

公告本

436493

申請日期	87.4.29
案 號	87106582
類 別	C08F>14/66 Int.-C16

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	四氟乙烯共聚物及其用途
	英 文	TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER AND USE THEREOF
二、發明 人	姓 名	1.北原隆宏 2.淺野興三 3.石割和夫 4.東畑好秀 5.樋口達也
	國 籍	日本國
三、申請人	住、居所	1.2.3.4.5.(同) 日本國大阪府茨津市西一津屋1番1號ダイキン (泰金)工業股份有限公司淀川製作所内
	姓 名 (名稱)	泰金工業股份有限公司
三、申請人	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市北區中崎西2丁目4番12號 梅田センタービル(中央大樓)
三、申請人	代 表 人 姓 名	井上礼之

裝

訂

線

436493

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：
日本

案號：

，☒有 ☐無主張優先權

1997年6月23日 特願平9-165679 (主張優先權)

1997年12月22日 特願平9-353521 (主張優先權)

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明之領域

本發明係有關四氟乙烯共聚物、更詳細言之，係有關對由各種有機材料或無機材料而成的基材可牢固的黏著之透明性優越的四氟乙烯共聚物、及採用該共聚物之積層體、薄膜及太陽電池用表面薄膜或透明填充材。

背景技術

向來常用的成形用氟碳樹脂，計有：四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯/乙烯共聚物(ETFE)等。

此等氟碳樹脂，具有優越的耐熱性、耐藥品性、耐溶劑性、耐候性、摺動性、電氣絕緣性、耐燃性、故被廣泛使用於汽車、產業機械、OA機器、電氣、電子機器等領域。

另一方面，氟碳樹脂，一般在機械強度或尺度安定性方面並不足夠、且價格昂貴，

因此，為使能發揮氟碳樹脂之優點至最大極限，並使缺點降至最小，及對氟碳樹脂與其他有機材料或無機材料間之黏著或積層化進行檢討。

然而，氟碳樹脂由於表面能較小，通常與其他材料間缺乏親和性而黏著強度低，難以使氟碳樹脂與其他材料(基材)直接黏著。即使氟碳樹脂與其他材料熱熔著，其黏著強度仍嫌不足。

至於欲使氟碳樹脂與其他材料黏著的方法，主要檢討有下列方法：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

1. 對氟碳樹脂薄膜表面施以鈉蝕刻、電漿處理、光化學處理等表面處理後，將兩者黏著之方法。

2. 以砂磨處理等使基材表面進行物理性粗面化後，將兩者黏著的方法。

3. 採用黏著劑，將兩者黏著的方法。

前述1及2之方法需要前處理步驟，因而整體步驟複雜而致生產性低劣。加之，黏著強度不足，所得的積層體容易生成諸如著色或損傷之外觀上的問題。

前述3之方法所採用的黏著劑亦經各種檢討。通常烴類黏著劑與氟碳樹脂間之黏著性不足，不論積層體、或黏著劑層之耐藥品性、耐水性、耐候性均不足夠、由於溫度變化或環境變化而不能保持黏著強度，欠缺可靠性。

然而，習用的氟碳樹脂之熔點在 250°C 以上，通常有在 300°C 以上之溫度進行成形之必要，惟此成形溫度，係較常用樹脂（例如：聚醯胺、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚縮醛、聚碳酸酯、環氧樹脂、聚胺酯等），或採用此等常用樹脂之纖維強化樹脂（FRP）的適當成形溫度範圍為高。因此，為使此種常用樹脂之薄膜及氟碳樹脂薄膜熱熔著，而採用 300°C 以上的溫度，惟在此種高溫度，汎用樹脂會引起分解、發泡或著色，並不實用。又對此等常用樹脂及氟碳樹脂進行共擠壓一事，由前述的成形溫度之不同，可知係較困難的。

為改良聚四氟乙烯之性質、使各種共單體與四氟乙烯共聚合一事，乃長久以來眾所周知的。例如，日本特開昭

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(3)

49-98488號公報，揭示由四氟乙烯(TFE)20~30莫耳%、乙烯(Et)40~60莫耳%，及六氟丙烯(HFP)10~30莫耳%而成三元共聚物(terpolymer)。此公開公報明白記載著已予揭示的三元共聚物之有利性質為僅於特定的組成範圍內始能達成的事實。其實施例所舉的三元共聚物，係含有46~50莫耳%之Et，因此，TFE之含量相對的減少、氟碳樹脂特有的性質之耐候性、耐藥品性、耐燃性、非黏著性、防活性會降低。

美國專利第4338237號揭示含有TFE-Et-HFP三元共聚物之安定膠態水性分散體之製造方法。單體之組成為TFE 30~60莫耳%、Et 40~60莫耳%、及HFP 0~15莫耳%，其實施例所舉的三元共聚物包含有4.5或4.7莫耳%之HFP及與之對應的46.5或46.8莫耳%之Et。然而，該專利說明書並未揭示聚合物對各種基材能提高黏著性之組成的記載。

日本特開平8-41131號公報揭示三元共聚物，係含有TFE 45~55莫耳%、HFP 10~20莫耳%及Et 25~40莫耳%，熔點約140~170℃。此公開公報內並未記載需採用過氧基碳酸酯作為聚合引發劑、或以碳酸酯終端作為聚合物鏈終端。

日本特公昭52-24072號公報揭示有TFE、HFP及Et之懸浮聚合，記載著以TFE 20~80莫耳%、HFP 2~30莫耳%及Et 20~60莫耳%為單體組成。然而，所得的聚合物之性質，除熔點以外並未具體記載。

五、發明說明(4)

近年，指出石油或煤等石化能源枯竭的問題，加上，歸因於該等燃燒時產生的CO₂引起的地球溫暖化現象等之環境破壞，不論先進國及開發中國家，均成為重要的問題。在該種狀況下，太陽光發電，已然被實用化成利用無窮的太陽輻射能之乾淨的替代能源。

然而，太陽電池之製造原價較高，故現狀乃為尚未到達廣泛普及大眾的階段。因此，對結晶矽、多晶矽、不定形矽、銅銦硒化合物、化合物半導體等之光激勵電功元件本身的光電轉換效率之提高，同時有提高太陽電池模組整體上的光電轉換效率或之改良生產加工方法之必要。

尤其、關於太陽電池模組之光電轉換效率的提高或生產加工方法之改良，與光激勵電功元件之被覆材料特性，例如透明性大有關係。

太陽電池模組之基本構造之概略截面圖如第3圖所示。絕緣基片1設有光激勵電功元件2，於透明填充材層3、再設有最外層（露出於表面上之層）之表面薄膜4作為該光激勵電功元件2之保護層。因此，表面薄膜，由於透光性良好，且長期在室外為太陽光所曝曬，故須為耐候性或耐熱性優越者。又，對來自外部之衝擊，可保護光激勵電功元件之耐衝擊性、隔離透明性之異物的防止附著性、又可輕易的去除該種異物之防污性，及被要求著。再者、貼合於透明填充層或直接光激勵電功元件上而使用的情形、填充材層或與元件間之黏著性即成為必要。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(5)

考慮如此要求，採用四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)、聚一氯三氟乙烯(PCTFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、聚氟乙烯(PVF)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、聚偏二氟乙烯共聚物等之含氟聚合物、於日本特開平7-297439號公報記載有於填充材層2採用乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)或丁醛樹脂之太陽電池模組。然而，含氟聚合物在本質上係其他材料間之黏著性低劣、結果表面薄膜1或填充材層2會錯開、剝離。

因此，乃完成著將具有順丁烯二酐或乙烯基甲氧基矽烷等所代表的羧基、羧酸酐殘基、環氧基、加水分解性甲矽基之烴系單體接枝於含氟聚合體上的含氟聚合體使用於黏著劑之發明(例如，日本特開平7-18035號公報、特開平7-25952號公報、特開平7-25954號公報、特開平7-173230號公報、特開平7-173446號公報、特開平7-173447號公報等)，或使含有包含羥烷基乙烯基醚類官能基之烴系單體及四氟乙烯或一氯三氟乙烯共聚物的含氟共聚物、與異氰酸酯系硬化劑而成的黏著性組成物硬化、用作聚氟乙烯及電暈放電處理的ETFE間之黏著劑之發明(例如，日本特開平7-228848號公報)。

此等，採用已將烴系官能基單體接枝聚合或共聚合的含氟樹脂之黏著劑組成物，其耐熱性不足，於與含氟樹脂薄膜間的複合體之製造步驟、以高溫加工時，會生成分解或發泡使黏著強度降低、且剝離、著色。

發明之概要

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

本發明之第1目的，係解決前述的習知技術之問題點，提供在保持氟碳樹脂之優越耐藥品性、耐候性、耐溶劑性、非黏著性、電氣絕緣性、防污性、耐燃性之狀態下，可對常用樹脂或金屬、玻璃、結晶矽、多晶矽、不定形矽等其他材料直接的牢固黏著之氟碳樹脂。

本發明之第2目的，係提供較習用的氟碳樹脂可在低溫成形、與不具耐熱性之常用樹脂間可熱熔著，共擠壓的氟碳樹脂。

本發明之第3目的，係提供與習用的氟碳樹脂相較，有透明性非常高的氟碳樹脂。

本發明之第4目的，係提供成形加工性、耐候性、黏著性、透明性優越的太陽電池用之表面薄膜或透明填充材。

本發明之第5目的，係提供層間為經予牢固的結合之氟碳樹脂層的積層體。

因此，本發明係提供由四氟乙烯30莫耳%~81莫耳%及至少一種其他的單體70~19莫耳%而成，聚合物鏈終端為碳酸酯終端，有0.1~100g/10分鐘之熔流指數1200℃、5kg負載)，及90~200℃之熔點的四氟乙烯共聚物、包含由此種四氟乙烯共聚物而成之層與其他材料之層而成的積層體，及由此種四氟乙烯共聚物而成的太陽電池用表面薄膜或透明填充材。

較佳的態樣，為四氟乙烯共聚物中的四氟乙烯之比率為40莫耳%~81莫耳%、至少一種其他單體之比率為60莫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

耳%~19莫耳%，該共聚體之熔流指數(200℃，5kg負載)為1.0~100g/10分鐘，再者該共聚物在230℃具有 10^3sec^{-1} 之臨界剪斷速度。

圖式之簡單說明

第1圖為實施例之黏著強度之測定用的試片之製造方法的說明圖。

第2圖為利用抗拉剪斷法之黏著強度之測定方法的說明圖。

第3圖為太陽電池模組之基本構造之概略截面圖。

第4圖為實施例之薄膜撕裂強度之測定用的試片之平面圖。

圖式之元件符說明

- | | | | |
|---|--------|---|---------|
| 1 | 絕緣基板 | 2 | 光激勵電工元件 |
| 3 | 透明填充材層 | 4 | 表面薄膜 |

發明之詳細說明

本發明之四氟乙烯共聚物之一個特徵為與其他材料間的黏著性優越，惟此優越的黏著性、可被視作歸因於聚合物鏈終端構造及共聚物之熔融黏度特性。

本發明之四氟乙烯共聚物之聚合物鏈終端，係碳酸酯終端。此種碳酸酯終端，可藉由採用過氧基碳酸酯作為聚合引發劑而予導入。

此碳酸酯終端可大為提高本發明之四氟乙烯共聚與其他材料之黏著性。

此碳酸酯終端，係對其他材料，例如聚醯胺之情形，與主鏈之醯胺鍵結或終端之胺基或羧基間，如芳香族聚酯之情形，與主鏈之酯鍵結或終端之羥基或羧基間、如環氧樹脂之情形，與主鏈中的羥基或羧基間之反應性較高。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

有助於黏著之碳酸酯終端的含有量，係以終端碳酸酯基引起的 1808cm^{-1} 處的吸收波峯之高度對於紅外線吸收光譜之主鏈的 CH_2 基引起的 2881cm^{-1} 處的吸收波峯之高度之比值($1808\text{cm}^{-1}/2881\text{cm}^{-1}$)表示，若在0.7以上，則四氟乙烯共聚物具有優越的黏著性。

此比值之較佳的範圍，為0.7~5.0，更佳為1.0~3.0。

此比值變大時，則分子量變低，若較上述範圍大時，則機械強度降低，並不實用。

且，上述的「吸收波峯之高度」，係指採取紅外線吸收光譜之一個吸收波峯，連接該波峯之兩底部的直線部分及由波峯之最高點之垂直線間之交點，至連接波峯最高點之直線部分的長度。

再者，在本發明屬重要的事情，為熱熔著時，對手基材之材料，例如在常用樹脂不熱分解的溫度下可予熔著、四氟乙烯共聚物，為在該種溫度下，需具有可充分流動的黏度。例如，聚醯胺12，聚醯胺6，聚對苯二甲酸丁二酯，聚甲基丙烯酸酯等常用樹脂之較佳的熱熔著溫度範圍為約 $150\sim 260^\circ\text{C}$ 。因此，本發明之四氟乙烯共聚物亦有在此溫度範圍可熔融，可流動的熔融黏度之必要。

因此，本發明之四氟乙烯共聚體，係於 200°C 、5kg負載，具有 $0.1\sim 100\text{g}/10$ 分鐘、宜為 $1.0\sim 100\text{g}/10$ 分鐘、更宜為 $1.0\sim 50\text{g}/10$ 分鐘之熔流指數(MFR)， $90\sim 200^\circ\text{C}$ 之熔點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

再者，本發明之四氟乙烯共聚體，在230℃具有 $10 \sim 10^3 \text{sec}^{-1}$ 範圍之臨界剪斷速度，亦較習用的氟碳樹脂可在低溫成形。由於此臨界剪斷速度之故，本發明之四氟乙烯共聚物，當然可單獨成形成薄膜、管件、小管等成形品，亦可與常用樹脂共擠壓成形。

較佳的一種形態，本發明之四氟乙烯共聚物係具有 TFE 40～81莫耳%、Et 6～43莫耳%、HFP 10～30莫耳%之單體組成。

TFE之比率若相當多時，則聚合速度會降低，較宜的單體組成，係 TFE 40～60莫耳%、Et 24～43莫耳%、HFP 10～30莫耳%。

本發明之四氟乙烯共聚物，若 HFP 之含量增加時，同時使其熔點呈連續的降低，又結晶性亦降低，故透明性提高。

另外的較佳形態，本發明之四氟乙烯共聚物、改質單體，加上 TFE、HFP 及 Et，亦可含有式：



(式內， R_f 為碳數2～10之氟烷基)表示的氟乙烯基化合物。

R_f 之碳數若較2為少時，則四氟乙烯共聚物未能充分改質(例如，共聚物之成形時或成形品之龜裂發生之抑制)，另一方面若較10大時，在聚合反應性方面不利，故較宜的碳原子數範圍為2～10。

由所得的共聚物之耐熱性之點觀之， R_f 基以全氟烷基

五、發明說明(10)

， ω -氫或 ω -氟全氟烷基為最佳。

此種氟乙烯基化合物之中，由共聚合性、單體之製造時的經濟性、所得的共聚物之物性可知，以式：

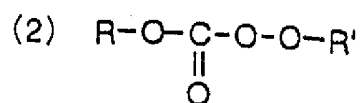
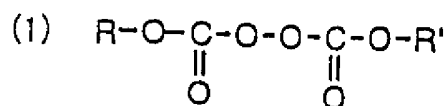


(式內， n 為2~10之數)表示的氟乙烯基化合物為宜，以 n 為3~5之數的氟乙烯基化合物(II)為尤宜。

採用氟乙烯基化合物(I)作為改質單體之情形的單體組成，係四氟乙烯與乙烯之莫耳比為40:60~90:10，氟乙烯基化合物之含有量(對共聚物全體而言)為0~10莫耳%、六氟丙烯之含有量為(對共聚物全體而言)為10~30莫耳%。

本發明之四氟乙烯共聚物，係可依ETFE之聚合所採用的聚合方法予以製造。

於聚合物鏈終端為導入碳酸酯基，製造本發明之四氟乙烯共聚物時，採用過氧基碳酸酯作為聚合引發劑。至於過氧基碳酸酯，以下述(1)~(4)



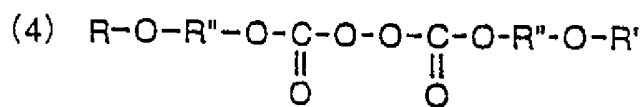
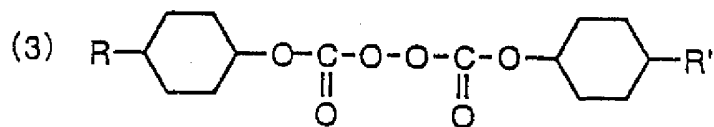
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(11)



(式內，R及R'表示碳數1~15之直鏈狀或枝鏈狀之一價飽和烴、或終端含有烷氧基之碳數1~15之直鏈狀或枝鏈狀之一價飽和烴基、R''表示碳數1~15之直鏈狀或枝鏈狀之二價飽和烴基、或終端含有烷氧基之碳數1~15之直鏈狀或枝鏈狀之二價飽和烴基)表示的化合物為較宜採用。

以二異丙基過氧基二碳酸酯、二正丙基過氧基二碳酸酯、第三丁基過氧基異丙基碳酸酯、雙(4-第三丁基環己基)過氧基二碳酸酯、二-2-乙己基過氧基二碳酸酯等為尤宜。

至於聚合方法，工業上採用氟系溶劑，以在使用過氧基碳酸酯聚合引發劑之水性媒體中的懸浮聚合為宜，惟其他的聚合方法，例如溶液聚合、塊狀聚合等亦可採用。

至於氟系溶劑，可使用氫氣氟烷類(例如 CH_3CClF_2 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{FCF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$)、氯氟烷類(例如 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$)、全氟烷類(例如全氟環丁烷、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(12)

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), 其中以全氟烷類為宜。

溶劑之使用量, 由懸浮性、經濟性之方面而言, 對水以 10~100 重量%為宜。

聚合溫度並未予特別限定, 惟以 0~100℃ 即可, 為避免由共聚物中之乙烯-乙烯鍵型生成引起的耐熱性之降低, 通常以在低溫較宜。

聚合壓力, 係因應所用的溶劑之種類、量及蒸汽壓、聚合溫度等其他聚合條件而予適當決定, 惟通常為 0~50 kgf/cm²G。

於製造本發明之四氟乙烯共聚體之際, 為調整分子量, 可採用一般的鏈移動劑, 例如異戊烷、正戊烷、正己烷、環己烷等烴; 甲醇、乙醇等之醇; 四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、氯甲基等之鹵化烴。

至於可積層本發明之四氟乙烯共聚物之材料, 可列舉計有:

(本發明之四氟乙烯共聚物以外的) 氟碳樹脂;

熱塑性樹脂, 例如聚醯胺(耐綸 6、耐綸 66、耐綸 11、耐綸 12、耐綸 610、耐綸 46、耐綸 46、耐綸 612 等), 聚酯(聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸乙二酯等)、聚碳酸酯、聚縮醛、聚(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯系樹脂、ABS 樹脂、聚氯乙烯、乙烯乙烯醇樹脂、纖維素系塑膠、改質聚伸苯基醚;

熱固性樹脂, 例如環氧樹脂(縮水甘油基醚型、縮水甘油基酯型、縮水甘油基胺型等)、不飽和聚酯樹脂、酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(13)

樹脂(酚醛清漆樹脂)、聚胺酯樹脂、矽氧樹脂；

矽質材料，例如玻璃系材料(硬質玻璃、軟質玻璃、玻璃纖維等)、結晶矽、多晶矽、不定形矽、黏土類、水泥；

金屬材料，例如鋁系金屬材料、鐵系金屬材料、銅系金屬材料、鎳、鈦；

合成橡；天然纖維；木材；紙類；皮革類等。

可積層本發明之四氟乙烯共聚物的材料之中，可最牢固的黏著之材料，為分子鏈中含有鹽胺基或/及環氧基之聚合物材料，以此為中間層，可形成有至少一種的本發明之四氟乙烯共聚物之層的三層或三層以上的積層體。

藉由將本發明之四氟乙烯共聚體積層於由聚鹽胺樹脂成形的物品之表面上，可對聚鹽胺樹脂賦與耐溶劑性、尤指對含有醇類(例如，甲醇、乙醇等)或甲基第三丁基醚之改質汽油、對酸等之耐藥品性或不透過性。

至於使用作中間層之分子鏈中的具有鹽胺基之聚合物之具體例，可例示出有(1)聚鹽胺系樹脂、(2)聚鹽胺系彈性體、(3)聚鹽胺系樹脂合金等。

具體例係如下所示。

(1)環狀脂肪族內鹽胺之開環聚合；脂肪族二胺與脂肪族二羧酸或芳香族二羧酸之縮合；胺基酸之聚縮合；以不飽合脂肪酸之二聚化而得的碳數36之二羧酸為主成分的所謂二聚物酸與短鏈二鹼基酸間之共聚合等而合成的聚鹽胺系樹脂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(14)

例如，耐綸 6、耐綸 6， 6、耐綸 10、耐綸 6， 12、耐綸 4， 6、耐綸 3， 4、耐綸 6， 9、耐綸 12、耐綸 11、耐綸 4、或耐綸 6/6， 10、耐綸 6/6， 12、耐綸 6/4， 6、耐綸 6/12、耐綸 6/6， 6、耐綸 6/6， 6/6， 10、耐綸 6/4， 6/6， 6、耐綸 6/6， 6/6， 12、耐綸 6/4， 6/6， 10、耐綸 6/4， 6/12 等之共聚合聚醯胺類。

聚醯胺樹脂之平均分子量為通常 5,000~500,000。此等的聚醯胺樹脂之中，較宜被使用於本發明之積層管為聚醯胺 11、12、6、10。

(2)以聚醯胺成分為結晶性之堅硬鏈段，以聚醚為柔軟鏈段之 AB 型嵌段型之聚醚醯胺及聚醚醯胺彈性體之聚醯胺彈性體。此為可由例如月桂基內醯胺與二羧酸及四亞甲二醇之縮合反應而得。

堅硬鏈段部之聚醯胺之碳數及柔軟鏈段部之碳數之種類與該等之比例、或各自的嵌段之分子量，由柔軟性及彈性回復面可自由設計。

(3)聚醯胺系合金

(3.1)聚醯胺/聚烯烴系合金

例如：杜邦公司製造 Zaitel ST、旭化成股份有限公司製造 Reona 4300、三菱化學股份有限公司製造 Nopamide ST220、Vnichika 股份有限公司製造 Nylon Ex1020 等。

(3.2)聚醯胺/聚丙烯系合金

例如：昭和電工股份有限公司製造 Systema S。

五、發明說明(15)

(3,3)聚醯胺/ABS系合金

例如：Toray股份有限公司製造Toyolac SX。

(3,4)聚醯胺/聚伸苯基醚系合金

例如：日本GE塑膠股份有限公司製造Noryl GTX600，
三菱化學股份有限公司製造Remalloy B40等。

(3,5)聚醯胺/聚烯丙酯系合金

例如：Vnichika股份有限公司製造X9。

分子鏈中具有環氧基之聚合物之具體例，係含有環氧基之聚乙烯樹脂(例如，日本Polyolefin股份有限公司製造Lexpal RA3150)、環氧樹脂等。

挾持中間層而形成本發明之聚四氟乙烯共聚物之層及反對側之層的材料之具體例，如下所示。

聚酯、聚醯胺、聚(二)苯硫醚、丙烯酸酯系樹脂、醋酸乙烯酯系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚氯乙烯系樹脂、聚碳酸酯、苯乙烯系樹脂、ABS樹脂、聚醯胺醯亞胺、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)、聚砜、聚(二)苯醚(PPO)、聚芳香醯胺、聚縮醛、聚醚醯亞胺、矽氧樹脂、聚胺酯、聚醯亞胺、環氧樹脂、酚樹脂、胺基樹脂、不飽和聚酯、賽洛仿等樹脂；

腈丁二烯橡膠、異戊二烯、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、氯平丙烯基橡膠、乙烯丙烯橡膠、胺酯橡膠、矽氧橡膠、氟碳橡膠、氯砜化聚乙烯橡膠、丙烯酸酯橡膠、二氯丙烯橡膠、多硫磺化橡膠、氯化聚乙烯橡膠等之合成橡膠及天然橡膠。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(16)

苯乙烯系、氯乙烯系、烯烴系、聚酯系、聚醯胺系、及胺酯系熱塑性彈性體。

鋁、鐵、鎳、鈦、鉬、鎂、錳、銅、錒、銀、鉛、錫、鉻、鉍、鎢、鈷等金屬或金屬化合物、及該等金屬之二種以上而成的合金類。

至於合金類之具體例，可舉出有：碳鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、不銹鋼、砂鋼、坡莫合金(permalloy)等之合金鋼；Al-Cr、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mg等鋁合金；黃銅、青銅、砂青銅、砂黃銅、鋅白銅、鎳青銅等之銅合金；鎳錳(D鎳)、鎳-鋁(Z鎳)、鎳-砂、蒙乃爾合金(Monel metal)、康銅(constantan)、鎳鉻因科鎳合金(nichrome inconel)、耐熱耐蝕鎳基合金(Hastelloy)等鎳合金等。

又，以金屬之防止腐蝕等為目的，藉由電鍍、熔鍍、鉻化處理、砂化處理、滲鋁處理、粉鋅鍍處理、熔射等處理於金屬表面上被覆其他金屬，藉由磷酸塩處理使形成磷酸被膜，藉由陽極氧化或加熱氧化使形成金屬氧化物、實施電氣化學防蝕亦可。

以進一步使黏著性提高為目的，於金屬表面上實施以磷酸塩、硫酸、鉻酸、草酸等之化成處理、又實施噴砂、珠擊、噴粒處理、搪光處理、紙板磨光、鋼絲磨光、細絲線處理等的表面粗面化處理亦可。

至於鋁系金屬材料，可採用純鋁、鋁之氧化物、

Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系及Al-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(17)

Cu-Ni-Mg系合金、高強度鋁合金、耐蝕鋁合金等之鑄造用或延伸用之鋁合金。又，再者於上述鋁或鋁合金表面上，以防蝕、表面硬化、黏著性之提高等為目的，進行採用氫氧化鈉、草酸、硫酸、鉻酸之陽極氧化，以形成氧化被膜者（防蝕鋁），或此外，採用施以前述表面處理者亦可。

至於鐵系金屬材料，可採用純鐵、氧化鐵、碳鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、不銹鋼、矽鋼、坡莫合金、不顯磁性鋼、磁石鋼、鑄鐵類等。

再者，可採用於上述鐵系金屬材料之表面上鍍以其他金屬者，例如熔融鍍鋅鋼板、合金化熔融鍍鋅鋼板、鍍鋁鋼板、鍍鋅鍍鋼板、鍍鋅鋁鋼板等，藉由滲透法，熔射法被覆其他金屬膜者；藉由鉻酸系或磷酸系之化成處理或加熱處理使形成氧化被膜者；施以電氣防蝕法者（例如鍍鋅鋼板）等。

結晶化玻璃、發泡玻璃、熱線反射玻璃、熱線吸收玻璃、複層玻璃等之玻璃系材料、磁磚、大型陶板、陶瓷嵌板、磚瓦等之窯業系基材、大理石等天然石、高強度混凝土、玻璃纖維強化混凝土（GRC）碳纖維強化混凝土（CFR）、輕量氣泡發泡混凝土（ALC）、複合ALC等之混凝土系基材、擠壓成形水泥、複合成形水泥等水泥系基材、其他石棉板、搪瓷鋼板、單結晶砂、多結晶砂、不定形砂、黏土類、礫系、碳系材料等。

天然纖維、木材、紙類、皮革類等天然的有機物，

反對側之層，係可由一種或一種以上的層形成，又，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明(18)

以創作性為目的，於反對側層之外側或內側上亦可施以著色、印刷、蝕刻等，

又，本發明之聚四氟乙烯之層、中間層及反對側在不損及各自所具有的特性之範圍，於各自的層內亦可使含有適當的補強劑、填充劑、安定劑、紫外線吸收劑、顏料、其他適當的添加劑。

藉由此種添加劑，可提高熱安定性、表面硬度、耐磨耗性、帶電性、耐候性、其他性質。

此種積層體之製法，係因應本發明之四氟乙烯共聚物之形態、中間層所用的材料之形態、及有機材料之種類或形態、無機材料之種類或形狀，可予適當選擇。

例如，反對側層為熱塑性樹脂之情形、次多層共擠壓可同時使各層成整體化、可製造出薄膜形狀、軟管形狀、管形狀、瓶形狀、槽形狀之成形品。

又，於如此而得的多層薄膜之反對側層面上，藉由凹版印刷、彈性版印刷、網版印刷、平板印刷，賦與外觀設計亦可，再者，將已予印刷的薄膜貼合於金屬板、合板、石膏板、石棉板等上，可使用作建材之化粧嵌板或系統廚房用材。

對反對側層含有金屬、合板、橡膠、玻璃、矽氧等之情形，事先藉由將中間層及本發明之四氟乙烯共聚物共擠壓形成薄膜狀、軟管狀、板片狀、管狀、瓶狀，利用熱活性化方式若與反對側層積層即可。

如此而得的多層薄膜或多層板片，在SP模製成形、模

五、發明說明(19)

內模製成形等方面，可利用作鑲嵌薄膜表皮材，可提供耐候性、耐污染性、耐濕性、耐藥品性優越的本發明之四氟乙烯共聚物之層作為成形品之最外層。

至於如此製得的成形品之例，可舉出有：汽車之保險桿、門板鑲條、儀器嵌板、裝飾板等、家庭電化製品、OA機器等之顯示板、電照式看板、顯示器，或行動電話等。

近年，汽車燃料配管之填充物管，以改善對含有低級醇之汽油的隔絕性為目的，由橡膠單體(NBR等)管子移行至橡膠及聚醯胺樹脂之積層管或橡膠及氟碳橡膠之積層管、聚醯胺單體管。

然而，聚醯胺樹脂及氟碳橡膠，在對燃料透過之隔絕性之點上均不足。

以橡膠層、例如NBR單體、或NBR及氯乙烯之配合料為反對側層，以該層為最外層的本發明之三層管。再者，於最內層採用導電NBR層之四層管，在用作填料物管之燃料透過隔絕性，及對燃料等內所添加的胺之耐蝕性優越，又，最外層之橡膠層係以芳香醯胺纖維縮等補強亦可。

本發明之四氟乙烯共聚體，係可以粉體的形狀使用，此種情形，可以靜電塗布等方式將四氟乙烯共聚物之粉體積層於由事先經予形成的反對側層及中間層而成的積層薄膜、軟管、管、瓶、槽等上。

又，本發明之四氟乙烯共聚物，亦可使用作有機溶劑分散體或水性分散體，此情形亦與粉體之情形相同，於反對側層及中間層之積層薄膜、軟管、管、瓶、槽等上，可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

用常用的方法塗布。

近年，農業溫室用薄膜，考慮對環境所給予的影響、採用聚烯烴薄膜替代聚氯乙烯樹脂薄膜於農業溫室之需要正增加著。另一方面，長期耐候性優越的氟碳樹脂(ETFE)之薄膜亦在市場上成長著，然而，氟碳樹脂薄膜，在垂滴加工性，或防霧加工性方面有問題存在、乃期待能有改善。

至於本發明之三層薄膜之反對側層，在採用藉由垂滴劑及防霧劑(氟系界面活性劑、例如泰金工業股份有限公司)Unidine DS-401)處理的聚烯烴之情形、積層薄膜可使用作長期耐候性及垂滴、防霧性優越的農業溫室薄膜。

至於其他的用途例、有下述的用途。

若由聚乙烯(例如，高密度聚乙烯)或聚醯胺等形成反對側層時，則由積層體形成的瓶子可使用作藥液用瓶(尤指半導體用藥液瓶)。

若由聚氯乙烯樹脂、聚烯烴、紙等形成反對側層時，則積層薄膜可使用作建築用壁紙材。

若由聚酯、聚醯胺、聚烯烴等形成反對側層時，則積層體亦可使用於表面需具有撥水功能之傘、雨具、人工草皮等上。

若由聚氯乙烯樹脂等形成反對側層時，則積層軟管或管件可使用作配管。

本發明之積層體，係可使用於雜貨、垃圾箱、漁業、養魚槽、食品包裝材、浴缸、一體成形浴缸、換氣風扇、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

照明框架等。

若由EPDM等橡膠形成反對側層時，則以本發明之四氟乙烯共聚物為最內層的積層軟管，可使用作耐長期冷媒(Long Life Coolant, LLC)性優越的散熱器軟管。

積層體之厚度，為3層之情形係 $25\sim 10,000\mu\text{m}$ 宜為 $40\sim 4,000\mu\text{m}$ 亦可。本發明之四氟乙烯共聚物之厚度為 $5\sim 2,000\mu\text{m}$ ，宜為 $10\sim 1,000\mu\text{m}$ 。

中間層之厚度為 $5\sim 1,000\mu\text{m}$ ，宜為 $5\sim 500\mu\text{m}$ ，反對側層之厚度為 $10\sim 5,000\mu\text{m}$ ，宜為 $15\sim 3,000\mu\text{m}$ 。

以本發明之四氟乙烯共聚物單獨製成薄膜之情形，其厚度可視用途或目的而予選擇、並無特別限定，惟通常為 $10\sim 3,000\mu\text{m}$ ，宜為 $20\sim 500\mu\text{m}$ ，更宜為 $20\sim 300\mu\text{m}$ 。

過薄的薄膜，係需要特殊的製造方法，進行黏著操作時之處理係較困難的，容易引起破損、外觀不良。又，在黏著強度、機械強度、耐藥品性方面亦形成不足夠的情形。過厚的薄膜，在成本方面，或經接合而與其他材料形成整體化時之作業方面亦係不利的。

於本發明之四氟乙烯共聚物之薄膜內，亦可在不損及特性之範圍內，使含有適當的補助劑、填充材、安定劑、紫外線吸收劑、顏料、其他適當添加劑。

藉由此種添加劑之配合，可改良熱安定性、表面硬度、耐磨耗性、耐候性、帶電性、其他性質。

本發明之四氟乙烯共聚物之薄膜，係因應目的薄膜之形狀，藉由以熔融擠壓成形法、粉體塗裝法、將水性或有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(22)

機溶劑分散體塗布後成連續的皮膜，以製得薄膜之方法等，可予製得。尤其由生產性、所得的薄膜之品質等觀點觀之，以熔融擠壓成形法較宜。

本發明之四氟乙烯共聚物與其他材料之整體化，可採用疊合四氟乙烯共聚物薄膜與其他材料之基材而壓縮成形的方法；於一側之材料上塗布另一側材料之方法；多層共擠壓成形法、多層吹製成形法、嵌件成形法、多層轉移成形法、多層射出成形法等與薄膜成形同時整體化的方法等，其中，由生產性或品質等觀點觀之，以多層共擠壓成形法、多層吹製成形法為宜。

本發明之四氟乙烯共聚物與其他材料間之黏著，可藉由加熱等之熱活性化進行，以熱熔著接著為更宜，至於代表性的黏著方法，可舉出有熱輥輪法、或熱模壓法。再者，亦可採用高頻率加熱法、微波法、真空壓著法（真空模壓等）、空氣壓法等，依材料之種類或形狀等，可予適當選擇。

本發明之四氟乙烯共聚物薄膜，如前述般，可製造成具有各種形狀、大小、厚度，藉由對各種材料之優越的黏著性，氟碳樹脂所具的優越特性，可被使用於廣泛範圍之用途上。

至於用途之具體例，有捲繞於化學工廠配管上的防蝕膠帶、捲繞於船舶之單板等的配管上之膠帶，其他配管用防蝕膠帶；看板、農業用溫室、其他溫室之屋簷材或側壁、外裝材之表面的賦與耐候性之用途；設於太陽電池之光

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(23)

激勵元件之光入射側表面上的透明表面被覆材；耐污染性優越的內裝材等。再者，亦可使用於食品包裝材、藥品包裝材類需要耐藥品性之用途上。

再者，本發明之四氟乙烯共聚物，可使用於OA機器之外殼、食品加工裝置、蒸餾機器等之需要防污性、非黏著性、低磨擦性的裝置、機器、撥水撥油性玻璃、液晶顯示器等之液晶關聯材料、汽車關聯材料等。

其次就本發明之四氟乙烯共聚物層與其他材料之層而成的積層體，與其他材料之具體例同時說明。

以本發明之四氟乙烯共聚物層為中間層，可與其他氟碳樹脂之層及熱塑性樹脂層積層。

該種其他氟碳樹脂之具體例，有四氟乙烯-氟(烷基乙烯基醚)共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚體(FEP)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、丙烯-四氟乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、乙烯-含氟烯烴系共聚物等。

其他氟碳樹脂之平均分子量，通常為2,000~1,000,000亦可。此等氟碳樹脂之中亦以熔點較低的PVDF、偏二氟乙烯共聚物或乙烯-含氟烯烴系共聚物為宜。

偏二氟乙烯共聚物，為由偏二氟乙烯、與此可共聚合的至少一種含氟單體而成之樹脂狀共聚物。在此與偏三氟乙烯可共聚合的含氟單體，可例示有四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、一氯三氟乙烯(CTFE)、六氟異丁烯、六氟

五、發明說明(24)

丙酮、五氟丙烯、三氟乙烯、氟化乙烯、氟(烷基丙烯基醚)等。

乙烯-含氟烯烴系共聚物，係由於乙烯與TFE及/或CTFE間之莫耳比為10/90~40/60之樹脂狀共聚物之情形，與該等可共聚的第三含氟單體對乙烯與TFE及/或CTFE間之合計量，以含有0~15莫耳%即可。至於第三含氟單體，可舉出 $CZ_2=CZ(CF_2)_wZ$ 、 $CF_2=CF(CF_2)_wZ$ (式內，Z為氫原子或氟原子、W為1~8之整數)、 $CH_2=C(CF_3)_2$ 表示的化合物。

將此種熔點較低的PVDF、偏二氟乙烯共聚物或乙烯-含氟烯烴系共聚物，與作為熱塑性樹脂之聚醯胺樹脂共擠壓的情形，不伴隨聚醯胺樹脂之顯著劣化的混練溫度及成形溫度範圍下為確保足夠的熔融流動性，以使用在剪斷速度 100sec^{-1} 下 250°C 之熔融黏度為 $10\sim 10^5\text{poise}$ 之PVDF、偏二氟乙烯共聚物或乙烯-含氟烯烴系共聚物為宜。其中，在剪斷速度 100sec^{-1} 下 250°C 之熔融黏度為 $10\sim 10^5\text{poise}$ 之乙烯/四氟乙烯共聚物，係可較低的維持積層體之燃料透過性，同時保持柔軟性、低溫耐衝擊性等，而且以本發明之四氟乙烯共聚物層為中間層，藉由與熱塑性樹脂間之同時多層擠壓，製作出積層體為最適當的。

在不損及乙烯-四氟乙烯系共聚物之特性下，於可降低較高價的第三含氟單體之使用量方面，以乙烯/四氟乙烯之莫耳比為10/90~38/62，可與該等共聚的第二含氟單體對乙烯及四氟乙烯合計量含有約0.1~5莫耳%之乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(25)

-四氟乙烯系共聚體為最宜(參閱日本特公昭62-58615號公報)。

於本發明之積層體的各層，在不損及本發明之目的之範圍下，含有玻璃纖維、陶瓷纖維、鈦酸鉀纖維、芳香醯胺纖維、芳香族聚酯纖維等之纖維狀強化材；碳酸鈣、滑石粉、雲母、黏土、碳粉、石墨、玻璃珠等之無機填充材料；金屬粉末；聚烯烴、聚四氟乙烯、聚醯亞胺等之耐熱性樹脂；著色劑；耐燃劑；摺動用添加劑等的填充材。其配合量，對樹脂100重量份為1~70重量份。

先前例示的矽質材料之中，尤其以本發明之四氟乙烯共聚物對玻璃系材料顯示出良好的黏著性能。

由本發明之四氟乙烯共聚物之層及玻璃系材料而成的積層體係具有透明性、四氟乙烯共聚物因對玻璃表面賦與撥水性、撥油性、防止反射性、低折射率性等，故此積層體可用於光學相關構件、液晶相關構件、汽車用玻璃等。

又，此積層體係可使用作兼具耐燃性、透明性、耐候性、破損時之防止飛散性的建材用防火安全玻璃。

向來，於樹脂板上貼合由羊毛或丙烯酸等而成的織布而成之積層體，係已知用作車輛、飛行機、建築物等之內壁、天花板、門板等的表面材。惟因使用織布類，其防焰性較差，因此，被考慮採用玻璃織布類的玻璃纖維布作為防焰性優越的表面材，但玻璃纖維却有刺激皮膚性的情形。本發明之四氟乙烯共聚物，對玻璃織物亦顯示出優越的黏著性，若將之積層成玻璃織布時，可解決玻璃織布所具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(26)

的缺點。

至於耐候性或耐污染性優越的化粧板，已知有將聚偏二氟乙烯及丙烯酸酯系樹脂共擠壓而成膜的二層薄膜之丙烯酸酯系樹脂面與聚氯乙烯樹脂薄膜經予熱積層的化粧板。然而，聚偏二氟乙烯之耐溶劑性及耐污染性並不足夠。

本發明之四氟乙烯共聚物，因具有與聚偏二氟乙烯同等或同等以上的熔融擠壓適合性，故與聚偏二氟乙烯相同，藉由共擠壓方式可製造與丙烯酸酯系樹脂之二層薄膜。如此製造的化粧板，具有優越的耐溶劑性、耐候性、耐污染性。

於本發明之積層體之外側(管、軟管、管件等之情形為外層)或內側(管、軟管、管件等之情形為內層)，以補強、防污、抗靜電、或改良低溫衝擊性為目的，亦可於同時共擠壓時或同時共擠壓後設置含有熱塑性樹脂層(例如PVC)或熱塑性彈性體之橡膠層。又，藉由波紋加工亦可對軟管賦與柔軟性。

本發明之積層體之形狀，係成形體，例如為管子、管件、軟管、板片、墊圈、墊片、薄膜、槽、輥輪、瓶、容器等，若採用多層共擠壓成形、多層吹製成形、多層射出成形時，可得任意的形狀之成形體。

本發明之積層體之尤佳的用途，有耐酸汽油用、耐醇燃料用、耐甲基第三丁基醚用、耐加有汽油添加劑(胺等)的燃料用、油墨、塗料用、廢液輸送用、高溫液體輸送用、蒸汽配管用之軟管、管件、容器或、散熱器管子等。積

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

層體為軟管的情形，以氟碳樹脂層為最內層較宜。

本發明之四氟乙烯共聚物，係可使用作第3圖所示的太陽電池模組之表面薄膜4，及/或透明填充材層3。

使用本發明之四氟乙烯共聚體作為表面薄膜的情形，其厚度通常為 $10\sim 500\mu\text{m}$ ，宜為 $30\sim 200\mu\text{m}$ 。於表面薄膜中，在不損及透明性、耐候性之程度下，亦可添加由玻璃等而成的纖維、非纖物、珠粒、紫外線吸收劑、顏料、其他適當添加劑。

又，激勵元件係亦可直接被覆於前述表面上，以由來自外部之衝擊的保護，使與表面薄膜激勵元件間之密著性更牢固為目的，亦可設置透明填充材層。

於該種情形之透明填充材層上，有向來常予使用的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸甲基酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯-順丁烯二酸酐共聚體、胺酯樹脂、丁縮醛樹脂、矽氧樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯系熱塑性彈性體、聚烯烴系熱塑性彈性體、聚胺酯系熱塑性彈性體、聚醯胺系熱塑性彈性體、含有環氧基之聚乙烯、氟碳樹脂等，以EVA具透明性、柔軟性、黏著性、價廉為尤宜。以用有機過氧化物交聯的EVA在耐熱性、耐候性方面為更宜。

另一方面，使用本發明之四氟乙烯共聚物為透明填充材層的情形，其厚度通常為 $10\sim 1,000\mu\text{m}$ ，宜為 $50\sim 500\mu\text{m}$ ，可採用習用的氟碳樹脂表面薄膜作為表面薄膜，於透明填充材層，以改善耐刮傷或耐衝擊性為目的下，亦可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

配合由玻璃等而成的纖維非織物、珠粒或予一體成形至不損及透明性等的程度，其他亦可配合硬化促進劑、紫外線吸收劑等之添加劑。

其次舉出實施例，具體的說明本發明。

以實施例而得的共聚物之組成及物性，係以下述方法測定。

聚合體中之單體組成

由 ^{19}F -NMR圖表求取。

熔點

採用精工型DSC裝置，記錄以 10°C /分鐘之速度升溫時的溶解波峯，以對應於極大值之溫度為熔點。

MFR

採用東洋精機製作所股份有限公司製造熔流指數器，在 200°C 、5kg負載下，測定由直徑2mm、長度8mm之噴嘴在單位時間(10分鐘)流出的共聚物之重量(g)。

組外線吸收光譜($1808\text{cm}^{-1}/2881\text{cm}^{-1}$ 之吸收比)

採用Perkin Elmer公司製造傅立葉轉換紅外線分光光度計，對約0.4mm厚之薄膜，測定紅外線吸收光譜，計算在 1808cm^{-1} 之吸收波峯之高度對在 2881cm^{-1} 之吸收波峯之高度的比值。

曇度(Haze)值

採用東洋精機製作所股份有限公司製造曇度計予以測定，試料厚度為2mm。

臨界剪斷速度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(29)

使用東洋精機製作股份有限公司製造毛细圖計(Capillograph)，採用毛细管(模頭長度10mm，模頭穴直徑1mm)在230℃測定，以開始發生熔膠破裂時之剪斷速度為臨界剪斷速度。

實施例1

將已脫氧之水1L移入內容積4L之玻璃裡襯製造的高壓釜內，抽成真空後，饋入全氟環丁烷400g及六氟丙烯800g，保持槽內溫度35℃，攪拌速度580rpm。再者，饋入 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 2.0g及環己烷1.5g後，壓入四氟乙烯/乙烯/全氟環丁烷之混合氣體(莫耳比=78.9:16.6:4.5)至12kgf/cm²G。

其次，饋入二正丙基過氧基二碳酸酯8.0g並開始聚合反應。隨著聚合之進行，壓力會降低，故將追加四氟乙烯/乙烯/全氟環丁烷之混合氣體(莫耳比=52.8:42.7:4.5)並保持聚合壓力於12kgf/cm²G，同時繼續聚合、途中，將 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 1.15g分割成9次並以微泵饋入。又在自聚合開始經過5小時之時點，追加二正丙基過氧基二碳酸酯4.0g，合計進行聚合10小時。

聚合結束後，回收內容物、水洗、而得聚合體粉末，所得的聚合體之物性示於表1。

實施例2

除環己烷之饋入量為0.85g，聚合中途不追加二正丙基過氧基二碳酸酯外餘與實施例1重複相同的步驟，在11小時之聚合而得粉末狀聚合物。所得的聚合物之物性示於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(30)

表 1。

實施例 3

除最初饋入的全氟環丁烷及六氟丙烯各為 600g 及 600g、環己烷之饋入量為 1.6g，二正丙基過氧基二碳酸酯之量為 10.0g 外，餘與實施例 1 重複相同的操作，在 8 小時之聚合，而得粉末狀聚合物 153g，所得的聚合體之物性示於表 1。

實施例 4

除未饋入全氟環丁烷、最初饋入的六氟丙烯之量為 1000g，聚合中途不追加二正丙基過氧基二碳酸酯外，餘與實施例 1 重複相同的操作，在 19 小時之聚合，而得粉末狀聚合物 130g。所得的聚合物之物性示於表 1。

比較例 1

除最初饋入的全氟環丁烷及六氟丙烯之量各為 700g 及 500g，環己烷之饋入量為 1.5g 外，其餘重複同樣的操作，在 4.5 小時之聚合，而得粉末狀聚合物 136g。所得的聚合物之物性示於表 1。

比較例 3

除最初饋入的全氟環丁烷及六氟丙烯之量各為 1050g 及 150g， $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 之饋入量為 4.0g，環己烷之饋入量為 5.0g，二正丙基過氧基二碳酸酯之量為 4.0g，聚合中途不追加二正丙基過氧基二碳酸酯外，餘與實施例 1 重複同樣的操作，在 4 小時之聚合，而得粉末狀聚合物 123g。所得的聚合物之物性示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(31)

表 1

	單體組成(莫耳%) TFE/Et/HFP / H ₂ P	熔點 ℃	MFR(g/10 分鐘)200 ℃,5kg負 載	吸收波 峯比 ¹⁾	曇度 (%)	臨界剪斷速 度sec ⁻¹ (230℃)
實施例1	46.1/36.5/ 17.0/0.4	161.1	10.5	1.87	12.9	360
實施例2	46.2/35.8/ 17.5/0.5	158.2	2.1	1.56	11.8	91
實施例3	48.8/37.8/ 13.0/0.4	191.8	1.5	1.12	25.3	182
實施例4	41.3/29.2/ 29.0/0.5	111.0	46	2.11	10.0	608
比較例1	46.1/37.2/ 16.2/0.5	169.1	未擠壓出	0.91	12.5	6以下
比較例2	49.8/40.4/ 9.4/0.4	211.0	未擠壓出	0.66	34.2	6以下
比較例3	53.0/43.4/ 2.8/0.8	256.0	未擠壓出	0.28	56.9	未擠壓出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

註1) 於紅外線吸收光譜之1808cm⁻¹處之吸收波峯之高度/於2881cm⁻¹處之吸收之波峯之高度。

五、發明說明(32)

實施例 5

在實施例 1 及實施例 2 所得的聚合物在 200℃，在實施例 3 及比較例 1 所得的聚合物在 230℃，在實施例 4 所得的聚合物在 180℃，在比較例 2 所得的聚合物在 250℃，在比較例 3 所得的聚合物在 300℃，使各自熔融，採用內徑 120mm 之模型，在約 50kgf/cm²之壓力模壓，製作 0.5mm 厚之板片。

另外，利用與上述相同的方法，在 200℃ 模壓聚醯胺 12 (宇部興產股份有限公司製造，商品名：UBE·3035MJ1)，製作 0.5mm 厚之板片。

其次，採用自動熔著機 (嶋倉電子工業股份有限公司製造型號 SKD-FA48)，在聚醯胺 12 之適當的成形溫度範圍之 230℃ 以在實施例 1~實施例 4 及比較例 1~比較例 3 所得的聚合物製作的板片各自與聚醯胺 12 重疊，以 0.25kgf/cm²之壓力加壓 50 秒鐘，使其熔著。此時，於已予重疊的 2 片板片之一部分之間，挾持以聚醯亞胺之薄膜，製作氟碳樹脂及聚醯胺 12 之非接觸部分，作為抗拉測定時之挾持部分。

利用 Orientech 股份有限公司製造 Tensilon 萬能試驗機測定所得的熔著板片之黏著剝離強度。測定值為最大剝離強度。結果示於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(33)

表 2

	剝離強度(kgf/cm)
實施例 1	5.2
實施例 2	4.1
實施例 3	3.2
實施例 4	4.3
比較例 1	0.4
比較例 2	0.1
比較例 3	0.1以下

實施例 6

與實施例 5 同法，由實施例 1～實施例 4 及比較例 1～比較例 3 所得的聚合物各自製作 0.4mm 厚度之板片，如第 1 圖所示，挾持於以重疊端部分之上側及下側達 12mm 長度之上側及下側之 Pyrex(商標)玻璃板(寬度 20mm、長度 30mm、厚度 5mm)之間，上側之玻璃板之另一端，係以 0.4mm 厚之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(34)

FEP 薄膜為間隔物，與另一片之下側玻璃板重疊，將全體置放於二片不銹鋼(SUS)板之間，與不銹鋼板之重量合計載置負載達 $0.18\text{kg}/\text{cm}^2$ ，在電氣爐之中在 230°C (比較例 3 僅 300°C) 靜置 30 分鐘，而得試片。

利用抗拉剪斷法，測定以聚合物黏著的玻璃板間之黏著強度。

如第 2 圖所示般，將配合以聚合物黏著的二片玻璃板之外形的試驗用工模，安裝於 Orientech 股份有限公司製造 Tensilon 萬能試驗機，以十字頭速度 $20\text{mm}/\text{分鐘}$ 進行抗拉剪斷試驗，測定值為最大黏著強度。結果示於表 3。

表 3

	黏 著 強 度 (kgf/cm^2)
實施例 1	142 (玻璃破壞)
實施例 2	138 (玻璃破壞)
實施例 3	102 (玻璃破壞)
實施例 4	128 (玻璃破壞)
比較例 1	42 (界面剝離)
比較例 2	9 (界面剝離)
比較例 3	48 (界面剝離)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(35)

實施例 7

使用多岐模頭，以擠壓速度 8mm/分鐘，以表 4 所示的溫度條件下，採用表 5 所示的樹脂，藉由三種三層之同時擠壓，成形多層軟管。

軟管係由內層、中間層及外層而成、外徑 8mm 及內徑 6mm，內層之厚度為 0.2mm，中間層之厚度為 0.1mm，外層之厚度為 0.7mm。

實施例 8

使用多岐模頭，以擠壓速度 8mm/分鐘，以表 4 所示的溫度條件下，採用表 5 所示的樹脂，藉由二種二層之同時擠壓，成形多層軟管。

軟管係由內層及外層而成，外徑 8mm 及內徑 6mm，內層之厚度為 0.35mm，外層之厚度為 0.65mm。

表 4

層	擠筒溫度(℃)	樹脂溫度(℃)	模頭溫度(℃)
實施例7之內層	280 290 245 310	310	245
實施例7之中間層 實施例8之內層	200 220 245 245	240	245
外層	220 240 245 245	245	245

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(36)

比較例 4

擠壓出外徑 6mm、層厚度 0.2mm 之 ETFE 之單層軟管，其表面經以電暈放電處理後，以 0.8mm 之層厚熔融被覆 PA12。

就實施例 7~8 及比較例 4 製造的軟管，進行以下的試驗。

剝離強度

由軟管裁切 5mm 寬幅之試片，以 50mm/分鐘之抗拉速度進行 180 度剝離試驗，測定層間之黏著強度。

隔絕性

由軟管裁切 30cm 長度，將 fuel C (異辛烷/甲苯體積比 50:50)/甲醇(體積比:85/15)填充於軟管內部，密封兩端，在 40℃ 靜置，測定重量變化，計算燃料透過速度(每 1m²，每 1 日之燃料減少量(g))。

低溫衝擊強度

由軟管裁切 20cm 長度，在 -40℃ 靜置 5 小時後，在保持 -40℃ 之周圍大氣的狀態下，將 450g 之負載自軟管之上方，高度 30.5cm 落下，觀察軟管有無裂縫。進行 10 次測定。以 n/10 表示(n 為裂縫數目)。

上述試驗之結果示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(37)

表5

	內 層	中 間 層	外 層	剝離強度 (N/cm)	隔絕性 (g/m ² ·日)	低溫衝擊性
實施例7	ETFE ¹⁾	實施例2之 共聚物	聚醯胺 ²⁾	31.4	49	0/10
實施例8	實施例2之 共聚物	---	聚醯胺 ²⁾	32.6	51	0/10
比較例4	ETFE ¹⁾	---	聚醯胺 ²⁾	0.1	53	0/10

註： 1) NeoflonETFE EP610(泰金工業股份有限公司製造
， 乙烯/四氟乙烯系共聚物、熔點225℃、黏度 2×10^4 poise(溫度250℃、剪斷速度 100sec^{-1})。

2) PA-12-3035MJ1(宇部興產股份有限公司製造聚醯胺
12、熔點174℃、黏度 2×10^4 poise(溫度260℃、剪
斷速度 100sec^{-1})。

實施例9

就本發明之實施例2所得的共聚物、及四氟乙烯共聚物(ETFE)，利用以下的方法評估用作太陽電池用表面薄膜所要求的耐候性、透光性、黏著性、耐刮傷性、耐撕裂性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

耐 候 性

採用日光耐候試驗機，對依 ASTM D638 為準而成形的試片之試樣（厚度 $500\mu m$ ），依下列條件曝露 2000 小時。

條件：63℃，98% 濕度周圍大氣

以每小時噴灑純水 18 分鐘，光源碳弧燈法。

利用 Tensilon 萬能試驗機（Orientech 股份有限公司製造）測定曝露前及曝露後之抗拉強度。以最大裂斷強度與裂斷伸長率之保持率（%）表示成耐候性之尺度。

又，採用 Suga（須賀）試驗機股份有限公司製造 SM 彩色電腦，配合校正白色標準板，測定曝露前及曝露後之色差。且 $\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$ 。

透 光 性

採用東洋精機製作所股份有限公司製造的量度計測定全光線透過率及 HAZE 值。

條件：室溫

試料厚度： $500\mu m$

與 玻 璃 間 之 黏 著 強 度

與實施例 6 同法測定。

薄 膜 斷 裂 強 度

採用 Elmendorf 撕裂試驗機測定。薄膜厚度為 $200\mu m$ ，試片之尺度及裂縫位置如第 4 圖所示。

薄 膜 刮 痕 試 驗

對以碳鋼製刀片之刀尖施加 2 英磅之負載，同視觀察以之搔刮厚度 $250\mu m$ 之薄膜上後的刮痕之狀態，結果示於表 6。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (39)

表 6

	實施例 2 之共聚物		ETFE ¹⁾	
耐 候 性				
抗拉強度保持率 (%)	101 %		102 %	
伸長度保持率 (%)	102 %		103 %	
透 光 性 (500 μ m)				
全光線透過率 (%)	91.8		72.2	
HAZE值	5.0		54.7	
與玻璃間之黏著強度 (kgf/cm ²)	138 (玻璃破壞)		42 (界面剝離)	
薄膜撕裂強度 (kgf/mm)	14.0		6.2	
薄膜刮痕試驗	無刮傷之貫通		無刮傷之貫通	
色 差	曝露前	曝露後	曝露前	曝露後
L	85.70	85.59	83.25	83.21
a	0.75	0.78	0.84	0.06
b	4.80	4.91	2.47	2.59
E	0.16		0.27	

註：¹⁾ Daikin工業股份有限公司製造 NeoflonETFE EP-543。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(40)

實施例 10

使用三層饋料段模頭(feed block die),以擠壓速度10m/分鐘,表7所示的溫度條件下,採用表8所示的樹脂,藉由三種三層之同時擠壓,成形多層薄膜。

薄膜,係由聚乙烯層(厚度0.17mm)、中間層(Lexpal RA 3150)(厚度0.05mm)、實施例2之共聚物層(厚度0.08mm)而成的三層薄膜。

實施例 11

與實施例10,同樣在表7之溫度條件下,採用表8所示的樹脂,成形三層薄膜,薄膜係具有聚酯層(厚度0.17mm)、中間層(TPAE-8)(厚度0.05mm)、實施例2之共聚物層(厚度0.08mm)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(41)

表7

層	擠筒溫度(℃)	樹脂溫度(℃)	模頭溫度(℃)
實施例10之聚乙烯層	160 220 230 230	228	230
實施例11之聚酯層	250 260 260 260	260	255
實施例10之中間層	160 220 230 -	230	230
實施例11之中間層	200 220 230 -	233	255
實施例10之共聚物層	200 230 230	230	230
實施例11之共聚物層	200 230 240 -	242	255

表8

	反對側層	中間層層	共聚物層	剝離強度(N/cm)
實施例10	UBE聚乙烯 ¹⁾ L519	Lexpal ²⁾ RA3150	實施例2 之共聚物	>54.0, 在夾頭 部切斷
實施例11	Dianite ³⁾ KR-560	TPAE-8 ⁴⁾	實施例2 之共聚物	>39.2, 在夾頭 部切斷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(42)

註：1) 宇部興產股份有限公司製造聚乙烯樹脂(熔點107℃)。

2) 日本聚烯烴股份有限公司製造含有環氧基之聚乙烯樹脂(熔點100℃)。

3) 三菱Rayon股份有限公司製造聚對苯二甲酸乙二酯樹脂(熔點240℃)。

4) 富士化成工業股份有限公司製造聚合脂肪酸系聚醯胺彈性體(聚醯酯醯胺)。

剝離強度測定

由實施例10及11而得的薄膜裁取1cm寬度之試片，以50mm/分鐘之拉伸速度的180度剝離試驗機測定中間層及/反對側層間之剝離強度。結果示於上述表8。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

436493

88.11.26 修正
+ 月 0 日 完A5
B5

附件四

四、中文發明摘要(發明之名稱：四氟乙烯共聚物及其用途)

本發明提供一種四氟乙烯共聚物，係由四氟乙烯30莫耳%～81莫耳%及至少一種其他的單體70～19莫耳%而成，聚合物鏈終端為碳酸酯終端，有0.1～100g/10分鐘之熔流指數(200℃，5kg負載)、及90～200℃之熔點。此共聚物，在保持氟碳樹脂之優越耐藥品性、耐候性、耐溶劑性、非黏著性、電氣絕緣性、防污性、耐燃性之狀態下，可對常用樹脂等其他材料直接牢固的黏著、較習用的氟碳樹脂可在低溫成形、與不具耐熱性之常用樹脂間可熱熔著、共擠壓、可在低溫成形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱：TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER AND USE THEREOF)

A tetrafluoroethylene copolymer comprising 30 to 81% by mole of tetrafluoroethylene and 70 to 19% by mole of at least one other monomer, wherein the polymer chain is terminated with a carbonate group and which has a melt flow rate (200 °C, load 5 kg) of 0.1 to 100 g/10 min and a melting point of 90 to 200 °C. The copolymer can be directly and firmly bonded to other materials, such as general-purpose resins, while maintaining the excellent chemical resistance, weather resistance, solvent resistance, nontackiness, electrical insulating properties, antifouling properties, and flame retardancy inherent in fluororesins, can be molded at a lower temperature than the conventional fluororesins, heat-fused to and coextrudable together with general-purpose resins not possessing heat resistance, and can be molded at low temperature.

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

第 87106582 號 專利 申請 案

申請 專利 範圍 修正 本

修正
(88年11月26日)
10. 充

1. 一種四氟乙烯共聚物，係由四氟乙烯 30 莫耳 % ~ 81 莫耳 % 及選自乙烯、式 $\text{CH}_2=\text{CFR}_f$ (式中， R_f 為碳數 2~10 之氟烷基) 所示之氟乙烯基化合物及六氟丙烯之組群之至少一種其他單體 70~19 莫耳 % 而成，聚合物鏈終端為碳酸酯終端，有 0.1~100g/10 分鐘之熔流指數 (200℃，5kg 負載)、及 90~200℃ 之熔點。
2. 如申請專利範圍第 1 項之四氟乙烯共聚物，其中前述四氟乙烯共聚物之比例為 40 莫耳 % ~ 81 莫耳 %、該至少一種之其他單體的比例為 60~19 莫耳 %、熔流指數 (200℃，5kg 負載) 為 1.0~100g/10 分鐘，再者，在 230℃ 具有 $10 \sim 10^3 \text{sec}^{-1}$ 之臨界剪斷速度。
3. 如申請專利範圍第 1 項之四氟乙烯共聚物，其中熔流指數 (200℃，5kg 負載) 為 1.0~50g/10 分鐘。
4. 如申請專利範圍第 1 項之四氟乙烯共聚物，其中四氟乙烯共聚物係含有四氟乙烯、乙烯，以式： $\text{CH}_2=\text{CFR}_f$ (式內， R_f 為碳數 2~10 之氟烷基) 表示的氟乙烯基化合物，及六氟丙烯而成，四氟乙烯與乙烯之莫耳比為 40:60~90:10，氟乙烯基化合物之含有量 (對共聚物全體) 為 0~10 莫耳 %、六氟丙烯之含有量 (對共聚物全體) 為 10~30 莫耳 %。
5. 如申請專利範圍第 1 項之四氟乙烯共聚物，其中氟乙烯基化合物以式： $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{H}$

(式內， n 為3~5之整數)表示的化合物。

6. 如申請專利範圍第1項之四氟乙烯共聚體，其中在紅外線吸收光譜之歸因於末端碳酸酯基之在 1808cm^{-1} 處之吸收波峯之高度，對歸因於主鏈之 CH_2 基在 2881cm^{-1} 處之吸收波峯之高度之比，至少為0.7。
7. 一種薄膜，係由申請專利範圍第1項至第6項之任一項之四氟乙烯共聚物而成者。
8. 一種積層體，係含有申請專利範圍第1項至第6項之任一項之四氟乙烯共聚物而成的層與其他材料之層而成者。
9. 如申請專利範圍第8項之積層體，其他材料為該四氟乙烯共聚物以外的含氟樹脂、熱塑性樹脂、熱固性樹脂、矽質材料或金屬。
10. 如申請專利範圍第8項之積層體，係含有熱塑性樹脂層、由該四氟乙烯共聚物而成的中間層、及該四氟乙烯共聚物以外之含氟樹脂層而成。
11. 如申請專利範圍第8項之積層體，係含有熱塑性樹脂、及由該四氟乙烯共聚物而成的層而成。
12. 一種積層軟管，係由含有熱塑性樹脂外層、由如申請專利範圍第1項至第6項任一項之四氟乙烯共聚物而成之中間層、及該四氟乙烯共聚物以外之含氟樹脂內層而成者。
13. 如申請專利範圍第12項之積層軟管，係指燃料配管用軟管。
14. 一種積層軟管，係由熱塑性樹脂外層、及含該四氟乙

烯共聚物內層而成的申請專利範圍第8項之積層體而成者。

15. 如申請專利範圍第14項之積層軟管，係指燃料配管用軟管。

16. 一種太陽電池用表面薄膜，係由申請專利範圍第1項至第6項之任一項之四氟乙烯共聚物而成者。

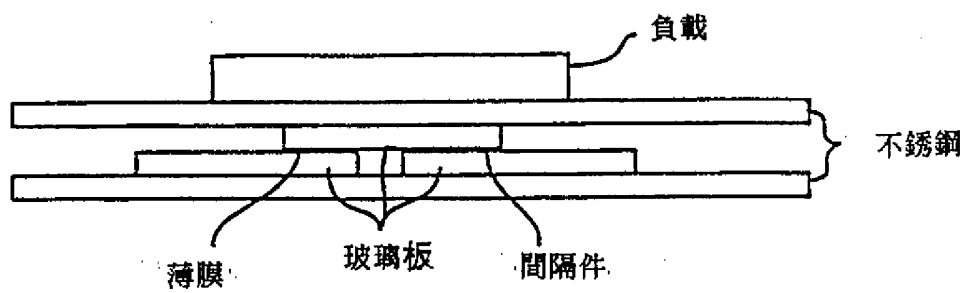
17. 一種太陽電池用透明填充材，係由申請專利範圍第1項至第6項之任一項之四氟乙烯共聚物而成者。

18. 一種積層體，係含有申請專利範圍第1項至第6項之任一項之四氟乙烯共聚物而成之層，於該層之一表面上形成的中間層、及於該中間層之上形成由樹脂層、矽氧層、橡膠層、熱塑性彈性體層、金屬層、玻璃層、木質層、陶瓷層、天然石層、混凝土層、水泥層、石棉板層、紙層、皮革層及搪瓷鋼層選出的至少一種其他層而成者。

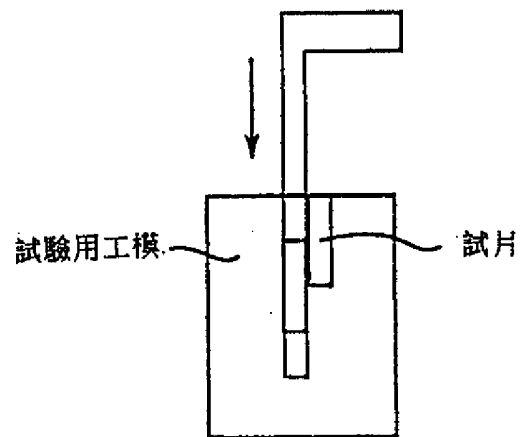
19. 如申請專利範圍第18項之積層體，其中該中間層係具有由分子鏈中由醯胺基及環氧基而成的群體選出的至少一種基之聚合物材料而成者。

20. 如申請專利範圍第18項之積層體，其中該中間層係由聚醯胺系樹脂、聚醯胺系彈性體、聚醯胺系樹脂合金、含有環氧基之聚烯烴樹脂及環氧樹脂而成的群體選出之至少一種樹脂而成者。

21. 如申請專利範圍第18項至第20項之任一項之積層體，其中該其他的層係至少一表面上具有印刷層。

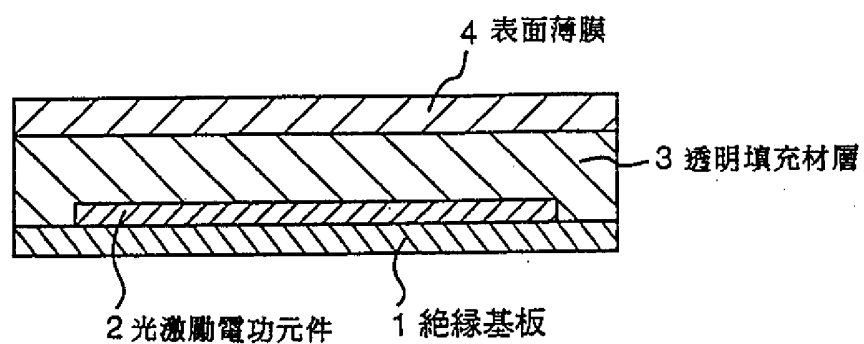


第 1 圖

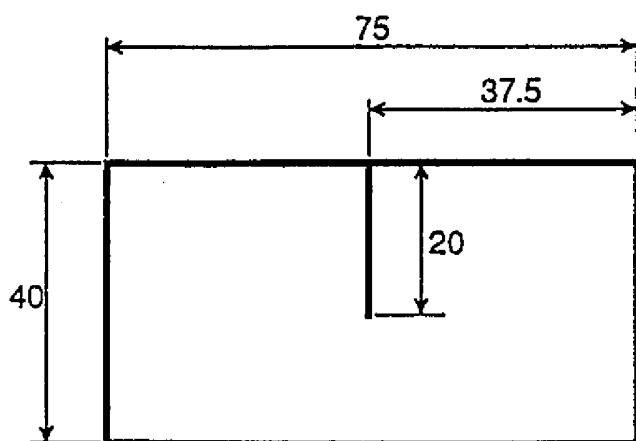


第 2 圖

公告本



第 3 圖



單位mm

第 4 圖

五、發明說明(1)

發明之領域

本發明係有關四氟乙烯共聚物、更詳細言之，係有關對由各種有機材料或無機材料而成的基材可牢固的黏著之透明性優越的四氟乙烯共聚物、及採用該共聚物之積層體、薄膜及太陽電池用表面薄膜或透明填充材。

背景技術

向來常用的成形用氟碳樹脂，計有：四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯/乙烯共聚物(ETFE)等。

此等氟碳樹脂，具有優越的耐熱性、耐藥品性、耐溶劑性、耐候性、摺動性、電氣絕緣性、耐燃性、故被廣泛使用於汽車、產業機械、OA機器、電氣、電子機器等領域。

另一方面，氟碳樹脂，一般在機械強度或尺度安定性方面並不足夠、且價格昂貴，

因此，為使能發揮氟碳樹脂之優點至最大極限，並使缺點降至最小，及對氟碳樹脂與其他有機材料或無機材料間之黏著或積層化進行檢討。

然而，氟碳樹脂由於表面能較小，通常與其他材料間缺乏親和性而黏著強度低，難以使氟碳樹脂與其他材料(基材)直接黏著。即使氟碳樹脂與其他材料熱熔著，其黏著強度仍嫌不足。

至於欲使氟碳樹脂與其他材料黏著的方法，主要檢討有下列方法：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

1. 對氟碳樹脂薄膜表面施以鈉蝕刻、電漿處理、光化學處理等表面處理後，將兩者黏著之方法。

2. 以砂磨處理等使基材表面進行物理性粗面化後，將兩者黏著的方法。

3. 採用黏著劑，將兩者黏著的方法。

前述1及2之方法需要前處理步驟，因而整體步驟複雜而致生產性低劣。加之，黏著強度不足，所得的積層體容易生成諸如著色或損傷之外觀上的問題。

前述3之方法所採用的黏著劑亦經各種檢討。通常烴類黏著劑與氟碳樹脂間之黏著性不足，不論積層體、或黏著劑層之耐藥品性、耐水性、耐候性均不足夠、由於溫度變化或環境變化而不能保持黏著強度，欠缺可靠性。

然而，習用的氟碳樹脂之熔點在 250°C 以上，通常有在 300°C 以上之溫度進行成形之必要，惟此成形溫度，係較常用樹脂（例如：聚醯胺、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、ABS、聚縮醛、聚碳酸酯、環氧樹脂、聚胺酯等），或採用此等常用樹脂之纖維強化樹脂（FRP）的適當成形溫度範圍為高。因此，為使此種常用樹脂之薄膜及氟碳樹脂薄膜熱熔著，而採用 300°C 以上的溫度，惟在此種高溫度，汎用樹脂會引起分解、發泡或著色，並不實用。又對此等常用樹脂及氟碳樹脂進行共擠壓一事，由前述的成形溫度之不同，可知係較困難的。

為改良聚四氟乙烯之性質、使各種共單體與四氟乙烯共聚合一事，乃長久以來眾所周知的。例如，日本特開昭

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(3)

49-98488號公報，揭示由四氟乙烯(TFE)20~30莫耳%、乙烯(Et)40~60莫耳%，及六氟丙烯(HFP)10~30莫耳%而成三元共聚物(terpolymer)。此公開公報明白記載著已予揭示的三元共聚物之有利性質為僅於特定的組成範圍內始能達成的事實。其實施例所舉的三元共聚物，係含有46~50莫耳%之Et，因此，TFE之含量相對的減少、氟碳樹脂特有的性質之耐候性、耐藥品性、耐燃性、非黏著性、防活性會降低。

美國專利第4338237號揭示含有TFE-Et-HFP三元共聚物之安定膠態水性分散體之製造方法。單體之組成為TFE 30~60莫耳%、Et 40~60莫耳%、及HFP 0~15莫耳%，其實施例所舉的三元共聚物包含有4.5或4.7莫耳%之HFP及與之對應的46.5或46.8莫耳%之Et。然而，該專利說明書並未揭示聚合物對各種基材能提高黏著性之組成的記載。

日本特開平8-41131號公報揭示三元共聚物，係含有TFE 45~55莫耳%、HFP 10~20莫耳%及Et 25~40莫耳%，熔點約140~170℃。此公開公報內並未記載需採用過氧基碳酸酯作為聚合引發劑、或以碳酸酯終端作為聚合物鏈終端。

日本特公昭52-24072號公報揭示有TFE、HFP及Et之懸浮聚合，記載著以TFE 20~80莫耳%、HFP 2~30莫耳%及Et 20~60莫耳%為單體組成。然而，所得的聚合物之性質，除熔點以外並未具體記載。

五、發明說明(4)

近年，指出石油或煤等石化能源枯竭的問題，加上，歸因於該等燃燒時產生的CO₂引起的地球溫暖化現象等之環境破壞，不論先進國及開發中國家，均成為重要的問題。在該種狀況下，太陽光發電，已然被實用化成利用無窮的太陽輻射能之乾淨的替代能源。

然而，太陽電池之製造原價較高，故現狀乃為尚未到達廣泛普及大眾的階段。因此，對結晶矽、多晶矽、不定形矽、銅銦硒化合物、化合物半導體等之光激勵電功元件本身的光電轉換效率之提高，同時有提高太陽電池模組整體上的光電轉換效率或之改良生產加工方法之必要。

尤其、關於太陽電池模組之光電轉換效率的提高或生產加工方法之改良，與光激勵電功元件之被覆材料特性，例如透明性大有關係。

太陽電池模組之基本構造之概略截面圖如第3圖所示。絕緣基片1設有光激勵電功元件2，於透明填充材層3、再設有最外層（露出於表面上之層）之表面薄膜4作為該光激勵電功元件2之保護層。因此，表面薄膜，由於透光性良好，且長期在室外為太陽光所曝曬，故須為耐候性或耐熱性優越者。又，對來自外部之衝擊，可保護光激勵電功元件之耐衝擊性、隔離透明性之異物的防止附著性、又可輕易的去除該種異物之防污性，及被要求著。再者、貼合於透明填充層或直接光激勵電功元件上而使用的情形、填充材層或與元件間之黏著性即成為必要。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(7)

耳%~19莫耳%，該共聚體之熔流指數(200℃，5kg負載)為1.0~100g/10分鐘，再者該共聚物在230℃具有 10^3sec^{-1} 之臨界剪斷速度。

圖式之簡單說明

第1圖為實施例之黏著強度之測定用的試片之製造方法的說明圖。

第2圖為利用抗拉剪斷法之黏著強度之測定方法的說明圖。

第3圖為太陽電池模組之基本構造之概略截面圖。

第4圖為實施例之薄膜撕裂強度之測定用的試片之平面圖。

圖式之元件符說明

- | | | | |
|---|--------|---|---------|
| 1 | 絕緣基板 | 2 | 光激勵電工元件 |
| 3 | 透明填充材層 | 4 | 表面薄膜 |

發明之詳細說明

本發明之四氟乙烯共聚物之一個特徵為與其他材料間的黏著性優越，惟此優越的黏著性、可被視作歸因於聚合物鏈終端構造及共聚物之熔融黏度特性。

本發明之四氟乙烯共聚物之聚合物鏈終端，係碳酸酯終端。此種碳酸酯終端，可藉由採用過氧基碳酸酯作為聚合引發劑而予導入。

此碳酸酯終端可大為提高本發明之四氟乙烯共聚與其他材料之黏著性。

此碳酸酯終端，係對其他材料，例如聚醯胺之情形，與主鏈之醯胺鍵結或終端之胺基或羧基間，如芳香族聚酯之情形，與主鏈之酯鍵結或終端之羥基或羧基間、如環氧樹脂之情形，與主鏈中的羥基或羧基間之反應性較高。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

再者，本發明之四氟乙烯共聚體，在 230°C 具有 $10\sim 10^3\text{sec}^{-1}$ 範圍之臨界剪斷速度，亦較習用的氟碳樹脂可在低溫成形。由於此臨界剪斷速度之故，本發明之四氟乙烯共聚物，當然可單獨成形成薄膜、管件、小管等成形品，亦可與常用樹脂共擠壓成形。

較佳的一種形態，本發明之四氟乙烯共聚物係具有 TFE 40~81莫耳%、Et 6~43莫耳%、HFP 10~30莫耳%之單體組成。

TFE之比率若相當多時，則聚合速度會降低，較宜的單體組成，係 TFE 40~60莫耳%、Et 24~43莫耳%、HFP 10~30莫耳%。

本發明之四氟乙烯共聚物，若 HFP之含量增加時，同時使其熔點呈連續的降低，又結晶性亦降低，故透明性提高。

另外的較佳形態，本發明之四氟乙烯共聚物、改質單體，加上 TFE、HFP及 Et，亦可含有式：



(式內， R_f 為碳數2~10之氟烷基)表示的氟乙烯基化合物。

R_f 之碳數若較2為少時，則四氟乙烯共聚物未能充分改質(例如，共聚物之成形時或成形品之龜裂發生之抑制)，另一方面若較10大時，在聚合反應性方面不利，故較宜的碳原子數範圍為2~10。

由所得的共聚物之耐熱性之點觀之， R_f 基以全氟烷基

五、發明說明(19)

內模製成形等方面，可利用作鑲嵌薄膜表皮材，可提供耐候性、耐污染性、耐濕性、耐藥品性優越的本發明之四氟乙烯共聚物之層作為成形品之最外層。

至於如此製得的成形品之例，可舉出有：汽車之保險桿、門板鑲條、儀器嵌板、裝飾板等、家庭電化製品、OA機器等之顯示板、電照式看板、顯示器，或行動電話等。

近年，汽車燃料配管之填充物管，以改善對含有低級醇之汽油的隔絕性為目的，由橡膠單體(NBR等)管子移行至橡膠及聚醯胺樹脂之積層管或橡膠及氟碳橡膠之積層管、聚醯胺單體管。

然而，聚醯胺樹脂及氟碳橡膠，在對燃料透過之隔絕性之點上均不足。

以橡膠層、例如NBR單體、或NBR及氯乙烯之配合料為反對側層，以該層為最外層的本發明之三層管。再者，於最內層採用導電NBR層之四層管，在用作填料物管之燃料透過隔絕性，及對燃料等內所添加的胺之耐蝕性優越，又，最外層之橡膠層係以芳香醯胺纖維縮等補強亦可。

本發明之四氟乙烯共聚體，係可以粉體的形狀使用，此種情形，可以靜電塗布等方式將四氟乙烯共聚物之粉體積層於由事先經予形成的反對側層及中間層而成的積層薄膜、軟管、管、瓶、槽等上。

又，本發明之四氟乙烯共聚物，亦可使用作有機溶劑分散體或水性分散體，此情形亦與粉體之情形相同，於反對側層及中間層之積層薄膜、軟管、管、瓶、槽等上，可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

用常用的方法塗布。

近年，農業溫室用薄膜，考慮對環境所給予的影響、採用聚烯烴薄膜替代聚氯乙烯樹脂薄膜於農業溫室之需要正增加著。另一方面，長期耐候性優越的氟碳樹脂(ETFE)之薄膜亦在市場上成長著，然而，氟碳樹脂薄膜，在垂滴加工性，或防霧加工性方面有問題存在、乃期待能有改善。

至於本發明之三層薄膜之反對側層，在採用藉由垂滴劑及防霧劑(氟系界面活性劑、例如泰金工業股份有限公司)Unidine DS-401)處理的聚烯烴之情形、積層薄膜可使用作長期耐候性及垂滴、防霧性優越的農業溫室薄膜。

至於其他的用途例、有下述的用途。

若由聚乙烯(例如，高密度聚乙烯)或聚醯胺等形成反對側層時，則由積層體形成的瓶子可使用作藥液用瓶(尤指半導體用藥液瓶)。

若由聚氯乙烯樹脂、聚烯烴、紙等形成反對側層時，則積層薄膜可使用作建築用壁紙材。

若由聚酯、聚醯胺、聚烯烴等形成反對側層時，則積層體亦可使用於表面需具有撥水功能之傘、雨具、人工草皮等上。

若由聚氯乙烯樹脂等形成反對側層時，則積層軟管或管件可使用作配管。

本發明之積層體，係可使用於雜貨、垃圾箱、漁業、養魚槽、食品包裝材、浴缸、一體成形浴缸、換氣風扇、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(21)

照明框架等。

若由EPDM等橡膠形成反對側層時，則以本發明之四氟乙烯共聚物為最內層的積層軟管，可使用作耐長期冷媒(Long Life Coolant, LLC)性優越的散熱器軟管。

積層體之厚度，為3層之情形係 $25\sim 10,000\mu\text{m}$ 宜為 $40\sim 4,000\mu\text{m}$ 亦可。本發明之四氟乙烯共聚物之厚度為 $5\sim 2,000\mu\text{m}$ ，宜為 $10\sim 1,000\mu\text{m}$ 。

中間層之厚度為 $5\sim 1,000\mu\text{m}$ ，宜為 $5\sim 500\mu\text{m}$ ，反對側層之厚度為 $10\sim 5,000\mu\text{m}$ ，宜為 $15\sim 3,000\mu\text{m}$ 。

以本發明之四氟乙烯共聚物單獨製成薄膜之情形，其厚度可視用途或目的而予選擇、並無特別限定，惟通常為 $10\sim 3,000\mu\text{m}$ ，宜為 $20\sim 500\mu\text{m}$ ，更宜為 $20\sim 300\mu\text{m}$ 。

過薄的薄膜，係需要特殊的製造方法，進行黏著操作時之處理係較困難的，容易引起破損、外觀不良。又，在黏著強度、機械強度、耐藥品性方面亦形成不足夠的情形。過厚的薄膜，在成本方面，或經接合而與其他材料形成整體化時之作業方面亦係不利的。

於本發明之四氟乙烯共聚物之薄膜內，亦可在不損及特性之範圍內，使含有適當的補助劑、填充材、安定劑、紫外線吸收劑、顏料、其他適當添加劑。

藉由此種添加劑之配合，可改良熱安定性、表面硬度、耐磨耗性、耐候性、帶電性、其他性質。

本發明之四氟乙烯共聚物之薄膜，係因應目的薄膜之形狀，藉由以熔融擠壓成形法、粉體塗裝法、將水性或有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(27)

層體為軟管的情形，以氟碳樹脂層為最內層較宜。

本發明之四氟乙烯共聚物，係可使用作第3圖所示的太陽電池模組之表面薄膜4，及/或透明填充材層3。

使用本發明之四氟乙烯共聚體作為表面薄膜的情形，其厚度通常為 $10\sim 500\mu\text{m}$ ，宜為 $30\sim 200\mu\text{m}$ 。於表面薄膜中，在不損及透明性、耐候性之程度下，亦可添加由玻璃等而成的纖維、非纖物、珠粒、紫外線吸收劑、顏料、其他適當添加劑。

又，激勵元件係亦可直接被覆於前述表面上，以由來自外部之衝擊的保護，使與表面薄膜激勵元件間之密著性更牢固為目的，亦可設置透明填充材層。

於該種情形之透明填充材層上，有向來常予使用的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸甲基酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯-順丁烯二酸酐共聚體、胺酯樹脂、丁縮醛樹脂、矽氧樹脂、聚醯胺樹脂、聚酯系熱塑性彈性體、聚烯烴系熱塑性彈性體、聚胺酯系熱塑性彈性體、聚醯胺系熱塑性彈性體、含有環氧基之聚乙烯、氟碳樹脂等，以EVA具透明性、柔軟性、黏著性、價廉為尤宜。以用有機過氧化物交聯的EVA在耐熱性、耐候性方面為更宜。

另一方面，使用本發明之四氟乙烯共聚物為透明填充材層的情形，其厚度通常為 $10\sim 1,000\mu\text{m}$ ，宜為 $50\sim 500\mu\text{m}$ ，可採用習用的氟碳樹脂表面薄膜作為表面薄膜，於透明填充材層，以改善耐刮傷或耐衝擊性為目的下，亦可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(29)

使用東洋精機製作股份有限公司製造毛细圖計(Capillograph)，採用毛细管(模頭長度10mm，模頭穴直徑1mm)在230℃測定，以開始發生熔膠破裂時之剪斷速度為臨界剪斷速度。

實施例1

將已脫氧之水1L移入內容積4L之玻璃裡襯製造的高壓釜內，抽成真空後，饋入全氟環丁烷400g及六氟丙烯800g，保持槽內溫度35℃，攪拌速度580rpm。再者，饋入 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 2.0g及環己烷1.5g後，壓入四氟乙烯/乙烯/全氟環丁烷之混合氣體(莫耳比=78.9:16.6:4.5)至12kgf/cm²G。

其次，饋入二正丙基過氧基二碳酸酯8.0g並開始聚合反應。隨著聚合之進行，壓力會降低，故將追加四氟乙烯/乙烯/全氟環丁烷之混合氣體(莫耳比=52.8:42.7:4.5)並保持聚合壓力於12kgf/cm²G，同時繼續聚合、途中，將 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 1.15g分割成9次並以微泵饋入。又在自聚合開始經過5小時之時點，追加二正丙基過氧基二碳酸酯4.0g，合計進行聚合10小時。

聚合結束後，回收內容物、水洗、而得聚合體粉末，所得的聚合體之物性示於表1。

實施例2

除環己烷之饋入量為0.85g，聚合中途不追加二正丙基過氧基二碳酸酯外餘與實施例1重複相同的步驟，在11小時之聚合而得粉末狀聚合物。所得的聚合物之物性示於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(36)

比較例 4

擠壓出外徑 6mm、層厚度 0.2mm 之 ETFE 之單層軟管，其表面經以電暈放電處理後，以 0.8mm 之層厚熔融被覆 PA12。

就實施例 7~8 及比較例 4 製造的軟管，進行以下的試驗。

剝離強度

由軟管裁切 5mm 寬幅之試片，以 50mm/分鐘之抗拉速度進行 180 度剝離試驗，測定層間之黏著強度。

隔絕性

由軟管裁切 30cm 長度，將 fuel C (異辛烷/甲苯體積比 50:50)/甲醇(體積比:85/15)填充於軟管內部，密封兩端，在 40℃ 靜置，測定重量變化，計算燃料透過速度(每 1m²，每 1 日之燃料減少量(g))。

低溫衝擊強度

由軟管裁切 20cm 長度，在 -40℃ 靜置 5 小時後，在保持 -40℃ 之周圍大氣的狀態下，將 450g 之負載自軟管之上方，高度 30.5cm 落下，觀察軟管有無裂縫。進行 10 次測定。以 n/10 表示(n 為裂縫數目)。

上述試驗之結果示於表 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(37)

表5

	內 層	中 間 層	外 層	剝離強度 (N/cm)	隔絕性 (g/m ² ·日)	低溫衝擊性
實施例7	ETFE ¹⁾	實施例2之 共聚物	聚醯胺 ²⁾	31.4	49	0/10
實施例8	實施例2之 共聚物	---	聚醯胺 ²⁾	32.6	51	0/10
比較例4	ETFE ¹⁾	---	聚醯胺 ²⁾	0.1	53	0/10

註： 1) NeoflonETFE EP610(泰金工業股份有限公司製造
， 乙烯/四氟乙烯系共聚物、熔點225℃、黏度 2×10^4 poise(溫度250℃、剪斷速度 100sec^{-1})。

2) PA-12-3035MJ1(宇部興產股份有限公司製造聚醯胺
12、熔點174℃、黏度 2×10^4 poise(溫度260℃、剪
斷速度 100sec^{-1})。

實施例9

就本發明之實施例2所得的共聚物、及四氟乙烯共聚物(ETFE)，利用以下的方法評估用作太陽電池用表面薄膜所要求的耐候性、透光性、黏著性、耐刮傷性、耐撕裂性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

436493

88.11.26

修正

+ 月 0

補充

A5

B5

附件四

四、中文發明摘要(發明之名稱：四氟乙烯共聚物及其用途)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

本發明提供一種四氟乙烯共聚物，係由四氟乙烯30莫耳%～81莫耳%及至少一種其他的單體70～19莫耳%而成，聚合物鏈終端為碳酸酯終端，有0.1～100g/10分鐘之熔流指數(200℃，5kg負載)、及90～200℃之熔點。此共聚物，在保持氟碳樹脂之優越耐藥品性、耐候性、耐溶劑性、非黏著性、電氣絕緣性、防污性、耐燃性之狀態下，可對常用樹脂等其他材料直接牢固的黏著、較習用的氟碳樹脂可在低溫成形、與不具耐熱性之常用樹脂間可熱熔著、共擠壓、可在低溫成形。

英文發明摘要(發明之名稱：TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER AND USE THEREOF)

A tetrafluoroethylene copolymer comprising 30 to 81% by mole of tetrafluoroethylene and 70 to 19% by mole of at least one other monomer, wherein the polymer chain is terminated with a carbonate group and which has a melt flow rate (200 °C, load 5 kg) of 0.1 to 100 g/10 min and a melting point of 90 to 200 °C. The copolymer can be directly and firmly bonded to other materials, such as general-purpose resins, while maintaining the excellent chemical resistance, weather resistance, solvent resistance, nontackiness, electrical insulating properties, antifouling properties, and flame retardancy inherent in fluororesins, can be molded at a lower temperature than the conventional fluororesins, heat-fused to and coextrudable together with general-purpose resins not possessing heat resistance, and can be molded at low temperature.

第 87106582 號 專利 申請 案

申請 專利 範圍 修正 本

修正
(88年11月26日)
10. 充

1. 一種四氟乙烯共聚物，係由四氟乙烯 30 莫耳 % ~ 81 莫耳 % 及選自乙烯、式 $\text{CH}_2=\text{CFR}_f$ (式中， R_f 為碳數 2~10 之氟烷基) 所示之氟乙烯基化合物及六氟丙烯之組群之至少一種其他單體 70~19 莫耳 % 而成，聚合物鏈終端為碳酸酯終端，有 0.1~100g/10 分鐘之熔流指數 (200℃，5kg 負載)、及 90~200℃ 之熔點。
2. 如申請專利範圍第 1 項之四氟乙烯共聚物，其中前述四氟乙烯共聚物之比例為 40 莫耳 % ~ 81 莫耳 %、該至少一種之其他單體的比例為 60~19 莫耳 %、熔流指數 (200℃，5kg 負載) 為 1.0~100g/10 分鐘，再者，在 230℃ 具有 $10 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 之臨界剪斷速度。
3. 如申請專利範圍第 1 項之四氟乙烯共聚物，其中熔流指數 (200℃，5kg 負載) 為 1.0~50g/10 分鐘。
4. 如申請專利範圍第 1 項之四氟乙烯共聚物，其中四氟乙烯共聚物係含有四氟乙烯、乙烯，以式： $\text{CH}_2=\text{CFR}_f$ (式內， R_f 為碳數 2~10 之氟烷基) 表示的氟乙烯基化合物，及六氟丙烯而成，四氟乙烯與乙烯之莫耳比為 40:60~90:10，氟乙烯基化合物之含有量 (對共聚物全體) 為 0~10 莫耳 %、六氟丙烯之含有量 (對共聚物全體) 為 10~30 莫耳 %。
5. 如申請專利範圍第 1 項之四氟乙烯共聚物，其中氟乙烯基化合物以式： $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{H}$