

(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
2022年9月1日(01.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/181846 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) H01B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/008464
- (22) 国際出願日: 2022年2月28日(28.02.2022)
- (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 2021-031109 2021年2月26日(26.02.2021) JP
- (71) 出願人: 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2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 井坂 忠晴 (ISAKA, Tadaharu); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 善家 佑美 (ZENKE, Yumi); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山本 有香里 (YAMAMOTO, Yukari); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル 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, IT, JM, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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: FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体

(57) Abstract: Provided is a fluorine-containing copolymer comprising tetrafluoroethylene units, hexafluoropropylene units, and perfluoro(ethyl vinyl ether) units, wherein the content of the hexafluoropropylene units is 10.5-11.6 mass% relative to all monomer units, the content of the perfluoro(ethyl vinyl ether) units is 1.2-2.4 mass% relative to all monomer units, the melt flow rate at 372°C is 28.0-40.0 g/10 minutes, and the total number of -CF₂H, carbonyl group-containing terminal groups, -CF=CF₂ and -CH₂OH is not more than 25 per 10⁶ main chain carbon atoms.

(57) 要約: テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびパーフルオロ(エチルビニルエーテル)単位を含有する含フッ素共重合体であって、ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、10.5~11.6質量%であり、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.2~2.4質量%であり、372°Cにおけるメルトフローレートが28.0~40.0g/10分であり、-CF₂H、カルボニル基含有末端基、-CF=CF₂および-CF₂OHの合計数が、主鎖炭素数10⁶個あたり、25個以下である含フッ素共重合体を提供する。

WO 2022/181846 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素共重合体

技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素共重合体に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、食品以外の液体および食品との非汚染性の接触用物品であって、この中で上記の食品以外の液体または食品に接触している上記物品の少なくとも表面が、重合したままでイオン性化学種、分散剤およびハロカーボン溶媒重合媒体を含まない熔融加工性パーフルオロポリマーである物品が記載されている。

[0003] 特許文献2には、少なくとも一部が含フッ素溶融樹脂から成ることを特徴とする培養器が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2009-540105号公報

特許文献2：特公平6-40813号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示では、140℃耐摩耗性、耐オゾン性、耐熱老化性、水蒸気透過性、酸素低透過性、100℃高温時剛性、110℃耐引張クリープ特性、押出成形性に優れる含フッ素共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

[0006] 本開示によれば、テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびパーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位を含有する含フッ素共重合体であって、ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、10.5～11.6質量%であり、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.2～2.4質

量%であり、372℃におけるメルトフローレートが28.0~40.0g/10分であり、 $-CF_2H$ 、カルボニル基含有末端基、 $-CF=CF_2$ および $-CH_2OH$ の合計数が、主鎖炭素数 10^6 個あたり、25個以下である含フッ素共重合体が提供される。

[0007] ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、10.7~11.5質量%であることが好ましい。

パーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.4~1.8質量%であることが好ましい。

372℃におけるメルトフローレートが、30.0~39.9g/10分であることが好ましい。

372℃におけるメルトフローレートが、33.0~39.9g/10分であることが好ましい。

[0008] また、本開示によれば、上記の含フッ素共重合体を含有する射出成形体が提供される。

[0009] また、本開示によれば、上記の含フッ素共重合体を含有する被覆層を備える被覆電線が提供される。

[0010] また、本開示によれば、上記の含フッ素共重合体を含有する成形体であって、前記成形体が、容器、チューブ、フィルムまたは電線被覆である成形体が提供される。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、140℃耐摩耗性、耐オゾン性、耐熱老化性、水蒸気透過性、酸素低透過性、100℃高温時剛性、110℃耐引張クリープ特性、押出成形性に優れる含フッ素共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

[0012] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0013] 本開示の含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン（TFE）単位、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）単位およびパーフルオロ（エチルビニ

ルエーテル) (PEVE) 単位を含有する。

[0014] 特許文献2には、培養器は、動植物の細胞、組織、器官等、または微生物を培養するための環境を与える為、種々の性質、たとえば光透過性、低透湿性、耐久性、耐薬品性を満足させることが要求されることが記載されている。そして、特許文献2では、雑菌が侵入せず、良好な通気性および低透湿性を有し、しかもガラスに劣らない光透過性をもつ、割れない培養器として、少なくとも一部が含フッ素溶融樹脂から成ることを特徴とする培養器が提案されている。このような培養器は、一部の菌や微生物の培養には好適であるが、嫌気性細菌や、培養器内の湿度を調整しながら培養する必要がある細菌などの培養には好適に用いることができない。

[0015] そこで、嫌気性細菌などに使用できる容器の構成材料について鋭意検討したところ、TFE単位、HFP単位およびPEVE単位を含有する含フッ素共重合体を用いること、さらには、含フッ素共重合体のHFP単位およびPEVE単位の含有量、メルトフローレートならびに官能基数を適切に調整することによって、水蒸気を透過させやすく、酸素を透過させにくい成形体を得ることができる含フッ素共重合体が見出された。さらには、このような含フッ素共重合体から得られる成形体が、140℃耐摩耗性、耐オゾン性、耐熱老化性、100℃高温時剛性、110℃耐引張クリープ特性にも優れることから、高温での殺菌、オゾン水や過酸化水素水を用いた殺菌にも耐え、繰り返し使用しても摩耗しにくい容器を得ることができる。

[0016] また、このような含フッ素共重合体は、押出圧力が低く、容易に成形することができる。したがって、本開示の含フッ素共重合体を射出成形法や押出成形法により成形することによって、フィルムなどの成形体を容易に得ることができる。

[0017] 本開示の含フッ素共重合体は溶融加工性のフッ素樹脂である。溶融加工性とは、押出機および射出成形機などの従来の加工機器を用いて、ポリマーを溶融して加工することが可能であることを意味する。

[0018] 含フッ素共重合体のHFP単位の含有量は、全単量体単位に対して、10

、5～11.6質量%であり、好ましくは10.6質量%以上であり、より好ましくは10.7質量%以上であり、好ましくは11.5質量%以下である。HFP単位の含有量が少なすぎると、140℃耐摩耗性、水蒸気透過性に優れた成形体を得ることができない。HFP単位の含有量が多すぎると、100℃高温時剛性、110℃耐引張クリープ特性に優れた成形体を得ることができない。

[0019] 含フッ素共重合体のPEVE単位の含有量は、全単量体単位に対して、1.2～2.4質量%であり、好ましくは1.3質量%以上であり、より好ましくは1.4質量%以上であり、好ましくは2.3質量%以下であり、より好ましくは2.2質量%以下であり、さらに好ましくは2.1質量%以下であり、尚さらに好ましくは2.0質量%以下であり、特に好ましくは1.9質量%以下であり、最も好ましくは1.8質量%以下である。PEVE単位の含有量が上記範囲内にあることにより、140℃耐摩耗性、耐オゾン性、耐熱老化性、水蒸気透過性、酸素低透過性、100℃高温時剛性、110℃耐引張クリープ特性、押出成形性に優れた成形体を得ることができる。PEVE単位の含有量が少なすぎると、140℃耐摩耗性、耐オゾン性、耐熱老化性に優れた成形体を得ることができない。

[0020] 含フッ素共重合体のTFE単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは86.0質量%以上であり、より好ましくは86.3質量%以上であり、さらに好ましくは86.5質量%以上であり、尚さらに好ましくは86.7質量%以上であり、好ましくは88.3質量%以下であり、より好ましくは88.1質量%以下であり、さらに好ましくは87.9質量%以下である。また、HFP単位、PEVE単位、TFE単位およびその他の単量体単位の含有量の合計が100質量%となるように、TFE単位の含有量を選択してもよい。

[0021] 本開示の含フッ素共重合体は、上記の3つの単量体単位を含有するものであれば、上記の3つの単量体単位のみを含有する共重合体であっても、上記の3つの単量体単位およびその他の単量体単位を含有する共重合体であって

もよい。

- [0022] その他の単量体としては、TFE、HFPおよびPEVEと共重合可能な単量体であれば特に限定されず、フルオロモノマーであっても、フッ素非含有モノマーであってもよい。
- [0023] フルオロモノマーとしては、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン、 $\text{CH}_2=\text{CZ}^1(\text{CF}_2)_n\text{Z}^2$ (式中、 Z^1 はHまたはF、 Z^2 はH、FまたはCl、 n は1~10の整数である)で表される単量体、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}^f1$ (式中、 R^f1 は炭素数1~8のパーフルオロアルキル基)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル) [PAVE] (ただし、PEVEを除く)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{R}^f2$ (式中、 R^f2 は、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基)で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール [PDD]、および、パーフルオロ-2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン [PMD] からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0024] $\text{CH}_2=\text{CZ}^1(\text{CF}_2)_n\text{Z}^2$ で表される単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{C}_3\text{F}_6\text{H}$ などが挙げられる。
- [0025] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OR}^f1$ で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ などが挙げられる。
- [0026] フッ素非含有モノマーとしては、TFE、HFPおよびPEVEと共重合可能な炭化水素系モノマーなどが挙げられる。炭化水素系モノマーとしては、たとえば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のアルケン類；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 n -酪酸ビニル、

イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パラ-*t*-ブチル安息香酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、モノクロル酢酸ビニル、アジピン酸ビニル、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、ソルビン酸ビニル、桂皮酸ビニル、ウンデシレン酸ビニル、ヒドロキシ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピオン酸ビニル、ヒドロキシ酪酸ビニル、ヒドロキシ吉草酸ビニル、ヒドロキシイソ酪酸ビニル、ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸ビニル等のビニルエステル類；エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル等のアルキルアリルエーテル類；エチルアリルエステル、プロピルアリルエステル、ブチルアリルエステル、イソブチルアリルエステル、シクロヘキシルアリルエステル等のアルキルアリルエステル類等が挙げられる。

[0027] フッ素非含有モノマーとしては、また、TFE、HFPおよびPEVEと共重合可能な官能基含有炭化水素系モノマーであってもよい。官能基含有炭化水素系モノマーとしては、例えば、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類；グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等のグリシジル基を有するフッ素非含有モノマー；アミノアルキルビニルエーテル、アミノアルキルアリルエーテル等のアミノ基を有するフッ素非含有モノマー；（メタ）アクリルアミド、メチロールアクリルアミド等のアミド基を有するフッ素非含有モノマー；臭素含有オレフィン、ヨウ素含有オレフィン、臭素含有ビニルエーテル、ヨウ素含有ビニルエーテル；ニトリル基を有するフッ素非含有モノマー等が挙げられる。

[0028] 本開示の含フッ素共重合体におけるその他の単量体単位の含有量としては、全単量体単位に対して、好ましくは0～2.3質量%であり、より好まし

くは1.1質量%以下であり、さらに好ましくは0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.1質量%以下である。

[0029] 含フッ素共重合体のメルトフローレート (MFR) は、28.0~40.0 g/10分であり、好ましくは28.1 g/10分以上であり、より好ましくは29.0 g/10分以上であり、さらに好ましくは30.0 g/10分以上であり、特に好ましくは32.0 g/10分以上であり、最も好ましくは33.0 g/10分以上であり、好ましくは39.9 g/10分以下である。MFRが低すぎると、酸素低透過性、100℃高温時剛性、押出成形性に優れる成形体を得ることができない。MFRが高すぎると、耐オゾン性、耐熱老化性に優れる成形体を得ることができない。

[0030] 本開示において、メルトフローレートは、ASTM D-1238に準拠して、メルトインデクサーG-01 (東洋精機製作所製) を用い、372℃、5 kg荷重下で、内径2 mm、長さ8 mmのダイから10分間あたりに流出するポリマーの質量 (g/10分) として得られる値である。

[0031] MFRは、単量体を重合する際に用いる重合開始剤の種類および量、連鎖移動剤の種類および量などを調整することによって、調整することができる。

[0032] 含フッ素共重合体の主鎖炭素数 10^6 個当たりの $-CF_2H$ 、カルボニル基含有末端基、 $-CF=CF_2$ および $-CH_2OH$ の合計数は、25個以下である。これらの官能基の合計数は、好ましくは21個未満である。これらの官能基の合計数が上記範囲内にあることにより、耐オゾン性に優れており、過酸化水素水などの薬液にフッ素イオンを溶出させにくい成形体を得ることができる。

[0033] カルボニル基含有末端基は、たとえば、 $-COF$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ (Rはアルキル基)、 $-CONH_2$ 、および、 $-O(C=O)O-R$ (Rはアルキル基) である。 $-COOR$ および $-O(C=O)O-R$ が有するアルキル基 (R) の種類は、含フッ素共重合体を製造する際に用いた重合開始剤、連鎖移動剤などにより決まり、たとえば、 $-CH_3$ などの炭素数1~6のア

ルキル基である。

[0034] 上記官能基の種類のご同定および官能基数の測定には、赤外分光分析法を用いることができる。

[0035] 官能基数については、具体的には、以下の方法で測定する。まず、上記含フッ素共重合体をコールドプレスにより成形して、厚さ0.25~0.30 mmのフィルムを作製する。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析により分析して、上記含フッ素共重合体の赤外吸収スペクトルを得、完全にフッ素化されて官能基が存在しないベーススペクトルとの差スペクトルを得る。この差スペクトルに現れる特定の官能基の吸収ピークから、下記式(A)に従って、上記含フッ素共重合体における炭素原子 1×10^6 個あたりの官能基数Nを算出する。

$$[0036] \quad N = I \times K / t \quad (A)$$

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

[0037] 参考までに、いくつかの官能基について、吸収周波数、モル吸光係数および補正係数を表1に示す。また、モル吸光係数は低分子モデル化合物のFT-IR測定データから決定したものである。

[表1]

表1

官能基	吸収周波数 (cm^{-1})	モル吸光係数 (l/cm/mol)	補正係数	モデル化合物
-COF	1883	600	388	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$
-COOH free	1815	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
-COOH bonded	1779	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
-COOCH ₃	1795	680	342	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_3$
-CONH ₂	3436	506	460	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$
-CH ₂ OH ₂ , -OH	3648	104	2236	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$
-CF ₂ H	3020	8.8	26485	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
-CF=CF ₂	1795	635	366	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

[0038] $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COF}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

、 $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ の吸収周波数は、それぞれ表中に示す、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ freeと $-\text{COOH}$ bonded、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{CONH}_2$ の吸収周波数から数十カイザー (cm^{-1}) 低くなる。

[0039] たとえば、 $-\text{COF}$ の官能基数とは、 $-\text{CF}_2\text{COF}$ に起因する吸収周波数 1883 cm^{-1} の吸収ピークから求めた官能基数と、 $-\text{CH}_2\text{COF}$ に起因する吸収周波数 1840 cm^{-1} の吸収ピークから求めた官能基数との合計である。

[0040] また、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基の数は、核磁気共鳴装置を用い、測定温度を（ポリマーの融点+20） $^{\circ}\text{C}$ として ^{19}F -NMR測定を行い、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 基のピーク積分値からも求めることができる。

[0041] $-\text{CF}_2\text{H}$ 基などの官能基は、含フッ素共重合体の主鎖末端または側鎖末端に存在する官能基、および、主鎖中または側鎖中に存在する官能基である。これらの官能基は、たとえば、含フッ素共重合体を製造する際に用いた連鎖移動剤や重合開始剤によって、含フッ素共重合体に導入される。たとえば、連鎖移動剤としてアルコールを使用する、あるいは重合開始剤として $-\text{CH}_2\text{OH}$ の構造を有する過酸化物を使用した場合、含フッ素共重合体の主鎖末端に $-\text{CH}_2\text{OH}$ が導入される。また、官能基を有する単量体を重合することによって、上記官能基が含フッ素共重合体の側鎖末端に導入される。

[0042] このような官能基を有する含フッ素共重合体に対して、湿潤熱処理、フッ素化処理などの処理をすることによって、上記範囲内の官能基数を有する含フッ素共重合体を得ることができる。本開示の含フッ素共重合体は、湿潤熱処理またはフッ素化処理されたものであることが好ましく、フッ素化処理されたものであることがより好ましい。本開示の含フッ素共重合体は、 $-\text{CF}_3$ 末端基を有することも好ましい。

[0043] 含フッ素共重合体の融点は、好ましくは $220\sim 290^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $240\sim 280^{\circ}\text{C}$ である。融点が上記範囲内にあることにより、 140°C 耐摩耗性、耐オゾン性、耐熱老化性、水蒸気透過性、酸素低透過性、 100°C 高温時剛性、 110°C 耐引張クリープ特性、押出成形性に一層優れ

る成形体を得ることができる。

[0044] 本開示において、融点は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて測定できる。

[0045] 含フッ素共重合体の酸素透過係数は、好ましくは $710\text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot 24\text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下である。本開示の含フッ素共重合体は、HFP単位およびPEVE単位の含有量、メルトフローレート(MFR)ならびに官能基数が適切に調整されていることから、優れた酸素低透過性を有している。

[0046] 本開示において、酸素透過係数は、試験温度 70°C 、試験湿度 $0\% \text{RH}$ の条件で、測定できる。酸素透過係数の具体的な測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。

[0047] 本開示の含フッ素共重合体は、水蒸気透過度が、好ましくは $17.0\text{ g} \cdot \text{cm} / \text{m}^2$ 以上である。水蒸気透過度が上記範囲内にあることにより、本開示の含フッ素共重合体を用いて、培養器などの容器を作製した場合に、容器内の湿度を適切に制御することができる。

[0048] 本開示の含フッ素共重合体は、過酸化水素水への浸漬試験において検出される溶出フッ素イオン量が、質量基準で、好ましくは 4.0 ppm 以下であり、より好ましくは 3.0 ppm 以下であり、より好ましくは 2.8 ppm 以下である。溶出フッ素イオン量が上記範囲内にあることにより、本開示の含フッ素共重合体を用いて、培養器などの容器を作製した場合に、溶出したフッ素イオンによる影響がほとんどなくなる。

[0049] 本開示において、過酸化水素水への浸漬試験は、含フッ素共重合体を用いて、成形体($15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$)10枚に相当する重量を有する試験片を作製し、試験片と 15 g の3質量%過酸化水素水溶液とを入れたポリプロピレン製ボトルを、 95°C の恒温槽に入れて、20時間放置することにより、行うことができる。

[0050] 本開示の含フッ素共重合体は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などのいずれの重合方法によっても製造することができる。これらの重合方法において、温度、圧力等の各条件、重合開始剤、連鎖移動剤、溶媒やその

他の添加剤は、所望の含フッ素共重合体の組成や量に応じて適宜設定することができる。

[0051] 重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤または水溶性ラジカル開始剤を使用できる。

[0052] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえば、

ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類；

t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類；

ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；

ジ[フルオロ（またはフルオロクロロ）アシル]パーオキサイド類；

などが代表的なものとしてあげられる。

[0053] ジ[フルオロ（またはフルオロクロロ）アシル]パーオキサイド類としては、 $[(RfCOO)-]_2$ （Rfは、パーフルオロアルキル基、 ω -ハイドロパーフルオロアルキル基またはフルオロクロロアルキル基）で表されるジアシルパーオキサイドが挙げられる。

[0054] ジ[フルオロ（またはフルオロクロロ）アシル]パーオキサイド類としては、たとえば、ジ(ω -ハイドロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω -ハイドロテトラデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロパレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロヘキサフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロドデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(ω -クロロテトラデカ

フルオロオクタノイル) パーオキサイド、 ω -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル- ω -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、 ω -クロロヘキサフルオロブチリル- ω -クロロドデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、 ω -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチリル-パーオキサイド、ジ(ジクロロペンタフルオロブタノイル) パーオキサイド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ(テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル) パーオキサイド、ジ(ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル) パーオキサイド、ジ(ウンデカクロロトリアコンタフルオロドコサノイル) パーオキサイドなどが挙げられる。

[0055] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ素酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルヒドロパーオキサイドなどがあげられる。亜硫酸塩類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対して0.1~20倍であってよい。

[0056] 重合開始剤として、油溶性ラジカル重合開始剤を用いると、 $-COF$ および $-COOH$ の生成を回避でき、含フッ素共重合体の $-COF$ および $-COOH$ の合計数を容易に上述した範囲に調整できることから好ましい。また、油溶性ラジカル重合開始剤を用いると、 $-CF_2H$ 、カルボニル基含有末端基、 $-CF=CF_2$ および $-CH_2OH$ の合計数を上述した範囲に調整することも容易になる傾向がある。特に、油溶性ラジカル重合開始剤を用いた懸濁重合により、含フッ素共重合体を製造することが好適である。油溶性ラジカル重合開始剤としては、ジアルキルパーオキシカーボネート類およびジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートおよびジ(ω -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイドからなる群より選択され

る少なくとも1種がより好ましい。

[0057] 連鎖移動剤としては、たとえば、エタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；トルエン、キシレン等の芳香族類；アセトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；メタノール、エタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール等のアルコール類；メチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素；3-フルオロベンゾトリフルオライド等が挙げられる。添加量是用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより変わりうるが、通常、溶媒100質量部に対して0.01~20質量部の範囲で使用される。

[0058] たとえば、重合開始剤として、ジアルキルパーオキシカーボネート類、ジ[フルオロ（またはフルオロクロロ）アシル]パーオキサイド類などを用いる場合、得られる含フッ素共重合体の分子量が高くなりすぎ、所望のメルトフローレートに調整することが容易でない場合があるが、連鎖移動剤を用いて、分子量を調整することができる。特に、アルコール類などの連鎖移動剤および油溶性ラジカル重合開始剤を用いた懸濁重合により、含フッ素共重合体を製造することが好適である。

[0059] 溶媒としては、水、水とアルコールとの混合溶媒等が挙げられる。また、本開示の含フッ素共重合体の重合に用いるモノマーを、溶媒として用いることもできる。

[0060] 懸濁重合では、水に加えて、フッ素系溶媒を使用してもよい。フッ素系溶媒としては、 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$ 等のハイドロクロロフルオロアルカン類； $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ 等のクロロフルオロアルカン類；パーフルオロシクロブタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等のパーフルオロアルカン類等が挙げられ、なかでも、パーフルオロアルカン類が好ましい。フッ素系溶媒の使用量は、懸濁性および経済性の面から、溶媒100質量部に対し

て、10～100質量部が好ましい。

[0061] 重合温度としては特に限定されず、0～100℃であってよい。また、重合開始剤として、ジアルキルパーオキシカーボネート類、ジ〔フルオロ（またはフルオロクロロ）アシル〕パーオキサイド類などを用いる場合など、重合開始剤の分解速度が速すぎる場合には、重合温度を0～35℃の範囲とするなど、比較的低温の重合温度を採用することが好ましい。

[0062] 重合圧力は、用いる溶媒の種類、溶媒の量、蒸気圧、重合温度などの他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常、0～9.8 MPa Gであってよい。重合圧力は、好ましくは0.1～5 MPa G、より好ましくは0.5～2 MPa G、さらに好ましくは0.5～1.5 MPa Gである。また、重合圧力を1.5 MPa G以上とすると、生産効率を向上させることができる。

[0063] 重合における添加剤としては、たとえば、懸濁安定剤が挙げられる。懸濁安定剤としては、従来公知のものであれば特に限定されず、メチルセルロース、ポリビニルアルコール等を使用することができる。懸濁安定剤を用いると、重合反応により生成する懸濁粒子が水性媒体に安定に分散するので、ガラスライニングなどの付着防止処理を施していないSUS製の反応槽を使用しても、反応槽に懸濁粒子が付着しにくい。したがって、高圧に耐える反応槽を使用することができるので、高圧下での重合が可能となり、生産効率を向上させることができる。これに対し、懸濁安定剤を用いずに重合を行った場合、付着防止処理を施していないSUS製の反応槽を使用すると、懸濁粒子が付着して生産効率が低下するおそれがある。懸濁安定剤の水性媒体に対する濃度は、条件によって適宜調節することができる。

[0064] 重合反応によりフルオロポリマーを含む水性分散液が得られる場合は、水性分散液中に含まれる含フッ素共重合体を凝析させ、洗浄し、乾燥することにより乾燥フルオロポリマーを回収してもよい。また、重合反応により含フッ素共重合体がスラリーとして得られる場合は、反応容器からスラリーを取り出し、洗浄し、乾燥することにより乾燥フルオロポリマーを回収してもよい。乾燥することによりパウダの形状で含フッ素共重合体を回収できる。

- [0065] 重合により得られた含フッ素共重合体を、ペレットに成形してもよい。ペレットに成形する成形方法としては、特に限定はなく、従来公知の方法を用いることができる。たとえば、単軸押出機、二軸押出機、タンDEM押出機を用いて含フッ素共重合体を溶融押し出し、所定長さに切断してペレット状に成形する方法などが挙げられる。溶融押し出しする際の押し出し温度は、含フッ素共重合体の溶融粘度や製造方法により変える必要があり、好ましくは含フッ素共重合体の融点+20℃~含フッ素共重合体の融点+140℃である。含フッ素共重合体の切断方法は、特に限定は無く、ストランドカット方式、ホットカット方式、アンダーウオーターカット方式、シートカット方式などの従来公知の方法を採用できる。得られたペレットを、加熱することにより、ペレット中の揮発分を除去してもよい（脱気処理）。得られたペレットを、30~200℃の温水、100~200℃の水蒸気、または、40~200℃の温風と接触させて処理してもよい。
- [0066] 重合により得られた含フッ素共重合体を、空気および水の存在下で、100℃以上の温度に加熱してもよい（湿潤熱処理）。湿潤熱処理の方法としては、たとえば、押出機を用いて、空気および水を供給しながら、重合により得られた含フッ素共重合体を溶融させ、押し出す方法が挙げられる。湿潤熱処理により、含フッ素共重合体の-COF、-COOHなどの熱的に不安定な官能基を、熱的に比較的安定な-CF₂Hに変換することができ、含フッ素共重合体の-CF₂H、カルボニル基含有末端基、-CF=CF₂および-CH₂OHの合計数を容易に上述した範囲に調整できる。空気および水に加えて、アルカリ金属塩の存在下で、含フッ素共重合体を加熱することにより、-CF₂Hへの変換反応を促進することができる。しかしながら、含フッ素共重合体の用途によっては、アルカリ金属塩による汚染を回避すべきであることに留意すべきである。
- [0067] 重合により得られた含フッ素共重合体を、フッ素化処理してもよい。過酸化水素水などの薬液にフッ素イオンを溶出させにくい成形体を得る観点から、含フッ素共重合体をフッ素化処理することが好ましい。フッ素化処理は、

フッ素化処理されていない含フッ素共重合体とフッ素含有化合物とを接触させることにより行うことができる。フッ素化処理により、含フッ素共重合体の $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 、 $-CF=CF_2$ 、 $-CONH_2$ などの熱的に不安定な官能基、および、熱的に比較的安定な $-CF_2H$ などの官能基を、熱的に極めて安定な $-CF_3$ に変換することができる。結果として、含フッ素共重合体の $-CF_2H$ 、カルボニル基含有末端基、 $-CF=CF_2$ および $-CH_2OH$ の合計数を容易に上述した範囲に調整できる。

[0068] フッ素含有化合物としては特に限定されないが、フッ素化処理条件下にてフッ素ラジカルを発生するフッ素ラジカル源が挙げられる。上記フッ素ラジカル源としては、 F_2 ガス、 CoF_3 、 AgF_2 、 UF_6 、 OF_2 、 N_2F_2 、 CF_3OF 、フッ化ハロゲン（たとえば IF_5 、 ClF_3 ）などが挙げられる。

[0069] F_2 ガスなどのフッ素ラジカル源は、100%濃度のものであってもよいが、安全性の面から不活性ガスと混合し、5~50質量%に希釈して使用することが好ましく、15~30質量%に希釈して使用することがより好ましい。上記不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどが挙げられるが、経済的な面より窒素ガスが好ましい。

[0070] フッ素化処理の条件は、特に限定されず、溶融させた状態の含フッ素共重合体とフッ素含有化合物とを接触させてもよいが、通常、含フッ素共重合体の融点以下、好ましくは20~220℃、より好ましくは100~200℃の温度下で行うことができる。上記フッ素化処理は、一般に1~30時間、好ましくは5~25時間行う。フッ素化処理は、フッ素化処理されていない含フッ素共重合体をフッ素ガス（ F_2 ガス）と接触させるものが好ましい。

[0071] 本開示の含フッ素共重合体と、必要に応じてその他の成分とを混合し、組成物を得てもよい。その他の成分としては、充填剤、可塑剤、加工助剤、離型剤、顔料、難燃剤、滑剤、光安定剤、耐候安定剤、導電剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、発泡剤、香料、オイル、柔軟化剤、脱フッ化水素剤等を挙げることができる。

[0072] 充填剤としては、たとえば、シリカ、カオリン、クレー、有機化クレー、

タルク、マイカ、アルミナ、炭酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、架橋ポリスチレン、チタン酸カリウム、カーボン、チッ化ホウ素、カーボンナノチューブ、ガラス繊維等が挙げられる。導電剤としてはカーボンブラック等があげられる。可塑剤としては、ジオクチルフタル酸、ペンタエリスリトール等があげられる。加工助剤としては、カルナバワックス、スルホン化合物、低分子量ポリエチレン、フッ素系助剤等があげられる。脱フッ化水素剤としては有機オニウム、アミジン類等があげられる。

[0073] また、上記その他の成分として、上記した含フッ素共重合体以外のその他のポリマーを用いてもよい。その他のポリマーとしては、上記した含フッ素共重合体以外のフッ素樹脂、フッ素ゴム、非フッ素化ポリマーなどが挙げられる。

[0074] 上記組成物の製造方法としては、含フッ素共重合体とその他の成分とを乾式で混合する方法や、含フッ素共重合体とその他の成分とを予め混合機で混合し、次いで、ニーダー、溶融押出し機等で溶融混練する方法等を挙げることができる。

[0075] 本開示の含フッ素共重合体または上記の組成物は、加工助剤、成形材料等として使用できるが、成形材料として使用することが好適である。また、本開示の含フッ素共重合体の水性分散液、溶液、懸濁液、および共重合体／溶媒系も利用可能であり、これらは塗料として塗布したり、包封、含浸、フィルムの流れに使用したりできる。しかし、本開示の含フッ素共重合体は上述した特性を有するものであるため、上記成形材料として使用することが好ましい。

[0076] 本開示の含フッ素共重合体または上記の組成物を成形して、成形体を得てもよい。

[0077] 上記含フッ素共重合体または上記組成物を成形する方法は特に限定されず、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、ブロー成形法、トランスファー成形法、ロト成形法、ロトライニング成形法等が挙げられる。成形方法として

は、なかでも、押出成形法、圧縮成形法、射出成形法またはトランスファー成形法が好ましく、高い生産性で成形体を生産できることから、射出成形法、押出成形法またはトランスファー成形法がより好ましく、射出成形法がさらに好ましい。すなわち、成形体としては、押出成形体、圧縮成形体、射出成形体またはトランスファー成形体であることが好ましく、高い生産性で生産できることから、射出成形体、押出成形体またはトランスファー成形体であることがより好ましく、射出成形体であることがさらに好ましい。本開示の含フッ素共重合体を射出成形法により成形することにより、美しい成形体を得ることができる。

[0078] 本開示の含フッ素共重合体を含有する成形体としては、たとえば、ナット、ボルト、継手、フィルム、ボトル、ガスケット、電線被覆、チューブ、ホース、パイプ、バルブ、シート、シール、パッキン、タンク、ローラー、容器、コック、コネクタ、フィルターハウジング、フィルターケース、流量計、ポンプ、ウェハーキャリア、ウェハーボックス等であってもよい。

[0079] 本開示の含フッ素共重合体、上記の組成物、または上記の成形体は、例えば、次の用途に使用できる。

食品包装用フィルム、食品製造工程で使用する流体移送ラインのライニング材、パッキン、シール材、シート等の食品製造装置用流体移送部材；

薬品用の薬栓、包装フィルム、薬品製造工程で使用する流体移送ラインのライニング材、パッキン、シール材、シート等の薬液移送部材；

化学プラントや半導体工場の薬液タンクや配管の内面ライニング部材；

自動車の燃料系統並びに周辺装置に用いられるO（角）リング・チューブ・パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材等、自動車のAT装置に用いられるホース、シール材等の燃料移送部材；

自動車のエンジン並びに周辺装置に用いられるキャブレターのフランジガスケット、シャフトシール、バルブステムシール、シール材、ホース等、自動車のブレーキホース、エアコンホース、ラジエーターホース、電線被覆材等のその他の自動車部材；

半導体製造装置のO（角）リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材、ロール、ガスケット、ダイヤフラム、継手等の半導体装置用薬液移送部材；

塗装設備用の塗装ロール、ホース、チューブ、インク用容器等の塗装・インク用部材；

飲食物用のチューブ又は飲食物用ホース等のチューブ、ホース、ベルト、パッキン、継手等の飲食物移送部材、食品包装材、ガラス調理機器；

廃液輸送用のチューブ、ホース等の廃液輸送用部材；

高温液体輸送用のチューブ、ホース等の高温液体輸送用部材；

スチーム配管用のチューブ、ホース等のスチーム配管用部材；

船舶のデッキ等の配管に巻き付けるテープ等の配管用防食テープ；

電線被覆材、光ファイバー被覆材、太陽電池の光起電素子の光入射側表面に設ける透明な表面被覆材および裏面剤等の各種被覆材；

ダイヤフラムポンプのダイヤフラムや各種パッキン類等の摺動部材；

農業用フィルム、各種屋根材・側壁等の耐候性カバー；

建築分野で使用される内装材、不燃性防火安全ガラス等のガラス類の被覆材；

家電分野等で使用されるラミネート鋼板等のライニング材；

[0080] 上記自動車の燃料系統に用いられる燃料移送部材としては、更に、燃料ホース、フィルターホース、エバポホース等が挙げられる。上記燃料移送部材は、耐サワーガソリン用、耐アルコール燃料用、耐メチルターシャルブチルエーテル・耐アミン等ガソリン添加剤入燃料用の燃料移送部材として使用することもできる。

[0081] 上記薬品用の薬栓・包装フィルムは、酸等に対し優れた耐薬品性を有する。また、上記薬液移送部材として、化学プラント配管に巻き付ける防食テープも挙げることができる。

[0082] 上記成形体としては、また、自動車のラジエータタンク、薬液タンク、ベロース、スパーサ、ローラー、ガソリンタンク、廃液輸送用容器、高温液体

輸送用容器、漁業・養魚タンク等が挙げられる。

- [0083] 上記成形体としては、更に、自動車のバンパー、ドアトリム、計器板、食品加工装置、調理機器、撥水撥油性ガラス、照明関連機器、OA機器の表示盤・ハウジング、電照式看板、ディスプレイ、液晶ディスプレイ、携帯電話、プリント基盤、電気電子部品、雑貨、ごみ箱、浴槽、ユニットバス、換気扇、照明枠等に用いられる部材も挙げられる。
- [0084] 本開示の含フッ素共重合体を含有する成形体は、140℃耐摩耗性、耐オゾン性、耐熱老化性、水蒸気透過性、酸素低透過性、100℃高温時剛性、110℃耐引張クリープ特性、押出成形性に優れていることから、容器、チューブ、フィルムまたは電線被覆などに好適に利用することができる。
- [0085] 本開示の含フッ素共重合体を含有する成形体は、ガスケット、パッキンなどの被圧縮部材として好適に利用することができる。本開示の被圧縮部材は、ガスケットまたはパッキンであってよい。
- [0086] 本開示の被圧縮部材の大きさや形状は用途に応じて適宜設定すればよく、特に限定されない。本開示の被圧縮部材の形状は、たとえば、環状であってよい。また、本開示の被圧縮部材は、平面視で円形、長円形、角を丸めた四角形などの形状を有し、かつその中央部に貫通孔を有するものであってよい。
- [0087] 本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池を構成するための部材として用いることが好ましい。本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池中の非水電解液と接する状態で用いられる部材として、特に好適である。すなわち、本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池中の非水電解液との接液面を有するものであってもよい。
- [0088] 非水電解液電池としては、非水電解液を備える電池であれば特に限定されず、たとえば、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。また、非水電解液電池を構成する部材としては、封止部材、絶縁部材などが挙げられる。
- [0089] 上記非水電解液は、特に限定されるものではないが、プロピレンカーボネ

ート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの公知の溶媒の1種もしくは2種以上が使用できる。非水電解液電池は、電解質をさらに備えてもよい。上記電解質は、特に限定されるものではないが、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、炭酸セシウムなどを用いることができる。

[0090] 本開示の被圧縮部材は、たとえば、封止ガスケット、封止パッキンなどの封止部材、絶縁ガスケット、絶縁パッキンなどの絶縁部材として、好適に利用できる。封止部材は、液体もしくは気体の漏出または外部からの液体もしくは気体の侵入を防止するために用いられる部材である。絶縁部材は、電気を絶縁するために用いられる部材である。本開示の被圧縮部材は、封止および絶縁の両方の目的のために用いられる部材であってもよい。

[0091] 本開示の被圧縮部材は、非水電解液電池用封止部材または非水電解液電池用絶縁部材として好適に使用できる。また、本開示の被圧縮部材は、上記の含フッ素共重合体を含有することから、優れた絶縁特性を有している。したがって、本開示の被圧縮部材を絶縁部材として使用した場合には、2以上の導電部材にしっかりと密着して、短絡を長期間に渡って防止する。

[0092] 本開示の含フッ素共重合体は、電線被覆を形成するための材料として好適に利用することができる。本開示の含フッ素共重合体を含有する被覆層を備える被覆電線は、外径の変動がほとんどないことから、電気特性に優れている。

[0093] 被覆電線は、心線と、前記心線の周囲に設けられており、本開示の含フッ素共重合体を含有する被覆層と、を備えるものである。例えば、心線上に本開示の含フッ素共重合体を溶融押出成形した押出成形体を上記被覆層とすることができる。被覆電線は、LANケーブル (Ethernet Cable)、高周波伝送ケーブル、フラットケーブル、耐熱ケーブル等に好適であり、なかでも、LANケーブル (Ethernet Cable)、高

周波伝送ケーブルなどの伝送ケーブルに好適である。

- [0094] 心線の材料としては、例えば、銅、アルミ等の金属導体材料を用いることができる。心線は、直径0.02~3mmであるものが好ましい。心線の直径は、0.04mm以上であることがより好ましく、0.05mm以上が更に好ましく、0.1mm以上が特に好ましい。心線の直径は、2mm以下がより好ましい。
- [0095] 心線の具体例としては、例えば、AWG（アメリカンワイヤゲージ）-46（直径40マイクロメートルの中実銅製ワイヤー）、AWG-26（直径404マイクロメートルの中実銅製ワイヤー）、AWG-24（直径510マイクロメートルの中実銅製ワイヤー）、AWG-22（直径635マイクロメートルの中実銅製ワイヤー）等を用いてもよい。
- [0096] 被覆層の厚みは、0.1~3.0mmであるものが好ましい。被覆層の厚みは、2.0mm以下であることも好ましい。
- [0097] 高周波伝送ケーブルとしては、同軸ケーブルが挙げられる。同軸ケーブルは、一般に、内部導体、絶縁被覆層、外部導体層および保護被覆層が芯部より外周部に順に積層することからなる構造を有する。本開示の含フッ素共重合体を含む成形体は、含フッ素共重合体を含む絶縁被覆層として、好適に利用することができる。上記構造における各層の厚さは特に限定されないが、通常、内部導体は直径約0.1~3mmであり、絶縁被覆層は、厚さ約0.3~3mm、外部導体層は、厚さ約0.5~10mm、保護被覆層は、厚さ約0.5~2mmである。
- [0098] 被覆層は、気泡を含有するものであってもよく、気泡が被覆層中に均一に分布しているものが好ましい。
- [0099] 気泡の平均泡径は限定されるものではないが、例えば、60 μ m以下であることが好ましく、45 μ m以下であることがより好ましく、35 μ m以下であることが更に好ましく、30 μ m以下であることが更に好ましく、25 μ m以下であることが特に好ましく、23 μ m以下であることが殊更に好ましい。また、平均泡径は、0.1 μ m以上であることが好ましく、1 μ

m以上であることがより好ましい。平均泡径は、電線断面の電子顕微鏡画像を取り、画像処理により各泡の直径を算出し、平均することにより求めることができる。

[0100] 被覆層は、発泡率が20%以上であってもよい。より好ましくは30%以上であり、更に好ましくは33%以上であり、更により好ましくは35%以上である。上限は特に限定されないが、例えば、80%である。発泡率の上限は60%であってもよい。発泡率は、 $(\text{電線被覆材の比重} - \text{被覆層の比重}) / \text{電線被覆材の比重} \times 100$ として求める値である。発泡率は、例えば後述する押出機中のガスの挿入量の調節等により、あるいは、溶解するガスの種類を選択することにより、用途に応じて適宜調整することができる。

[0101] 被覆電線は、上記心線と上記被覆層との間に別の層を備えていてもよく、被覆層の周囲に更に別の層（外層）を備えていてもよい。被覆層が気泡を含有する場合、本開示の電線は、心線と被覆層の間に非発泡層を挿入した2層構造（スキンフォーム）や、外層に非発泡層を被覆した2層構造（フォームスキン）、更にはスキンフォームの外層に非発泡層を被覆した3層構造（スキンフォームスキン）であってもよい。非発泡層は特に限定されず、TFE/HFP系共重合体、TFE/PAVE共重合体、TFE/エチレン系共重合体、フッ化ビニリデン系重合体、ポリエチレン〔PE〕等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル〔PVC〕等の樹脂からなる樹脂層であってよい。

[0102] 被覆電線は、たとえば、押出機を用いて、含フッ素共重合体を加熱し、含フッ素共重合体が溶融した状態で心線上に押し出し、被覆層を形成することにより製造することができる。

[0103] 被覆層の形成に際しては、含フッ素共重合体を加熱し、含フッ素共重合体が溶融した状態で、含フッ素共重合体中にガスを導入することにより、気泡を含有する上記被覆層を形成することもできる。ガスとしては、たとえば、クロロジフルオロメタン、窒素、二酸化炭素等のガス又は上記ガスの混合物を用いることができる。ガスは、加熱した含フッ素共重合体中に加圧気体と

して導入してもよいし、化学的発泡剤を含フッ素共重合体中に混和させることにより発生させてもよい。ガスは、熔融状態の含フッ素共重合体中に溶解する。

[0104] また、本開示の含フッ素共重合体は、高周波信号伝送用製品の材料として、好適に利用することができる。

[0105] 上記高周波信号伝送用製品としては、高周波信号の伝送に用いる製品であれば特に限定されず、(1) 高周波回路の絶縁板、接続部品の絶縁物、プリント配線基板等の成形板、(2) 高周波用真空管のベース、アンテナカバー等の成形体、(3) 同軸ケーブル、LANケーブル等の被覆電線等が挙げられる。上記高周波信号伝送用製品は、衛星通信機器、携帯電話基地局などのマイクロ波、特に3~30GHzのマイクロ波を利用する機器に、好適に使用することができる。

[0106] 上記高周波信号伝送用製品において、本開示の含フッ素共重合体は、誘電正接が低い点で、絶縁体として好適に用いることができる。

[0107] 上記(1) 成形板としては、良好な電気特性が得られる点で、プリント配線基板が好ましい。上記プリント配線基板としては特に限定されないが、例えば、携帯電話、各種コンピューター、通信機器等の電子回路のプリント配線基板が挙げられる。上記(2) 成形体としては、誘電損失が低い点で、アンテナカバーが好ましい。

[0108] 本開示の含フッ素共重合体は、フィルムに好適に利用することができる。

[0109] 本開示のフィルムは、離型フィルムとして有用である。離型フィルムは、本開示の含フッ素共重合体を、熔融押出成形、カレンダー成形、プレス成形、流延成形等により成形して製造することができる。均一な薄膜が得られる観点から、熔融押出成形により離型フィルムを製造することができる。

[0110] 本開示のフィルムは、OA機器に用いるロールの表面に適用することができる。また、本開示の含フッ素共重合体を、押出成形、圧縮成形、プレス成形などにより必要な形状に成形してシート状やフィルム状、チューブ状に成形し、OA機器ロールまたはOA機器ベルト等の表面材料に使用することが

できる。特に溶融押出成形法により薄肉のチューブやフィルムを製造することができる。

[0111] 本開示の含フッ素共重合体は、チューブ、ボトルなどにも好適に利用することができる。

[0112] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

実施例

[0113] つぎに本開示の実施形態について実施例をあげて説明するが、本開示はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0114] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0115] (単量体単位の含有量)

含フッ素共重合体の各単量体単位の含有量は、NMR分析装置(たとえば、ブルカーバイオスピン社製、A V A N C E 3 0 0 高温プローブ)、または、赤外吸収測定装置(パーキンエルマー社製、S p e c t r u m O n e)を用いて測定した。

[0116] (メルトフローレート(MFR))

含フッ素共重合体のMFRは、A S T M D - 1 2 3 8 に準拠して、メルトインデクサーG - 0 1 (東洋精機製作所製)を用い、3 7 2 ° C、5 k g 荷重下で、内径2 m m、長さ8 m mのダイから1 0 分間あたりに流出するポリマーの質量(g / 1 0 分)を測定することにより、求めた。

[0117] (-C F₂Hの数)

含フッ素共重合体の-C F₂H基の数は、核磁気共鳴装置A V A N C E - 3 0 0 (ブルカーバイオスピン社製)を用い、測定温度を(ポリマーの融点+ 2 0) ° Cとして¹⁹F-NMR測定を行い、-C F₂H基のピーク積分値から求めた。

[0118] (-C O O H、-C O O C H₃、-C H₂O H、-C O F、-C F = C F₂、-C O N H₂の数)

実施例および比較例で得られた乾燥粉体もしくはペレットを、コールドプレスにより成形して、厚さ0.25～0.3mmのフィルムを作製した。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析装置〔FT-IR (Spectrum One、パーキンエルマー社製)〕により40回スキャンし、分析して赤外吸収スペクトルを得た。得られた赤外吸収スペクトルを、既知のフィルムの赤外吸収スペクトルと比較して末端基の種類を決定した。また、得られた赤外吸収スペクトルと、既知のフィルムの赤外吸収スペクトルとの差スペクトルに現れる特定の官能基の吸収ピークから、下記式(A)に従って試料における炭素原子 1×10^6 個あたりの官能基数Nを算出した。

$$[0119] \quad N = I \times K / t \quad (A)$$

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (mm)

[0120] 参考までに、実施例における官能基について、吸収周波数、モル吸光係数および補正係数を表2に示す。また、モル吸光係数は低分子モデル化合物のFT-IR測定データから決定したものである。

[0121] [表2]

表2

官能基	吸収周波数 (cm^{-1})	モル吸光係数 ($\text{l}/\text{cm}/\text{mol}$)	補正係数	モデル化合物
-COF	1883	600	388	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COF}$
-COOH free	1815	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
-COOH bonded	1779	530	439	$\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$
-COOCH ₃	1795	680	342	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_3$
-CONH ₂	3436	506	460	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$
-CH ₂ OH ₂ , -OH	3648	104	2236	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$
-CF=CF ₂	1795	635	366	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

[0122] (—OC(=O)O—R (カーボネート基) の数)

国際公開第2019/220850号に記載の方法にて分析を行った。吸収周波数を 1817cm^{-1} 、モル吸光度係数を $170(\text{l}/\text{cm}/\text{mol})$

、補正係数を1426とした以外は、官能基数Nの算出方法と同様にして、 $-OC(=O)OR$ （カーボネート基）の数を算出した。

[0123]（融点）

含フッ素共重合体の融点は、示差走査熱量計（商品名：X-DSC7000、日立ハイテクサイエンス社製）を用いて、昇温速度 $10^{\circ}C/分$ で $200^{\circ}C$ から $350^{\circ}C$ までの1度目の昇温を行い、続けて、冷却速度 $10^{\circ}C/分$ で $350^{\circ}C$ から $200^{\circ}C$ まで冷却し、再度、昇温速度 $10^{\circ}C/分$ で $200^{\circ}C$ から $350^{\circ}C$ までの2度目の昇温を行い、2度目の昇温過程で生ずる溶融曲線ピークから融点を求めた。

[0124] 比較例1

容積4Lの攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水945gとメタノール8.7gを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にHFP945gとPEVE13.9gを投入し、オートクレーブを $30.0^{\circ}C$ に加温した。続けて、オートクレーブの内部圧力が $0.929MPa$ になるまでTFEを投入し、次に8質量%のジ（ ω -ヒドロパーフルオロヘキサノイル）パーオキサイド溶液（以下DHPと略す）14.7gをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を $0.929MPa$ に設定し、TFEを連続追加することで設定圧力を保つようにした。重合開始から1.5時間後にメタノール8.7gを追加投入した。重合開始から2時間後、4時間後、にDHP14.7gを追加投入するとともに内部圧力を $0.001MPa$ 下げ、6時間後に11.3gを投入するとともに内部圧力を $0.001MPa$ 下げた。以降、反応が終了するまで2時間ごとにDHP3.0gを追加投入し、その都度内部圧力を $0.001MPa$ 下げた。

[0125] なお、PEVEはTFEの連続追加投入量が190g、380gに達した時点でそれぞれ3.9g追加投入した。また、TFEの追加投入量が140gに達した時点で8.7gのメタノールをオートクレーブ内に追加投入した

。そして、TFEの追加投入量が454gに達したところで重合を終了させた。重合終了後、未反応のTFE及びHFPを放出し、湿潤粉体を得た。そしてこの湿潤粉体を純水で洗浄した後、150℃で10時間乾燥し、519gの乾燥粉体を得た。

[0126] 得られた粉末を、14φスクリー押出機（井元製作所製）により370℃にて熔融押出して、共重合体のペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0127] 得られたペレットを、電気炉にて200℃で8時間脱気した後、ポータブルリアクターTVS1型（耐压ガラス工業社製）に入れ、200℃に加温した。真空引き後、N₂ガスで20体積%に希釈したF₂ガスを大気圧まで導入した。F₂ガス導入時から0.5時間後、いったん真空引きし、再度F₂ガスを導入した。さらにその0.5時間後、再度真空引きし、再度F₂ガスを導入した。以降、上記F₂ガス導入及び真空引きの操作を1時間に1回行い続け、200℃の温度下で8時間反応を行った。反応終了後、反応器内をN₂ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了し、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0128] 比較例2

重合開始前に投入するメタノールの量を6.6gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ6.6gに変更し、重合開始前に投入するPEVEの量を15.5gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するPEVEの量をそれぞれ4.7gに変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.912MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0129] 得られたペレットを、比較例1と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示

す。

[0130] 比較例 3

重合開始前に投入するメタノールの量を 7.8 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ 7.8 g に変更し、重合開始前に投入する P E V E の量を 13.9 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入する P E V E の量をそれぞれ 4.4 g に変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を 0.900 MP a に変更した以外は、比較例 1 と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により H F P 含有量と P E V E 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

[0131] 得られたペレットを、比較例 1 と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

[0132] 比較例 4

重合開始前に投入するメタノールの量を 5.1 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ 5.1 g に変更し、重合開始前に投入する P E V E の量を 13.1 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入する P E V E の量をそれぞれ 4.4 g に変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を 0.888 MP a に変更した以外は、比較例 1 と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法により H F P 含有量と P E V E 含有量を測定した。結果を表 3 に示す。

[0133] 得られたペレットを、比較例 1 と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

[0134] 比較例 5

重合開始前に投入するメタノールの量を 9.8 g に変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ 9.8 g に変更し、重合開

始前と重合開始後のPEVEの投入をなくし、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.909MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0135] 得られたペレットを、比較例1と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0136] 比較例6

容積174Lの攪拌機付きオートクレーブに脱イオン水40.25kgとメタノール0.278kgを投入し、オートクレーブ内を十分に真空窒素置換した。その後、オートクレーブ内を真空脱気し、真空状態となったオートクレーブ内にHFP40.25kgとPPVE0.52kgを投入し、オートクレーブを30.0℃に加温した。続けて、オートクレーブの内部圧力が0.897MPaになるまでTFEを投入し、次に8質量%のジ(ω-ヒドロパーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド溶液(以下DHPと略す)0.63kgをオートクレーブ内に投入して重合を開始した。重合開始時点のオートクレーブの内部圧力を0.897MPaに設定し、TFEを連続追加することで設定圧力を保つようにした。重合開始から1.5時間後にメタノール0.278kgを追加投入した。重合開始から2時間後、4時間後、にDHP0.63kgを追加投入するとともに内部圧力を0.001MPa下げ、6時間後に0.48kgを投入するとともに内部圧力を0.001MPa下げた。以降、反応が終了するまで2時間ごとにDHP0.13kgを追加投入し、その都度内部圧力を0.001MPa下げた。

[0137] なお、PPVEはTFEの連続追加投入量が8.1kg、16.2kg、24.3kgに達した時点でそれぞれ0.17kg追加投入した。また、TFEの追加投入量が6.0kg、18.1kgに達した時点でそれぞれ0.278kgのメタノールをオートクレーブ内に追加投入した。そして、TFEの追加投入量が40.25kgに達したところで重合を終了させた。重合

終了後、未反応のTFE及びHFPを放出し、湿潤粉体を得た。そしてこの湿潤粉体を純水で洗浄した後、150℃で10時間乾燥し、46.7kgの乾燥粉体を得た。

[0138] 得られた粉末を、スクリー押出機（商品名：PCM46、池貝社製）により370℃にて熔融押出して、共重合体のペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPPVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0139] 得られたペレットを、電気炉にて200℃で8時間脱気した後、真空振動式反応装置VVD-30（大川原製作所社製）に入れ、200℃に昇温した。真空引き後、N₂ガスで20体積%に希釈したF₂ガスを大気圧まで導入した。F₂ガス導入時から0.5時間後、いったん真空引きし、再度F₂ガスを導入した。さらにその0.5時間後、再度真空引きし、再度F₂ガスを導入した。以降、上記F₂ガス導入及び真空引きの操作を1時間に1回行い続け、200℃の温度下で8時間反応を行った。反応終了後、反応器内をN₂ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了し、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0140] 比較例7

重合開始前に投入するメタノールの量を7.3gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ7.3gに変更し、重合開始前に投入するPEVEの量を15.9gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するPEVEの量をそれぞれ4.7gに変更し、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.917MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして乾燥粉体を得た。

[0141] 得られた粉末を、14φスクリー押出機（井元製作所製）により395℃にて熔融押出して、共重合体のペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0142] 押出ペレット化の直後に、得られたペレットを120℃雰囲気熱風式電

気炉に10分間入れて加熱した後、すぐにポータブルリアクターTVS1型（耐圧ガラス工業社製）に入れて密閉した。その後、反応器を120℃に加熱した。真空引き後、N₂ガスで20体積%に希釈したF₂ガスを大気圧まで導入した。F₂ガス導入時から0.5時間後、いったん真空引きし、再度F₂ガスを導入した。さらにその0.5時間後、再度真空引きし、再度F₂ガスを導入した。以降、上記F₂ガス導入及び真空引きの操作を1時間に1回行い続け、120℃の温度下で10時間反応を行った。反応終了後、反応器内をN₂ガスに十分に置換して、フッ素化反応を終了し、ペレットを得た。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0143] 実施例1

重合開始前に投入するメタノールの量を7.7gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ7.7gに変更し、重合開始前と重合開始後のPEVEの投入をなくし、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.917MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0144] 得られたペレットを、比較例1と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0145] 実施例2

重合開始前に投入するメタノールの量を7.2gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ7.2gに変更し、重合開始前と重合開始後のPEVEの投入をなくし、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.909MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0146] 得られたペレットを、比較例1と同様にしてフッ素化をした。得られたペ

レットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0147] 実施例3

重合開始前に投入するメタノールの量を7.2gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ7.2gに変更し、重合開始前と重合開始後のPEVEの投入をなくし、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.903MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0148] 得られたペレットを、比較例1と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0149] 実施例4

重合開始前に投入するメタノールの量を6.1gに変更し、重合開始後に分割して追加投入するメタノールの量をそれぞれ6.1gに変更し、重合開始前と重合開始後のPEVEの投入をなくし、重合開始前後のオートクレーブ内部の設定圧力を0.900MPaに変更した以外は、比較例1と同様にして共重合体ペレットを得た。得られたペレットを用いて上記した方法によりHFP含有量とPEVE含有量を測定した。結果を表3に示す。

[0150] 得られたペレットを、比較例1と同様にしてフッ素化をした。得られたペレットを用いて、上記した方法により各種物性を測定した。結果を表3に示す。

[0151]

[表3]

表3

	HFP 含有量 (質量%)	PEVE 含有量 (質量%)	MFR (g/10分)	-CF ₂ H (個/C10 ⁶)	-COOH -COF -CH ₂ OH (個/C10 ⁶)	-OCOOR (個/C10 ⁶)	その他 (個/C10 ⁶)	融点 (°C)
比較例1	10.1	1.5	33.8	<9	<6	ND	<6	256
比較例2	10.9	1.8	25.0	<9	<6	ND	<6	248
比較例3	11.5	1.7	60.0	<9	<6	ND	<6	245
比較例4	12.1	1.7	34.0	<9	<6	ND	<6	242
比較例5	11.0	0	35.0	<9	<6	ND	<6	262
比較例6	11.5	1.5(PPVE)	30.0	<9	<6	ND	<6	247
比較例7	10.7	1.8	39.6	<9	49	ND	<6	249
実施例1	10.7	1.8	39.9	<9	<6	ND	<6	249
実施例2	11.0	1.6	36.0	<9	<6	ND	<6	249
実施例3	11.4	1.4	33.0	<9	<6	ND	<6	248
実施例4	11.5	1.5	30.0	<9	<6	ND	<6	247

[0152] 表3中の「その他 (個/C10⁶)」との記載は、-COOCH₃、-CF=C F₂および-CONH₂の合計数を表す。表3中の「<9」との記載は、-CF₂H基の数 (合計数) が9個未満であることを意味する。表3中の「<6」との記載は、対象の官能基の数 (合計数) が6個未満であることを意味する。表3中の「ND」との記載は、対象の官能基について、定量できる程度のピークを確認できなかったことを意味する。

[0153] 次に得られたペレットを用いて、下記の特性を評価した。結果を表4に示す。

[0154] (摩耗試験)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約0.2mmのシート状試験片を作製し、これから10cm×10cmの試験片を切り出した。テーバー摩耗試験機 (No. 101 特型テーバー式アブレーションテスター、安田精機製作所社製) の試験台に作製した試験片を固定し、試験片表面温度140°C、荷重500g、摩耗輪CS-10 (研磨紙#240で20回転研磨したもの)、回転速度60rpmの条件で、テーバー摩耗試験機を用いて摩耗試験を行った。1000回転後の試験片重量を計量し、同じ試験片でさらに5000回転試験後に試験片重量を計量した。次式により、摩耗量を求めた。

$$\text{摩耗量 (mg)} = M1 - M2$$

M1 : 1000回転後の試験片重量 (mg)

M2 : 5000回転後の試験片重量 (mg)

[0155] (オゾン曝露試験)

含フッ素共重合体を、350℃にて0.5MPaの圧力で圧縮成形して厚さ1mmのシートを作製し、これから10×20mmに切出し、オゾン曝露試験用の試料とした。オゾン発生装置(商品名:SGX-A11MN(改)、住友精機工業社製)で発生させたオゾンガス(オゾン/酸素=10/90容量%)をイオン交換水が入ったPFA製の容器に接続し、イオン交換水中にバブリングしてオゾンガスに水蒸気を添加した後、試料が入ったPFA製のセルに0.7リットル/分で室温にて通して試料を湿潤オゾンガスに曝露した。曝露を開始してから60日後に試料を取り出し、表面をイオン交換水で軽くすすいだ後、透過型光学顕微鏡を用いて倍率100倍で試料表面から深さ5~200μmの部分を観察し、標準スケールとともに撮影し、試料表面1mm²あたりの長さ10μm以上のクラックの数を測定した。

評価は、以下の基準で行った。

○ : クラック数10個以下

× : クラック数10個超

[0156] (熱風クラック試験)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚み約2mmのシート状成形体を作製した。13.5mm×38mmの長方形ダンベルを用いて、得られたシートを打ち抜くことにより、3個の試験片を得た。得られた各試験片の長辺の中心に、ASTM D1693に準じて、19mm×0.45mmの刃でノッチを入れた。ノッチ試験片3個に120℃の熱風を20時間当て続けた。得られたノッチ試験片3個をASTM D1693に準じた応力亀裂試験治具に取り付け、電気炉にて120℃で24時間加熱した後、ノッチおよびその周辺を目視で観察し、亀裂の数を数えた。亀裂が生じないシートは、耐熱老化性が優れている。

○：亀裂の数が0個である

×：亀裂の数が1個以上である

[0157] (水蒸気透過度)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約0.2 mmのシート状試験片を作製した。試験カップ（透過面積12.56 cm²）内に水を18 g入れ、シート状試験片で覆い、PTFEガスケットを挟んで締め付け、密閉した。シート状試験片と水が接するようにして、温度95℃で60日間保持した後取出し、室温で2時間放置後に質量減少量を測定した。次式により、水蒸気透過度（g・cm/m²）を測定した。

水蒸気透過度（g・cm/m²）＝質量減少量（g）×シート状試験片の厚さ（cm）／透過面積（m²）

[0158] (酸素透過係数)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約0.1 mmのシート状試験片を作製した。得られた試験片を用い、JIS K7126-1:2006に記載の方法に従って、差圧式ガス透過度計（L100-5000型ガス透過度計、Systech Illinois社製）を用いて、酸素透過度の測定を行った。透過面積50.24 cm²、試験温度70℃、試験湿度0%RHでの酸素透過度の数値を得た。得られた酸素透過度と試験片厚みを用いて、次式より酸素透過係数を算出した。

酸素透過係数（cm³・mm／（m²・24h・atm））＝GTR×
d

GTR：酸素透過度（cm³／（m²・24h・atm））

d：試験片厚み（mm）

[0159] (100℃荷重たわみ率)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約4.2 mmのシート状試験片を作製し、これから80×10 mmの試験片を切り出し、電気炉にて100℃で20時間加熱した。得られた試験片を用いた以外は、JIS K-K 7191-1に記載の方法に準じて、ヒートディストーションテスト

ー（安田精機製作所社製）にて、試験温度30～150℃、昇温速度120℃/時間、曲げ応力1.8MPa、フラットワイズ法の条件にて試験を行った。次式により荷重たわみ率を求めた。100℃での荷重たわみ率が小さいシートは、100℃高温時剛性に優れている。

$$\text{荷重たわみ率 (\%)} = a_2 / a_1 \times 100$$

a₁ : 試験前の試験片厚み (mm)

a₂ : 100℃でのたわみ量 (mm)

[0160] (引張クリープ試験)

日立ハイテクサイエンス社製TMA-7100を用いて引張クリープ歪を測定した。ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約0.1mmのシートを作製し、シートから幅2mm、長さ22mmのサンプルを作製した。サンプルを治具間距離10mmで測定治具に装着した。サンプルに対して、断面荷重が4.49N/mm²になるように荷重を負荷し、110℃に放置し、試験開始後90分の時点から試験開始後900分の時点までのサンプルの長さの変位 (mm) を測定し、初期のサンプル長 (10mm) に対する長さの変位 (mm) の割合 (引張クリープ歪 (%)) を算出した。110℃、900分間の条件で測定する引張クリープ歪 (%) が小さいシートは、高温の環境中で引張荷重が長時間負荷されても伸びにくく、高温耐引張クリープ特性 (110℃) に優れている。

[0161] (押出圧力)

押出圧力は、ツインキャピラリーレオメーターRHEOGRAPH 25 (Goettfert社製) を用いて測定した。メインダイス内径1mm、L/D=16、サブダイス内径1mm、L/D<1、を用いて、測定温度286℃、ペレット投入後余熱時間10分、せん断速度20sec⁻¹で10分間押出した後のシリンダー内圧力値をバーグレー補正することによって押出圧力とした。押出圧力が低い共重合体は、押出成形性、射出成形性などの成形性に優れている。

[0162] (過酸化水素水への浸漬試験)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約0.2 mmのシートを作製し、15 mm四方の試験片を作製した。50 mLポリプロピレン製ボトルに、試験片10枚と3質量%過酸化水素水溶液15 gを入れ、電気炉にて95℃で20時間加熱後、室温まで冷却した。過酸化水素水溶液から試験片を取り出し、残った過酸化水素水溶液にT I S A B溶液（10）（関東化学社製）を添加し、得られた過酸化水素水溶液中のフッ素イオン濃度を、フッ素イオンメーターにて測定した。得られた測定値から、下記式にしたがって、シート重量当たりのフッ素イオン濃度（溶出フッ素イオン濃度）を算出した。

溶出フッ素イオン濃度（質量ppm）＝測定値（ppm）×過酸化水素水溶液量（g）／試験片重量（g）

[0163]

[表4]

表4

	140°C 摩耗量 (mg)	オゾン 暴露試験 60days	熱風 クラック 試験	水蒸気 透過度 (g・cm/m ²)	酸素 透過係数 cm ³ ・mm /(m ² ・24h・ atm)	100°C 荷重 たわみ率 (%)	110°C 引張 クリーブ歪 (%)	押出圧力 (kPa)	過酸化 水素水 浸漬試験 溶出フッ素 イオン量 (質量ppm)
比較例1	47.7	○	○	15.4	657	54%	3.85	54.9	-
比較例2	40.5	○	○	21.2	740	73%	5.28	67.7	-
比較例3	50.1	×	×	17.4	645	67%	4.07	36.8	-
比較例4	43.5	○	○	19.8	716	79%	7.81	54.7	-
比較例5	55.5	×	×	11.6	564	37%	3.05	53.6	-
比較例6	41.1	○	○	15.4	677	62%	5.96	59.6	-
比較例7	45.5	×	○	19.0	674	64%	4.93	49.2	-
実施例1	45.6	○	○	18.4	668	64%	4.93	48.9	2.5
実施例2	45.7	○	○	17.6	667	64%	5.29	52.5	2.5
実施例3	45.9	○	○	17.2	668	64%	5.86	55.8	2.5
実施例4	44.8	○	○	17.4	703	68%	6.17	59.6	2.6

請求の範囲

- [請求項1] テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびパーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位を含有する含フッ素共重合体であって、
- ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、10.5～11.6質量%であり、
- パーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.2～2.4質量%であり、
- 372℃におけるメルトフローレートが、28.0～40.0g/10分であり、
- CF₂H、カルボニル基含有末端基、-CF=CF₂および-CH₂OHの合計数が、主鎖炭素数10⁶個あたり、25個以下である含フッ素共重合体。
- [請求項2] ヘキサフルオロプロピレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、10.7～11.5質量%である請求項1に記載の含フッ素共重合体。
- [請求項3] パーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、1.4～1.8質量%である請求項1または2に記載の含フッ素共重合体。
- [請求項4] 372℃におけるメルトフローレートが、30.0～39.9g/10分である請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素共重合体。
- [請求項5] 372℃におけるメルトフローレートが、33.0～39.9g/10分である請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素共重合体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素共重合体を含有する射出成形体。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素共重合体を含有する被覆層を備える被覆電線。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素共重合体を含有する成形

体であって、前記成形体が、容器、チューブ、フィルムまたは電線被覆である成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/008464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 8/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/00</i> (2006.01)i; <i>H01B 7/02</i> (2006.01)i FI: C08F8/00; H01B7/02 Z; C08J5/00 CEW; C08F214/26		
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) 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-503052 A (THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC.) 26 January 2017 (2017-01-26) claims, paragraph [0060], examples	1-6, 8
Y		1-8
X	JP 2018-523272 A (THE CHEMOURS COMPANY FC, LLC.) 16 August 2018 (2018-08-16) claims, paragraphs [0038]-[0040], polymerization example 1	1-8
Y		1-8
Y	JP 11-512217 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 19 October 1999 (1999-10-19) claims, p. 6, examples 4, 6	1-8
X	JP 2011-508681 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 17 March 2011 (2011-03-17) claims, paragraphs [0017], [0018], [0021], [0049], examples	1-8
X	JP 2011-506140 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 03 March 2011 (2011-03-03) claims, paragraphs [0011], [0012], [0016], [0030], examples	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 April 2022		Date of mailing of the international search report 17 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/008464

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-514650 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 06 May 2011 (2011-05-06) claims, paragraphs [0039]-[0043], examples	1-8
Y		1-8
X	JP 2015-516029 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 04 June 2015 (2015-06-04) claims, paragraphs [0018], [0065], [0186], [0274], [0315], examples	1-8
X	WO 2001/036504 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 25 May 2001 (2001-05-25) claims, p. 3, example 3	1-8
A	WO 2008/047759 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 24 April 2008 (2008-04-24) entire text	1-8
A	JP 2002-249585 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 September 2002 (2002-09-06) entire text	1-8
A	JP 2009-516066 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 16 April 2009 (2009-04-16) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/008464

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-503052	A	26 January 2017	US 2015/0175757 A1 claims, paragraph [0067], examples WO 2015/095746 A1 EP 3083779 A1 CN 105916920 A	
JP	2018-523272	A	16 August 2018	US 2017/0025204 A1 claims, paragraphs [0038]-[0040], polymerization example 1 WO 2017/014950 A1 EP 3326179 A1 CN 106448908 A TW 201712694 A KR 10-2018-0033230 A	
JP	11-512217	A	19 October 1999	US 5703185 A claims, column 2, lines 10-65, examples 4, 6 WO 1997/007515 A1 EP 845147 A1	
JP	2011-508681	A	17 March 2011	US 2009/0200711 A1 claims, paragraphs [0022]-[0026], [0054], examples WO 2009/076445 A1 EP 2219846 A1 CN 101970205 A	
JP	2011-506140	A	03 March 2011	US 2009/0152776 A1 claims, paragraphs [0011], [0012], [0016], [0029], examples WO 2009/076450 A1 EP 2219847 A1 CN 101970206 A	
JP	2011-514650	A	06 May 2011	US 2009/0233052 A1 claims, paragraphs [0044]-[0048], examples WO 2009/117332 A1 EP 2255363 A1 CN 101978432 A	
JP	2015-516029	A	04 June 2015	US 2015/0141581 A1 claims, paragraphs [0019], [0057], [0178], [0257], [0298], examples WO 2013/169581 A1 EP 2847239 A1 CN 104395357 A	
WO	2001/036504	A1	25 May 2001	EP 1262496 A1 claims, paragraph [0004], example 3 CN 1390236 A	
WO	2008/047759	A1	24 April 2008	US 2010/0212929 A1 whole document	
JP	2002-249585	A	06 September 2002	(Family: none)	
JP	2009-516066	A	16 April 2009	US 2007/0117929 A1	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/008464

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
whole document			
EP 1948734 A1			
CN 101309963 A			
<hr/>			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/00(2006.01)i; C08F 214/26(2006.01)i; C08J 5/00(2006.01)i; H01B 7/02(2006.01)i FI: C08F8/00; H01B7/02 Z; C08J5/00 CEW; C08F214/26		
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）） 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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）		
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	JP 2017-503052 A (ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリテイ カンパニー) 26.01.2017 (2017 - 01 - 26) 特許請求の範囲、[0060]、実施例	1-6, 8
Y		1-8
X	JP 2018-523272 A (ザ ケマーズ カンパニー エフシー リミテッド ライアビリテイ カンパニー) 16.08.2018 (2018 - 08 - 16) 特許請求の範囲、[0038]-[0040]、重合実施例 1	1-8
Y		1-8
Y	JP 11-512217 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 19.10.1999 (1999 - 10 - 19) 特許請求の範囲、6 頁、実施例 4、6	1-8
X	JP 2011-508681 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 17.03.2011 (2011 - 03 - 17) 特許請求の範囲、[0017][0018][0021][0049]、実施例	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、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	
“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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
28.04.2022	17.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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	JP 2011-506140 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 03.03.2011 (2011 - 03 - 03) 特許請求の範囲、[0011][0012][0016][0030]、実施例	1-8
X	JP 2011-514650 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 06.05.2011 (2011 - 05 - 06) 特許請求の範囲、[0039]-[0043]、実施例	1-8
Y		1-8
X	JP 2015-516029 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 04.06.2015 (2015 - 06 - 04) 特許請求の範囲、[0018][0065][0186][0274][0315]、実施例	1-8
X	WO 2001/036504 A1 (ダイキン工業株式会社) 25.05.2001 (2001 - 05 - 25) 特許請求の範囲、3頁、実施例3	1-8
A	WO 2008/047759 A1 (ダイキン工業株式会社) 24.04.2008 (2008 - 04 - 24) 全文	1-8
A	JP 2002-249585 A (ダイキン工業株式会社) 06.09.2002 (2002 - 09 - 06) 全文	1-8
A	JP 2009-516066 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 16.04.2009 (2009 - 04 - 16) 全文	1-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/008464

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-503052 A	26.01.2017	US 2015/0175757 A1 Claims, [0067], Examples WO 2015/095746 A1 EP 3083779 A1 CN 105916920 A	
JP 2018-523272 A	16.08.2018	US 2017/0025204 A1 Claims, [0038]-[0040], Polymerization Example1 WO 2017/014950 A1 EP 3326179 A1 CN 106448908 A TW 201712694 A KR 10-2018-0033230 A	
JP 11-512217 A	19.10.1999	US 5703185 A Claims, Column2 lines 10- 65, Examples4, 6 WO 1997/007515 A1 EP 845147 A1	
JP 2011-508681 A	17.03.2011	US 2009/0200711 A1 Claims, [0022]-[0026] [0054], Examples WO 2009/076445 A1 EP 2219846 A1 CN 101970205 A	
JP 2011-506140 A	03.03.2011	US 2009/0152776 A1 Claims, [0011][0012][0016] [0029], Examples WO 2009/076450 A1 EP 2219847 A1 CN 101970206 A	
JP 2011-514650 A	06.05.2011	US 2009/0233052 A1 Claims, [0044]-[0048], Examples WO 2009/117332 A1 EP 2255363 A1 CN 101978432 A	
JP 2015-516029 A	04.06.2015	US 2015/0141581 A1 Claims, [0019][0057][0178] [0257][0298], Examples WO 2013/169581 A1 EP 2847239 A1 CN 104395357 A	
WO 2001/036504 A1	25.05.2001	EP 1262496 A1 Claims, [0004], Example3 CN 1390236 A	
WO 2008/047759 A1	24.04.2008	US 2010/0212929 A1 whole document	
JP 2002-249585 A	06.09.2002	(ファミリーなし)	
JP 2009-516066 A	16.04.2009	US 2007/0117929 A1 whole document EP 1948734 A1 CN 101309963 A	