

フッ素樹脂のうちポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEともいう。）は容易にフィブリル化する。そのため、乳化重合によって得られるPTFEのファインパウダーをカレンダー成形した予備成形品を延伸することで比較的簡単に、微細孔を有するPTFEフィルム（多孔体）が得られる。

[0003] 近年、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（以下、TFE／E共重合体ともいう。）についても多孔体の成形が試みられている。TFE／E共重合体の多孔体の製造方法として、例えば以下の方法が提案されている。

（1）TFE／E共重合体と溶剤可溶性樹脂と無機微粉末との混合物を溶融成形し、得られた成形品から前記溶剤可溶性樹脂及び無機微粉末を抽出する方法（特許文献1、2）。

（2）TFE／E共重合体を特定の溶媒に溶解し、その溶液を相分離温度以上の温度で成形し、得られた成形品を相分離温度以下の温度に冷却して前記TFE／E共重合体を凝固させる方法（特許文献3）。

（3）フィブリル化可能な高結晶性高分子量のTFE／E共重合体を潤滑させ、カレンダー成形し、前記TFE／E共重合体の溶融温度未満の温度で加圧する方法（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本特許第3265678号公報

特許文献2：日本特開2008-013615号公報

特許文献3：国際公開第2010/044425号

特許文献4：国際公開第2016/018970号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1～3で用いられているTFE/E共重合体は、機械的強度が充分ではない。そのため、これらの文献に記載の方法で得られる多孔体は、成形時及び成形後の機械的強度、特に空孔率を高くしようとした時の機械的強度が低くなる問題がある。

[0006] TFE/E共重合体の分野では、機械的強度を高めるために、モノマー（エチレン、テトラフルオロエチレン）に他のモノマー（第3成分）を共重合する手法が検討されている。しかし通常、第3成分を共重合すると、得られるポリマーの融点が低下し、熱安定性が悪くなる。

[0007] 特許文献4で用いられているTFE/E共重合体は、高分子量の2元系TFE/E共重合体であり、その熱安定性はある程度高いものの、用途によっては十分とはいえない。

また、特許文献4では、フッ素系乳化剤及びフッ素系溶媒を用いた乳化重合により前記TFE/E共重合体を乳化重合により得ている。フッ素系乳化剤及びフッ素系溶媒は、重合に必要なラジカルがそれらフッ素系有機化合物に連鎖移動しにくいため、高分子量体を得るために好適であるが、高コストであると同時に、環境負荷が高い。そのため、これらの材料をできるだけ含まない系で高分子量の2元系TFE/E共重合体を得られる製造方法が望まれる。

[0008] 本発明の目的は、機械的強度及び熱安定性に優れた2元系TFE/E共重合体、及びその重合体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の態様を有する。

〔１〕水と水溶性有機溶剤との混合液又は水である水性媒体、乳化剤及び前記水性媒体に対して１０～５０００ppmのラジカル重合開始剤を含む反応系にて、テトラフルオロエチレンとエチレンとを、テトラフルオロエチレンとエチレンとの合計量に対してテトラフルオロエチレンを６０～８５モル％、エチレンを４０～１５モル％の比率を保持して重合させ、２元系ＴＦＥ／Ｅ共重合体を製造する方法であって、

前記ラジカル重合開始剤が、水中で還元されたときにラジカルを発生するものであり、

重合温度が５～４０℃であり、

重合反応に伴って発生する酸を中和するアルカリを、重合開始前及び重合中の少なくとも一方にて前記反応系に添加すると共に、前記ラジカル重合開始剤を還元する還元剤を一括で、又は連続的若しくは間欠的に前記反応系に添加する、２元系ＴＦＥ／Ｅ共重合体の製造方法。

〔２〕重合開始時から重合終了までの期間において前記反応系のｐＨが３．５～１２である、〔１〕の製造方法。

〔３〕前記アルカリの少なくとも一部を、重合中に連続的又は間欠的に前記反応系に添加する〔１〕又は〔２〕の製造方法。

〔４〕前記乳化剤の添加量（重合工程で使用される全量）が、２元系ＴＦＥ／Ｅ共重合体の収量に対して１，５００～２０，０００ppmである〔１〕～〔３〕のいずれかの製造方法。

〔５〕前記還元剤の添加量（重合工程で使用される全量）が、ラジカル重合開始剤１００質量部に対して１～２００質量部である〔１〕～〔４〕のいずれかの製造方法。

〔６〕前記アルカリが、アンモニア又はアルカリ金属水酸化物である〔１〕～〔５〕のいずれかの製造方法。

〔７〕重合圧力を１．８～５．０MPaに保持して重合させる〔１〕～〔

6〕のいずれかの製造方法。

〔8〕テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計量に対するテトラフルオロエチレン単位の割合が45～65モル％であり、

A S T M 1 2 3 8 に準拠して温度320℃、荷重588.4 Nにて測定される容量流速が10 mm³/秒以下である、2元系T F E / E 共重合体。

〔9〕テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計量に対するテトラフルオロエチレン単位の割合が45～65モル％であり、下記測定方法により測定される融点1 s t が294～300℃である、2元系T F E / E 共重合体。

「融点の測定方法」

示差走査熱量測定法で融解による吸熱ピークを測定する。測定中の温度推移プログラムは-20℃→310℃→-70℃→310℃とし、各昇温速度は10℃/分、降温速度は5℃/分とする。最初の昇温時の融解熱による吸熱ピークにおける温度を「融点1 s t」とし、-70℃まで降温した後の2度目の昇温時の融解熱による吸熱ピークにおける温度を「融点2 n d」とする。

〔10〕テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計量に対するテトラフルオロエチレン単位の割合が45～65モル％であり、

前記測定方法により測定される融点2 n d が290～295℃である、2元系T F E / E 共重合体。

発明の効果

[0010] 本発明の製造方法によれば、フッ素系溶媒を使用しなくても機械的強度及び熱安定性に優れた2元系T F E / E 共重合体を製造することができる。

本発明の2元系T F E / E 共重合体は新規なものであり、機械的強度及び熱安定性に優れる。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書における以下の用語の意味及び測定方法などは、以下の通りである。

「2元系TFE/E共重合体」とは、テトラフルオロエチレン（以下、TFEとも記す。）とエチレンとの2元系共重合体であり、TFE由来の単位（以下、TFE単位とも記す。）とエチレン由来の単位（以下、E単位とも記す。）とから構成される。該2元系共重合体は、TFE及びエチレン以外の単量体に由来する単位を含まない。2元系共重合体において、TFE単位及びE単位以外の成分の質量は痕跡程度であり無視できる。

「共重合体組成（単位：モル％）は、全フッ素量測定及び溶融¹⁹F-NMR測定の結果より算出される。

「容量流速」（以下、Q値（単位：mm³/秒）とも記す。）は、ASTM 1238に準拠して温度320℃、荷重588.4N（＝60kgf）にて測定される値である。

[0012] 「融点（単位：℃）」は、示差走査熱分析器（TA Instruments社製 DSC Q200）を用いて、窒素雰囲気下に測定した融解による吸熱ピークにおける温度である。測定中の温度推移プログラムは－20℃→310℃→－70℃→310℃とし、各昇温速度は10℃/分、降温速度は5℃/分とする。最初の昇温時の融解熱による吸熱ピークにおける温度を「融点1st」とし、－70℃まで降温した後の2度目の昇温時の融解熱による吸熱ピークにおける温度を「融点2nd」とする。

「含有量」の単位である「ppm」は質量基準である。

「重合圧力」はゲージ圧で表す。

「％」は、特に規定のない場合、「質量％」を示す。

[0013] [2元系TFE/E共重合体の製造方法]

本発明の2元系TFE/E共重合体の製造方法では、水性媒体、乳化剤及び特定量のラジカル重合開始剤を含む反応系にて、TFEとエチレンとを、特定の比率を保持して重合させる（重合工程）。

前記ラジカル重合開始剤としては、水中で還元されたときにラジカルを発生するものが使用される。

本発明の製造方法では、前記ラジカル重合開始剤は、前記ラジカル重合開

始剤を還元する還元剤と組み合わせられ、レドックス重合開始剤として使用される。したがって、重合工程では、還元剤が反応系に添加される。また、重合工程では、アルカリも添加される。

前記重合工程では、水性媒体中に２元系ＴＦＥ／Ｅ共重合体が分散した水性乳化液（ラテックス）が得られる。前記重合工程の後、必要に応じて、この水性乳化液から２元系ＴＦＥ／Ｅ共重合体を回収する（回収工程）。

[0014] （水性媒体）

水性媒体としては、水と水溶性有機溶剤との混合液、又は水が用いられる。

水としては、イオン交換水、純水、超純水等が挙げられる。

水溶性有機溶媒としては、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等が挙げられる。これらのうちガス吸収の点で、アルコール類が好ましい。

アルコール類としては、*tert*-ブタノール、*n*-ブタノール、エタノール、メタノール等が挙げられる。特に連鎖移動反応が生起し難く、高分子量のＴＦＥ／Ｅ共重合体が生成し易い点で、*tert*-ブタノールが好ましい。

[0015] 水性媒体が水と水溶性有機溶剤との混合液である場合、水性媒体中の水溶性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。

連鎖移動剤として機能し得る水溶性有機溶剤（アルコール類、チオール類、アミン類等）の含有量は、水の１００質量部に対して０～２０質量部が好ましく、０～５質量部が特に好ましい。連鎖移動剤として機能し得る水溶性有機溶剤の含有量が少ないほど、得られる２元系ＴＦＥ／Ｅ共重合体の分子量が高くなり、熱安定性が高まる傾向がある。

[0016] （乳化剤）

乳化剤は、特に限定されず、公知の含フッ素乳化剤を用いることができる。残留性が低く、生体蓄積性が低い点で、エーテル性酸素原子を有していて

もよい炭素数4～7の含フッ素カルボン酸及びその塩からなる群から選ばれる1種以上の含フッ素乳化剤が好ましく、なかでも、エーテル性酸素原子を有する含フッ素乳化剤がより好ましい。ここで、炭素数とは、含フッ素乳化剤中の全炭素数を意味する。

該エーテル性酸素原子を有する含フッ素カルボン酸は、炭素数が4～7で主鎖の炭素鎖の途中にエーテル性酸素原子を有し、末端に —COOH を有する化合物である。末端の —COOH は塩を形成していてもよい。主鎖の途中に存在するエーテル性酸素原子は1個以上であり、1～4個が好ましく、1又は2個がより好ましい。炭素数は5～7が好ましい。

[0017] 含フッ素カルボン酸としては、パーフルオロモノオキサアルカン酸、エーテル性酸素原子に置換された炭素原子の数が2～4個の（つまりエーテル性酸素原子を2～4個有する）パーフルオロポリオキサアルカン酸、又はこれらカルボン酸のフッ素原子の1～3個が水素原子に置換されたカルボン酸が好ましい。なお、これらカルボン酸の炭素数は酸素原子に置換された炭素原子を含まない数である。

該含フッ素カルボン酸の好ましい具体例としては、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHO}(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFHO}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCHF}\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$ が挙げられる。

より好ましい具体例としては、 $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOH$ 、 $CF_3OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2COOH$ 、 $C_4F_9OCF(CF_3)COOH$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)COOH$ が挙げられる。

[0018] 含フッ素カルボン酸塩としては、そのアルカリ金属塩やアンモニウム塩が挙げられ、具体的には、Li塩、Na塩、K塩、 NH_4 塩等が挙げられる。特に好ましくは、上記化合物のアンモニウム塩（ NH_4 塩）である。アンモニウム塩であると水性媒体中への溶解性に優れるとともに、金属イオン成分が得られるTFE/E共重合体中に不純物として残留するおそれがない。

[0019] （レドックス重合開始剤）

水中で還元されたときにラジカルを発生するラジカル重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤のなかから適宜選定でき、典型的には水溶性のラジカル重合開始剤が用いられる。水溶性のラジカル重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム（以下、「APS」とも記す。）等の過硫酸塩、過酸化水素、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。

[0020] 前記ラジカル重合開始剤を還元する還元剤としては、公知の還元剤のなかから適宜選定でき、例えばロンガリット（ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム）、硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、シュウ酸等が挙げられる。

[0021] レドックス重合開始剤に、少量の鉄、第一鉄塩（例えば硫酸第一鉄塩等）、硫酸銀等を共存させてもよい。また、レドックス重合開始剤に、キレート剤（例えばエチレンジアミン四酢酸（EDTA）二ナトリウム塩等）を共存させてもよい。

[0022] （アルカリ）

アルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア等が挙げられる。アルカリとしては、上記のなかでも、水性乳化液中で2元系TFE/E共重合体の分散

安定性が優れることから、アンモニア又は水酸化セシウムが好ましい。得られる共重合体中の残留金属イオンが懸念される場合は、アンモニアがより好ましい。

水性乳化液中で、2元系TFE/E共重合体の粒子の表面は負に帯電している。アルカリ由来の正イオンは、この粒子の表面に分布して拡散電気二重層を形成し、静電的反発作用によって粒子同士が凝集することを抑制し、分散安定性を高めると考えられる。特にアンモニア又は水酸化セシウム由来の正イオン(NH_4^+ 又は Cs^+)は、 Na^+ 、 K^+ 等に比べてイオン半径が大きいため、静電的反発作用が遠距離まで及びやすく、分散安定性の向上効果に優れると考えられる。

[0023] (他の成分)

反応系には、水性媒体、乳化剤、レドックス重合開始剤及びアルカリ以外の他の成分が併存していてもよい。他の成分としては、例えば、前記アルカリとの混合溶液が緩衝溶液となる塩、酸等が挙げられる。前記アルカリとの混合溶液が緩衝溶液となる塩、酸はそれぞれ、pH調整のために用いられる。

前記アルカリとの混合溶液が緩衝溶液となる塩としては、前記アルカリのリン酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩等が挙げられる。例えばアルカリが水酸化ナトリウムである場合、前記塩としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等が挙げられる。

酸としては、例えば塩酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。

[0024] (重合工程)

重合工程では、水性媒体中で、乳化剤及びラジカル重合開始剤の存在下にて、TFEとエチレンとを重合反応させる。

[0025] TFEとエチレンとの重合反応においては、TFEとエチレンとの合計量に対してTFEを60～85モル%、エチレンを40～15モル%の比率(TFE/Eチレン=60/40～85/15(モル比))を保持する。

この重合反応時の単量体の比率を保持することにより、2元系TFE/E

共重合体中のT F E単位とE単位との合計量に対するT F E単位の割合が45～65モル%（E単位の割合が55～35モル%）である2元系T F E／E共重合体が生成しやすい。

T F E／E共重合体のT F E単位の割合が45～65モル%であると、共重合体の結晶化度が高くなる。T F E単位の割合が45～55モル%であると結晶化度がより高くなる。T F E単位の割合が50～55モル%であると結晶化度が高いだけでなく、T F E／E共重合体中にE単位の連鎖が減るため、2元系T F E／E共重合体の耐熱性が優れる。

[0026] 2元系T F E／E共重合体におけるT F E単位の割合は上記の理由から、45～65モル%（Eの単位割合は55～35モル%）が好ましく、45～55モル%（Eの単位割合は55～45モル%）がより好ましく、50～55モル%（E単位の割合は50～45モル%）がさらに好ましい。

T F E単位の割合が45～65モル%である2元系T F E／E共重合体を得るためには、重合反応において、T F Eとエチレンとの合計量に対してT F Eを60～85モル%、エチレンを40～15%の比率を保持することが好ましい。T F E単位の割合が45～55モル%である2元系T F E／E共重合体を得るためには、重合反応において、T F Eとエチレンとの合計量に対してT F Eを60～78モル%、エチレンを40～22%の比率を保持することが好ましい。T F E単位の割合が50～55モル%である2元系T F E／E共重合体を得るためには、重合反応において、T F Eとエチレンとの合計量に対してT F Eを65～78モル%、エチレンを35～22%の比率を保持することが好ましい。

2元系T F E／E共重合体の製造方法において、2元系T F E／E共重合体の収率はほぼ100%であり、2元系T F E／E共重合体におけるT F E単位とE単位のモル比は、T F Eとエチレンとの重合反応において消費されたT F Eとエチレンのモル比と等しいと見積ることができる。

[0027] 重合温度は5～40℃であり、5～25℃が好ましく、5～15℃がより好ましい。重合温度が前記範囲の下限值以上であると、良好な重合速度が得

られやすい。重合温度が前記範囲の上限値以下であると、ガス状の単量体（TFE、エチレン）が反応系中に良好に溶解し、伸長反応が進みやすい。そのため、TFE/E共重合体の分子量が高くなり、高融点、低MFR、低Q値のTFE/E共重合体を得られやすい。

なお、重合温度が40℃を超える場合には、還元剤が無くても、熱によってラジカル重合開始剤が水中で還元され、重合反応が進行する。

[0028] 重合圧力は1.8～5.0MPaが好ましく、2.0～4.0MPaがより好ましく、3.0～4.0MPaが特に好ましい。重合圧力が前記範囲の下限値以上であると重合反応が速やかに開始され、高分子量の2元系TFE/E共重合体を得られやすい。重合圧力が前記範囲の上限値以下であると操作性に優れる。

[0029] 重合開始時から重合終了までの期間において、反応系のpHは、3.5～12.0が好ましく、7.0～10.5がより好ましく、9.0～10.0が特に好ましい。反応系のpHが前記範囲内であると、乳液の分散安定性を得られやすく、良好な重合速度も得やすい。反応系のpHは、20℃におけるpHである。

通常、重合開始時及び重合終了時それぞれの反応系のpHが前記範囲内であれば、それらの間の期間における反応系のpHも前記範囲内であったと判断できる。

[0030] 重合開始時から重合終了までの期間において、反応系の正イオン濃度は、0.200mol/L以下が好ましく、0.050mol/L以下がより好ましく、0.010mol/L以下が特に好ましい。反応系の温度（重合温度）が低くなると、重合反応で生成した2元系TFE/E共重合体が凝集しやすくなる。また、反応系の正イオン濃度が高すぎると、塩析効果によって2元系TFE/E共重合体が凝集しやすくなる。反応系の正イオン濃度が前記上限値以下であれば、反応系の温度が低くても、良好な分散安定性を維持でき、重合反応が良好に進行する。

[0031] 正イオン濃度は、下式（1）で求められる。

正イオン濃度＝アルカリ又は前記アルカリの塩である物質の合計のモル濃度（モル／Ｌ）×前記物質が完全解離したときに発生する正イオン数・・・（１）

ただし、アンモニア等、完全電離しない物質由来の正イオン濃度は、塩基解離定数 K_b から解離度を考慮した値とすることが好ましい。解離度を考慮した正イオン濃度 x は、下式（２）に、重合温度における K_b 、完全解離したと仮定した場合の濃度 c （モル／Ｌ）を代入して得られる。

$$K_b = x^2 / (c - x) \quad \dots (2)$$

[0032] 解離平衡反応： $MOH \rightleftharpoons M^+ + OH^-$

解離前の濃度 c 0 0

解離後の濃度 $c - x$ x x

$$K_b = [M^+] [OH^-] / [MOH]$$

[0033] 例えば、アンモニアの場合、 25°C での $K_b = 1.81 \times 10^{-5}$ であるため、完全解離時に発生する正イオン濃度が 0.1 モル／Ｌの場合、前記式（２）から求められる正イオン濃度 $[NH_4^+]$ は、 1.34×10^{-3} モル／Ｌとなる。

反応系に前記物質が複数種添加される場合、各物質ごとに前記正イオン濃度を求め、それらを合計した値を反応系の正イオン濃度とする。

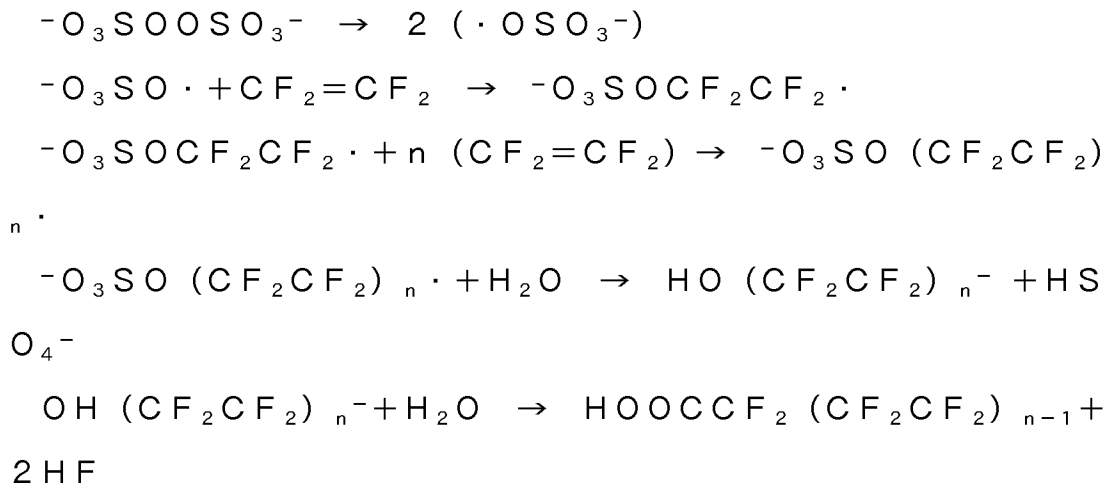
[0034] 重合工程では、重合反応に伴って発生する酸を中和するアルカリを、重合開始前及び重合中の少なくとも一方にて反応系に添加する。これにより、重合中に反応系の pH が低くなりすぎる（例えば $pH 3.5$ を下回る）ことが抑制され、反応系の pH が重合開始時から重合終了時まで前記範囲内に維持されて、良好な重合速度で重合反応が進行する。

重合開始前とは、還元剤を添加する前の時点（初期仕込み）を示す。

重合中とは、還元剤を最初に添加した時点（重合開始時）及びそれ以降の時点を示す。

[0035] 重合反応に伴って発生する酸としては、ラジカル重合開始剤から発生するラジカル由来の酸、TFE由来のフッ酸等が挙げられる。

例えば、過硫酸塩をラジカル重合開始剤とした場合、次のような反応が起こる。



実際に起こる反応はこれに限ったものではないと考えられるが、例として還元剤1分子あたり過硫酸塩1分子が分解する酸化還元反応をラジカル発生機構として利用する場合、かつNaOH、CsOH等の完全解離するアルカリを添加する場合は、還元剤1分子あたり10当量程度のアルカリを添加すると、重合反応前後で反応系のpHがほぼ同等に保たれ、水性乳化液の安定性が良好になる。アンモニア等の完全解離しないアルカリを添加する場合は、電離度を考慮して、重合反応前後で反応系のpHが前記範囲内に保たれるように添加量を調整する。添加量の調整は、経験的に行ってもよく実験的に行ってもよい。

[0036] 重合工程では、乳化剤、ラジカル重合開始剤、還元剤及びアルカリのほか、必要に応じて、前述のレドックス重合開始剤に共存させてもよい成分（共存成分）、他の成分等を反応系に添加してもよい。

他の成分のうち、前記アルカリとの混合溶液が緩衝溶液となる塩をアルカリと共に含むと、反応系が緩衝作用を有するものとなり、重合反応に伴って発生する酸によるpH変動が抑制される。一方で、該塩を含むと、反応系の正イオン濃度が高くなって水性乳化液の安定性が低下しやすい。

[0037] 乳化剤及びラジカル重合開始剤はそれぞれ、重合開始前に（つまり初期仕込みとして）全量を添加してもよいし、重合開始前に一部を添加し、残部を

重合中に連続的又は間欠的に添加してもよい。必要に応じて添加される共存成分も同様である。

還元剤は、重合開始時に全量を一括で反応系に添加してもよいし、重合中に連続的又は間欠的に反応系に添加してもよい。反応系の還元剤濃度が低い方が、得られる2元系TFE/E共重合体の分子量が高くなる傾向がある。そのため、還元剤は、連続的又は間欠的に反応系に添加することが好ましい。

アルカリは、重合開始時から重合終了までの期間において反応系の正イオン濃度が前記上限値を超えない範囲であれば、重合開始時に全量を一括で反応系に添加してもよいし、重合中に連続的又は間欠的に反応系に添加してもよい。重合開始時におけるpHを前記範囲内とし、かつ重合開始時から重合終了までの期間において反応系の正イオン濃度を前記上限値以下とする観点から、アルカリの少なくとも一部は、重合中に連続的又は間欠的に反応系に添加することが好ましい。必要に応じて添加される、前記アルカリとの混合溶液が緩衝溶液となる塩も同様である。

[0038] 重合工程の具体的な手順としては、例えば以下のような手順が挙げられる。

耐圧反応器を脱気し、該反応器内に水性媒体、乳化剤及びラジカル重合開始剤を仕込む。必要に応じて、所定のpHとなるように、アルカリを仕込んでもよい。必要に応じて、共存成分、他の成分を仕込んでもよい。次いで、所定の重合温度に昇温し、初期仕込みの単量体（TFE及びエチレン）を導入し、その後、還元剤を添加することで重合を開始させる。還元剤を添加する際、アルカリを添加してもよい。

単量体の重合反応が開始されると、反応器内の圧力が低下し始める。したがって、重合反応の開始（重合反応時間の始点）は、反応器内の圧力低下によって確認できる。

反応器内の圧力低下を確認してから、単量体を追加供給し、所定の重合温度及び所定の重合圧力を保ちながら重合反応を行って、2元系TFE/E共

重合体を生成させる。重合中、還元剤、アルカリ等を連続的又は間欠的に追加供給してもよい。

重合反応期間で追加供給される単量体の合計量が所定の値に達したら、反応器内を冷却して重合反応を停止させて（重合反応時間の終点）、2元系TFE/E共重合体の水性乳化液を得る。

[0039] 重合工程での乳化剤の添加量（重合工程で使用される全量）は、2元系TFE/E共重合体の収量に対して1,500～20,000ppmが好ましく、2,000～20,000ppmがより好ましく、3,000～20,000ppmがさらに好ましい。上記範囲の下限值以上かつ上記範囲の上限値以下であると、重合時の良好な乳液安定性が得られやすい。

[0040] ラジカル重合開始剤の添加量（重合工程で使用される全量）は、水性媒体に対して10～5000ppmであり、30～3000ppmが好ましく、50～2500ppmがより好ましい。該添加量が前記範囲の下限值以上であると、良好な重合速度が得られる。該添加量が前記範囲の上限値以下であると、高分子量のTFE/E共重合体を得られやすい。

なお、重合開始剤の添加量の基準となる水性媒体の量は、水と水溶性有機溶剤との合計量であり、重合開始剤等の他の添加剤の含有量は含まれない。

[0041] 還元剤の添加量（重合工程で使用される全量）は、ラジカル重合開始剤100質量部に対して1～200質量部が好ましく、1～100質量部がより好ましく、1～100質量部がさらに好ましい。還元剤の使用量が前記範囲の下限值以上であると、良好な重合速度が得られやすい。還元剤の使用量が前記範囲の上限値以下であると、高分子量のTFE/E共重合体を得られやすい。

[0042] アルカリの添加量（重合工程で使用される全量）は、重合反応に伴って発生する酸を中和する量である。重合開始時及び重合終了時における反応系のpHが前記の好ましい範囲内に維持される量であることが好ましい。

アルカリの添加量は、アルカリ／還元剤で表される当量比が0超5000以下となる量であることが好ましい。アルカリ／還元剤で表される当量比は

、0超3000以下がより好ましく、0超1000以下がさらに好ましい。
この当量比が前記範囲内であると、重合中の反応系のpHが前記の好ましい範囲内となりやすい。また、この当量比が前記上限値以下であると、反応系の正イオン濃度が高くなりすぎず、水性乳化液の安定性がより優れる。

[0043] アルカリとの混合溶液が緩衝溶液となる塩の添加量（重合工程で使用される全量）は、水性乳化液の安定性の点から、少ないほど好ましい。

反応系は、連鎖移動剤を含まないことが好ましい。重合時に連鎖移動剤が存在すると、低分子量のTFE/E共重合体が生成しやすい。

[0044] こうして得られる水性乳化液は、水性媒体中に、粒状の2元系TFE/E共重合体及び乳化剤を含む。

2元系TFE/E共重合体の平均粒子径は、典型的には、30～400nmである。平均粒子径は、堀場製作所社製、製品名SZ100を用いた動的光散乱法により測定される「D50：メジアン径」である。

水性乳化液中の2元系TFE/E共重合体の濃度は、1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましい。

[0045] （回収工程）

重合工程で得られた水性乳化液からの2元系TFE/E共重合体の回収は、公知の方法で行える。

例えば水性乳化液に凝集剤を添加して、2元系TFE/E共重合体を凝集させることができる。又は水性乳化液を凍結させて凝集させることもできる。

凝集剤としては、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、硝酸アルミニウム等の水溶性塩、硝酸、塩酸、硫酸等の酸類、アルコール、アセトン等の水溶性有機溶媒類等が挙げられる。

凝集剤の添加量は、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。

[0046] 凝集させた2元系TFE/E共重合体は、濾別して、洗浄水で洗浄することが好ましい。洗浄水としては、イオン交換水、純水、超純水などが挙げら

れる。

洗浄後、乾燥させることにより2元系TFE/E共重合体の粉末が得られる。乾燥方法としては、真空乾燥、高周波乾燥、熱風乾燥が挙げられる。乾燥温度は60～110℃が好ましく、75～90℃がより好ましい。

[0047] 本発明の2元系TFE/E共重合体の製造方法によれば、機械的強度及び熱安定性に優れた2元系TFE/E共重合体を得られる。

TFEとエチレンとの重合に、乳化剤を用いる共重合法である乳化重合法を用い、重合温度を40℃以下とすることによって、高分子量のTFE/E共重合体を得られやすい。特に、還元剤を連続的又は間欠的に前記反応系に添加すると、反応系の還元剤濃度が高くなりすぎず、高分子量（低MFR、低Q値）のTFE/E共重合体により得られやすい。

また、TFEとエチレンとの重合反応においてTFEとエチレンとの合計量に対してTFE、エチレンそれぞれの単量体の比率を特定範囲内とすることで、2元系TFE/E共重合体中のTFE単位とE単位との合計量に対するTFE単位の割合が45～65モル%、さらには45～55モル%、より好ましくは50～55モル%である2元系TFE/E共重合体が生成しやすい。かかる2元系TFE/E共重合体にあつては、TFE単位を一定以上の割合で含むことで耐熱性に優れ（高融点）、E単位を一定以上の割合で含むことで結晶性が高い。

したがって、得られる2元系TFE/E共重合体は、高分子量、高結晶性、高融点を有するものとなる。高分子量、高結晶性であることで、機械的強度に優れる。また、高融点であることで、熱安定性に優れる。

[0048] また、本発明の2元系TFE/E共重合体の製造方法にあつては、重合反応に伴って発生する酸を中和するアルカリを添加することで、重合中の反応系のpHが前記の範囲内に保持され、良好な重合速度が得られる。特に、重合開始時における反応系の正イオン濃度が低いほど、生成する2元系TFE/E共重合体の分散安定性（水性乳化液の安定性）が良好で、重合反応が良好に進行しやすい傾向がある。

また、本発明の2元系TFE/E共重合体の製造方法にあつては、特許文献4で用いられているようなフッ素系溶媒を用いなくても、高分子量の2元系TFE/E共重合体を得られる。そのため、コストの低減も可能である。また、フッ素系溶媒を用いないことは、廃液処理等における環境負荷の低減を実現する。

したがって、本発明の2元系TFE/E共重合体の製造方法によれば、前記のような2元系TFE/E共重合体を優れた生産性で製造できる。

[0049] [2元系TFE/E共重合体]

本発明の2元系TFE/E共重合体の第一の態様（以下、2元系TFE/E共重合体（1）とも記す。）は、TFE単位とE単位との合計量に対するTFE単位の割合が45～65モル％であり、Q値が $10\text{ mm}^3/\text{秒}$ 以下である。

本発明の2元系TFE/E共重合体の第二の態様（以下、2元系TFE/E共重合体（2）とも記す。）は、TFE単位とE単位との合計量に対するTFE単位の割合が45～65モル％であり、融点 1_{st} が $294\sim 300^\circ\text{C}$ である。

本発明の2元系TFE/E共重合体の第三の態様（以下、2元系TFE/E共重合体（3）とも記す。）は、TFE単位とE単位との合計量に対するTFE単位の割合が45～65モル％であり、融点 2_{nd} が $290\sim 295^\circ\text{C}$ である。

[0050] 2元系TFE/E共重合体（1）～（3）それぞれにおいて、TFE単位とE単位との合計量に対するTFE単位の割合は、45～55モル％が好ましく、50～55モル％がより好ましい。

TFE単位の割合が前記範囲の下限值以上であると、2元系TFE/E共重合体の耐熱性が優れる。TFE単位の割合が前記範囲の上限値以下であると、2元系TFE/E共重合体の結晶性が高く、機械的強度に優れる。

[0051] 2元系TFE/E共重合体（1）のQ値は、 $10\text{ mm}^3/\text{秒}$ 以下であり、 $1\text{ mm}^3/\text{秒}$ 以下がより好ましい。Q値が前記範囲の上限値以下であると、機械

的強度に優れる。Q値の下限は特に限定されないが、例えば $0.1\text{ mm}^3/\text{秒}$ であってよい。

[0052] 2元系TFE/E共重合体(2)の融点 $1st$ は、 $294\sim 300^\circ\text{C}$ であり、 $296\sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、 $298\sim 300^\circ\text{C}$ がより好ましい。融点 $1st$ が前記範囲の下限值以上であると、熱安定性に優れる。

[0053] 2元系TFE/E共重合体(3)の融点 $2nd$ は、 $290\sim 295^\circ\text{C}$ であり、 $293\sim 295^\circ\text{C}$ が好ましい。融点 $2nd$ が前記範囲の下限值以上であると、熱安定性に優れる。

[0054] 2元系TFE/E共重合体(3)のQ値は、 $10\text{ mm}^3/\text{秒}$ 以下が好ましい。より好ましいQ値は2元系TFE/E共重合体(1)と同様である。

2元系TFE/E共重合体(3)の融点 $1st$ は、 $294\sim 300^\circ\text{C}$ が好ましい。より好ましい融点 $1st$ は2元系TFE/E共重合体(2)と同様である。

[0055] 2元系TFE/E共重合体(1)～(3)は、前述の本発明の2元系TFE/E共重合体の製造方法によって製造することが可能である。

[0056] 本発明の2元系TFE/E共重合体は、TFE単位とE単位との合計量に対するTFE単位の割合が $45\sim 65\text{ mol}\%$ であり、Q値が $10\text{ mm}^3/\text{秒}$ 以下、融点 $1st$ が $294\sim 300^\circ\text{C}$ 又は融点 $2nd$ が $290\sim 295^\circ\text{C}$ であるため、機械的強度及び熱安定性に優れる。

[0057] 本発明の2元系TFE/E共重合体は、熔融流動性を示さないか、熔融流動性が低い。そのため、本発明の2元系TFE/E共重合体を成形体とする際の成形方法としては、公知のPTFEの成形方法が好適に用いられる。例えば圧縮成形法を用いて本発明の2元系TFE/E共重合体を所望の形状に成形できる。例えば、金型内に2元系TFE/E共重合体の粉末を充填し、常温でプレスに挟んで圧縮(予備成形)した後、予備成形品を取り出して加熱焼結し、冷却する方法を用いることができる。該予備成形品を加熱焼結した後、加圧しながら冷却する方法もある。また、金型内に2元系TFE/E共重合体の粉末を充填して加熱した後、加圧して圧縮し、冷却する方法を

用いることもできる。

[0058] また、本発明の2元系TFE/E共重合体の粉末のペースト押し出し成形物は、その後に乾燥し延伸することにより、多孔体を得ることができる。延伸条件としては、適当な速度、例えば10%/秒～50000%/秒の速度、適当な延伸倍率、例えば100%以上の延伸倍率が採用される。多孔体で構成される物品の形状としては、チューブ、シート、フィルム、繊維等、種々の形状が挙げられる。

実施例

[0059] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって限定して解釈されない。

[0060] [試験例1]

後述する実施例1で得た2元系TFE/E共重合体のラテックスに、NaCl又はCsClを、表1に示す正イオン濃度となるように添加し、4日間静置した。その後、ラテックスにおける凝集の有無を目視で観察し、以下の基準で評価した。結果を表1に示す。

○：凝集なし。 ×：凝集あり。

[0061] [表1]

○：凝集なし ×：凝集あり		
正イオン濃度 mol/L	Na ⁺	Cs ⁺
0.031	○	○
0.037	○	○
0.047	一部凝集	○
0.057	×	×
0.074	×	×
0.117	×	×
0.203	×	×

[0062] 上記結果から、正イオン濃度が0.050モル/L以下であると、分散安定性が良好であることが確認できた。

[0063] [実施例1]

ビーカーにイオン交換水の566g、乳化剤としてC₂F₅OC₂F₄OCF₂COONH₄の2.98g、tert-ブタノール(t-BuOH)の66.

0 g、APSの1.40 g、およびNaOHの0.35 gを加え、これをA液とした。

別のビーカーにイオン交換水33.3 g、EDTA二ナトリウムの0.12 g、および $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の0.09 gを以上の順で加えてB液とした。A液とB液とを混合してC液を得た。C液のpHは9.5（室温）であった。攪拌用アンカー翼及び邪魔板を備えた内容積0.97 Lのステンレス製耐圧反応器内を脱気した後に、該反応器内にC液を投入した。

さらに別の容器にイオン交換水の180 g、NaOHの1.51 gおよびロンガリットの0.59 gを混合しD液とした。D液中のNaOH／ロンガリット（モル比）は10である。

[0064] 次いで25℃で、TFE／エチレン（モル比）＝70／30の初期単量体混合ガスを、反応器内圧が1.92 MPaになるように圧入した。アンカー翼を200 rpmで回転させ、D液9.0 mLを反応器中に添加した。重合温度を25℃かつ反応器内の内圧を1.92 MPaに維持しながらTFE／エチレン（モル比）＝50／50の単量体混合ガスを連続的に圧入し、TFEが65～78モル%、エチレンが35～22モル%の比率を保持するようにして重合した。重合の途中、該単量体混合ガスの圧入速度が100 mL／分を下回った時点でD液を0.5 mL加えた。該単量体混合ガスの圧入量が60 gになった時点で反応器を5℃まで冷却し、単量体混合ガスを抜き、反応を停止して、2元系TFE／E共重合体のラテックスを得た。重合時間は205分であった。重合終了時のラテックスのpHは9.7であった。

該ラテックスを凍結凝集し、2元系TFE／E共重合体を析出させた。析出した2元系TFE／E共重合体を濾取した。次いで、得られた共重合体をイオン交換水にて洗浄し、100℃のオーブンで乾燥させ、2元系TFE／E共重合体の粉末を得た。圧入した単量体ガス質量に対し、収率は94.0質量%であった。

[0065] [実施例2～5、比較例1～2]

A液、B液、D液の組成（g）を表2に示すようにした以外は実施例1と

同様にして２元系ＴＦＥ／Ｅ共重合体の粉末を得た。なお、表２中、「 NH_3 （２８）ａｑ．」は２８質量％アンモニウム水溶液を示す。

[0066] [表2]

		実施例 １	実施例 ２	実施例 ３	実施例 ４	実施例 ５	比較例 １	比較例 ２
Ａ液 組成 (g)	イオン交換水	566	566	680	649	649	632	649
	乳化剤	2.98	2.98	3.56	3.41	3.41	3.32	3.41
	$t\text{-BuOH}$	66	66	37	75	75	74	75
	APS	1.4	1.4	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56
	NaOH	0.35	-	-	-	-	-	-
	NH_3 (28) aq.	-	1.39	1.24	0.047	1.32	1.32	-
Ｂ液 組成 (g)	イオン交換水	33.33	33.33	37.18	37.18	37.18	37.18	37.18
	EDTA・2Na	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Ｃ液の pH		9.5	9.5	9.5	7.1	9.5	9.5	3.0
Ｄ液 組成 (g)	イオン交換水	180	140	80.2	80.2	85.3	80.2	90.4
	NaOH	1.51	-	-	-	-	-	-
	NH_3 (28) aq.	-	36.7	9.16	-	4.6	9.16	-
	ロンガリット	0.59	0.59	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
Ｄ液の アルカリ/還元剤 のモル比		10	158	71	0	35	71	0

[0067] 各例で得られた２元系ＴＦＥ／Ｅ共重合体について、上記の方法で共重合体組成、Ｑ値、融点１ｓｔ、融点２ｎｄを測定した。その結果を表３、４に示す。表３、４には主な製造条件も示した。

表３～４中、仕込み液は、初期単量体混合ガスの圧入開始前に反応器に仕込んだ液（Ｃ液）である。後添加液は、初期単量体混合ガスの圧入開始後に反応器に添加した液（Ｄ液）である。

仕込み液組成は、仕込み液中の各成分の含有割合を、イオン交換水に対する質量比で示した。なお、ラジカル重合開始剤（ＡＰＳ）並びにその共存成分であるＥＤＴＡ・２Ｎａ及び $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ については、仕込み液組成の記載を省略した。

[0068]

[表3]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
重合温度 (°C)		25	10	10	25
重合圧力 (MPa)		1.92	2.01	1.92	2.02
開始剤		APS-ロン ガリット	APS-ロン ガリット	APS-ロン ガリット	APS-ロン ガリット
仕込み液 組成 (質量比)	イオン交換水	1	1	1	1
	乳化剤	0.005	0.005	0.005	0.005
	t-BuOH	0.11	0.11	0.052	0.11
	NaOH	0.00058	-	-	-
	NH ₃ (28) aq.	-	0.0023	0.0017	6.90×10^{-5}
仕込み液中の水 (g)		600	600	717	686
仕込み液 正イオン濃度 (mol/水L) 完全解離したと仮定	乳化剤由来 (NH ₄ ⁺)	0.0137	0.0137	0.0137	0.0137
	NaOH	0.015	-	-	-
	NH ₃ (28) aq.	-	0.038	0.028	0.001
	合計	0.028	0.052	0.042	0.015
電離度を考慮した仕込み液の 正イオン濃度 (mol/水L) (NH ₃ の Kb=1.8×10 ⁻⁵ とする)		0.0151	0.00096	0.00086	0.00049
後添加液 (D液)	水性媒体 (g)	180	140	80.2	80.2
	NaOH (mol/水L)	0.21	-	-	-
	NH ₃ (28) aq. (mol/水L)	-	4.31	1.88	-
	ロンガリット (mol/水L)	0.0213	0.0273	0.0266	0.0266
	アルカリ/還元剤 (mol 当量比)	10	158	71	0
後添加液体積 L		0.0090	0.0085	0.0155	0.0082
電離度を考慮した重合後の 正イオンモル濃度 (NH ₃ の Kb=1.8×10 ⁻⁵ とする)		0.0314	0.00141	0.00120	0.00061
重合終了時までに添加した 合計アルカリ量 (mol)		0.0091	0.02803	0.02276	0.00078
重合終了時までに添加した 合計ロンガリット量 (mol)		3.4×10^{-5}	3.3×10^{-5}	3.3×10^{-5}	1.7×10^{-5}
重合終了時までに添加した合計 アルカリ/還元剤 mol 当量比		264	861	688	45
水性媒体に対する ラジカル重合開始剤の割合 (ppm)		2089	2085	2051	2034
重合開始時の pH		9.5	9.6	9.5	7.1
重合終了時の pH		9.7	10.2	10	3.6
凝集の有無		無し	無し	無し	無し
2 元系 TFE/E 共重合体 の物性	ポリマー形状	粒状	粒状	粒状	粒状
	ポリマー組成比・TFE/E (mol%)	50/50	51/49	51/49	50/50
	Q 値 (mm ³ /sec.)	19.9	2.11	0.49	1.46
	融点 1st (°C)	293.3	298.5	298.4	292.5
	融点 2nd (°C)	289.4	294.4	293.5	288.6
乳液中の固形分濃度 (%)		10	10	10	10

[0069]

[表4]

		実施例 5	比較例 1	比較例 2
重合温度 (°C)		10	1.8	25
重合圧力 (MPa)		1.94	1.82	1.88
開始剤		APS-ロン ガリット	APS-ロン ガリット	APS-ロン ガリット
仕込み液 組成 (質量比)	イオン交換水	1	1	1
	乳化剤	0.005	0.005	0.005
	t-BuOH	0.11	0.11	0.11
	NaOH	-	-	-
	NH ₃ (28) aq.	0.0019	0.0028	-
仕込み液中の水 (g)		686	669	686
仕込み液 正イオン濃度 (mol/水 L) 完全解離したと仮定	乳化剤由来 (NH ₄ ⁺)	0.0137	0.0137	0.0137
	NaOH	-	-	-
	NH ₃ (28) aq.	0.032	0.032	-
	合計	0.045	0.046	0.014
電離度を考慮した仕込み液の 正イオン濃度 (mol/水 L) (NH ₃ の Kb=1.8×10 ⁻⁵ とする)		0.00090	0.00091	0.00049
後添加液 (D液)	水性媒体 (g)	85.3	80.2	90.4
	NaOH (mol/水 L)	-	-	-
	NH ₃ (28) aq. (mol/水 L)	0.88	1.88	-
	ロンガリット (mol/水 L)	0.0251	0.0266	0.0237
	アルカリ/還元剤 (mol 当量比)	35	71	0
後添加液体積 L		0.0155	0.0150	0.0075
電離度を考慮した重合後の 正イオンモル濃度 (NH ₃ の Kb=1.8×10 ⁻⁵ とする)		0.00123	0.00124	0.00059
重合終了時までに添加した 合計アルカリ量 (mol)		0.02291	0.02400	0.00000
重合終了時までに添加した 合計ロンガリット量 (mol)		3.3×10 ⁻⁵	3.2×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁵
重合終了時までに添加した合計 アルカリ/還元剤 mol 当量比		690	750	0
水性媒体に対する ラジカル重合開始剤の割合 (ppm)		2031	2082	2035
重合開始時の pH		9.5	9.5	3.0
重合終了時の pH		10	重合せず	3.0
凝集の有無		無し		有り
2 元系 TFE/E 共重合体 の物性	ポリマー形状	粒状	重合せず	塊状が主
	ポリマー組成比・TFE/E (mol%)	50/50		-
	Q 値 (mm ³ /sec.)	2.81		-
	融点 1st (°C)	298.0		-
	融点 2nd (°C)	293.2		-
乳液中の固形分濃度 (%)		25	0	7

[0070] 比較例 1 では、重合温度が低いため、重合しなかった。乳化剤のクラフト点は 4 °C 付近に存在する。それ以下の温度ではミセル形成せず重合は進まない。

比較例 2 では、アルカリを添加しなかったため、反応系の pH が低くなり、ラテックスが不安定となり凝集した。

これに対し、実施例 1 ～ 5 では、凝集等の問題なく 2 元系 T F E / E 共重合体を製造できた。なかでも実施例 2、3、5 では、フッ素系溶媒を用いていないにもかかわらず、フッ素系溶媒を用いている特許文献 4 に記載の実施例 1、4 と比べ、高融点の 2 元系 T F E / E 共重合体を得られた。高融点であることから、機械的特性、熱安定性に優れると判断できる。

実施例 2、3、5 で Q 値が低く、融点が高かったのは、重合温度が低かったためと考えられる。特に実施例 3 の結果が優れていたのは、t - B u O H 量が少なくなったことで、連鎖移動が抑制されたためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明の 2 元系 T F E / E 共重合体の製造方法により得られる 2 元系 T F E / E 共重合体は、とりわけ、機械的強度と熱安定性が求められる用途に好適に使用することができる。より具体的には、アパレル等に用いられる多孔質体、電気機器や高電圧配線等に用いられる絶縁体、燃料用ホース等の耐薬品性物、調理器具等に用いられる防汚剤、3 D プリンティング造形物、無機微粒子の成型等に用いられるバインダー、太陽電池セル等の保護膜、摺動性複合材料、紛体塗料用途等、多岐にわたり好適に使用できる。

[0072] なお、2017 年 4 月 28 日に出願された日本特許出願 2017-089846 号の明細書、特許請求の範囲、図面、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。

請求の範囲

- [請求項1] 水と水溶性有機溶剤との混合液又は水である水性媒体、乳化剤及び前記水性媒体に対して10～5000ppmのラジカル重合開始剤を含む反応系にて、テトラフルオロエチレンとエチレンとを、テトラフルオロエチレンとエチレンとの合計量に対してテトラフルオロエチレンを60～85モル%、エチレンを40～15モル%の比率を保持して重合させ、2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体を製造する方法であって、
- 前記ラジカル重合開始剤が、水中で還元されたときにラジカルを発生するものであり、
- 重合温度が5～40℃であり、
- 重合反応に伴って発生する酸を中和するアルカリを、重合開始前及び重合中の少なくとも一方にて前記反応系に添加すると共に、前記ラジカル重合開始剤を還元する還元剤を一括で、又は連続的若しくは間欠的に前記反応系に添加する、2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体の製造方法。
- [請求項2] 重合開始時から重合終了までの期間において前記反応系のpHが3.5～12である、請求項1に記載の2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記アルカリの少なくとも一部を、重合中に連続的又は間欠的に前記反応系に添加する請求項1又は2に記載の2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記乳化剤の添加量（重合工程で使用される全量）が、2元系TFE／E共重合体の収量に対して1,500～20,000ppmである、請求項1～3のいずれか1項に記載の2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記還元剤の添加量（重合工程で使用される全量）が、ラジカル重合開始剤100質量部に対して1～200質量部である、請求項1～

4のいずれか1項に記載の2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記アルカリが、アンモニア又はアルカリ金属水酸化物である、請求項1～5のいずれか1項に記載の2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体の製造方法。

[請求項7] 重合圧力を1.8～5.0 MPaに保持して重合させる、請求項1～6のいずれか1項に記載の2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体の製造方法。

[請求項8] テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計量に対するテトラフルオロエチレン単位の割合が45～65モル%であり、
ASTM 1238に準拠して温度320℃、荷重588.4 Nにて測定される容量流速が10 mm³/秒以下である、2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体。

[請求項9] テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計量に対するテトラフルオロエチレン単位の割合が45～65モル%であり、
下記測定方法により測定される融点1_{st}が294～300℃である、2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体。

「融点の測定方法」

示差走査熱量測定法で融解による吸熱ピークを測定する。測定中の温度推移プログラムは-20℃→310℃→-70℃→310℃とし、各昇温速度は10℃/分、降温速度は5℃/分とする。最初の昇温時の融解熱による吸熱ピークにおける温度を「融点1_{st}」とし、-70℃まで降温した後の2度目の昇温時の融解熱による吸熱ピークにおける温度を「融点2_{nd}」とする。

[請求項10] テトラフルオロエチレン単位とエチレン単位との合計量に対するテトラフルオロエチレン単位の割合が45～65モル%であり、
下記測定方法により測定される融点2_{nd}が290～295℃である、2元系テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体。

「融点の測定方法」

示差走査熱量測定法で融解による吸熱ピークを測定する。測定中の温度推移プログラムは $-20^{\circ}\text{C} \rightarrow 310^{\circ}\text{C} \rightarrow -70^{\circ}\text{C} \rightarrow 310^{\circ}\text{C}$ とし、各昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、降温速度は $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とする。最初の昇温時の融解熱による吸熱ピークにおける温度を「融点1 s t」とし、 -70°C まで降温した後の2度目の昇温時の融解熱による吸熱ピークにおける温度を「融点2 n d」とする。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017080

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F2/24 (2006.01) i, C08F210/02 (2006.01) i, C08F214/26 (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)

Int.Cl. C08F

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104945551 A (ZHEJIANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, LTD.) 30 September 2015, claims, example 26 (Family: none)	1-10
Y	JP 49-62584 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 18 June 1974, claims, page 3, upper right column, line 3 to lower left column, line 10 (Family: none)	1-10
Y	WO 2017/069069 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27 April 2017, claims, examples & TW 201730224 A	1-10



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

"I" 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

25 June 2018 (25.06.2018)

Date of mailing of the international search report

31 July 2018 (31.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017080

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/50319 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 07 October 1999, claims, pages 14-17 & US 2004/0147698 A1 (claims, paragraphs [0069]-[0090]) & EP 1097948 A1 & CN 1293681 A & KR 10-2005- 0115335 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/24(2006.01)i, C08F210/02(2006.01)i, C08F214/26(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 (IPC))

Int.Cl. C08F

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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/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
Y	CN 104945551 A (ZHEJIANG RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, LTD.) 2015.09.30, 特許請求の範囲、実施例26 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 49-62584 A (旭硝子株式会社) 1974.06.18, 特許請求の範囲、3 頁右上欄3行-左下欄10行 (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 2017/069069 A1 (旭硝子株式会社) 2017.04.27, 請求の範囲、実 施例 & TW 201730224 A	1-10

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

25.06.2018

国際調査報告の発送日

31.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

渡辺 陽子

4 J

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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
Y	WO 99/50319 A1 (ダイキン工業株式会社) 1999.10.07, 請求の範囲、 14頁－17頁 & US 2004/0147698 A1 (Claims, [0069]－[0090]) & EP 1097948 A1 & CN 1293681 A & KR 10-2005-0115335 A	1－10