

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3711692号

(P3711692)

(45) 発行日 平成17年11月2日(2005.11.2)

(24) 登録日 平成17年8月26日(2005.8.26)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

CO8J 5/18  
AO1G 9/14  
AO1G 13/02  
CO8K 9/06  
CO8L 27/12

CO8J 5/18 CEW  
AO1G 9/14 S  
AO1G 13/02 B  
CO8K 9/06  
CO8L 27/12

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-101910  
(22) 出願日 平成9年4月18日(1997.4.18)  
(65) 公開番号 特開平10-292056  
(43) 公開日 平成10年11月4日(1998.11.4)  
審査請求日 平成15年7月8日(2003.7.8)

(73) 特許権者 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
(72) 発明者 有賀 広志  
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地  
2 旭硝子株式会社 玉川分室内  
(72) 発明者 黒岡 庸介  
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地  
2 旭硝子株式会社 玉川分室内  
(72) 発明者 宮澤 英明  
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地  
2 旭硝子株式会社 玉川分室内

審査官 天野 宏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

最外層から不定形シリカ - 酸化セリウム - ベース顔料の3層構造を有し、平均粒径が1 ~ 3 μmであり、かつメタノール疎水化度が40 ~ 75%である複合体粒子がフッ素樹脂に分散されてなることを特徴とするフッ素樹脂フィルム。

【請求項2】

フッ素樹脂が、エチレン - テトラフルオロエチレン系共重合体、ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン系共重合体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル) - テトラフルオロエチレン系共重合体またはテトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン - フッ化ビニリデン系共重合体である請求項1記載のフッ素樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は光拡散性、紫外線カット性に優れたフッ素樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ素樹脂、特にテトラフルオロエチレン系共重合体からなるフッ素樹脂は、耐候性、透明性、および耐汚染性が屋外暴露20年以上にわたり維持される材料として、農業用ハウスフィルムに使用されている。

【0003】

10

20

フッ素樹脂フィルムは、280～700nmの紫外線および可視光線の透過率が高く、高い光量が確保されるため、メロンあるいはイチゴ等の栽培の農業用ハウスフィルムとして適している。

【0004】

農業用ハウスフィルムとして用いる場合、果実、花、野菜等の栽培する種類には、その色、糖度、収穫量を向上させるため、あるいは病虫害の発生を防止するため、フィルムの紫外線透過率および光の拡散性を調節したフィルムが要求されている。

【0005】

また、通常のフィルム成形で得られる表面が平滑なフィルムを用いると、拡散光が少ないために上記の日陰部分が発生する。トンネルハウス、あるいはパイプハウスと呼ばれるフィルムを支持する支柱が多い農業用ハウスでは、これら支柱のために太陽光が当たらない場所ができ、この日陰で栽培した作物は成育不良となるといった問題があった。

【0006】

テトラフルオロエチレン系共重合体に紫外線カット機能を付与する方法として、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体（以下、E T F Eという）に粒子径が0.01～0.05μmの酸化チタンを添加する方法が提案されている（特開平3-101933）。

【0007】

この方法は、酸化チタンを表面処理をしないままE T F Eに分散、混練するため、微粒子酸化チタンが凝集する他、E T F Eとの溶融混練時に発生する微量のフッ化水素ガスと反応し、黒色化するという問題があった。フィルムの黒色化は、全光線透過率を低下させ、栽培する植物の成育が不良となる。

【0008】

また、光の拡散性を調節する場合、一般的にはフィルム成形時にフィルム表面に凹凸をつけ、表面の乱反射を利用する方法が採用されている。フィルム表面の凹凸は使用するエンボスロールの凹凸のパターンで決定されるため、再現よく凹凸をつけるために、ロールの形状管理に細心の注意を必要とする。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、拡散光を効率よく発生させ、かつ紫外線カット性を有するフッ素樹脂フィルムを提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、最外層から不定形シリカ-酸化セリウム-ベース顔料の3層構造を有し、平均粒径が1～3μmであり、かつメタノール疎水化度が40～75%である複合体粒子がフッ素樹脂に分散されてなることを特徴とするフッ素樹脂フィルムである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる複合体粒子のベース顔料は、シリカ、タルク、マイカから選ばれる。これらのベース顔料の光の屈折率は通常1.5～1.6程度である。

【0012】

このベース顔料は、光の高い拡散効果を有するためには真球状の方が好ましいが、紫外線をカットする効果も有するためには、扁平状の構造のものが好ましい。一般的に、扁平状のベース顔料は、フィルムを成形する際に扁平状粒子の長手方向がフィルムの厚み方向に垂直に配向する。このため、ベース顔料の粒子表面に酸化セリウムが被覆されれば、配合量が少なくても大きな紫外線カット効果が得られる。

【0013】

また、ベース顔料の粒子表面の酸化セリウム被覆量が同じならば紫外線カット能力はベース顔料によらずほぼ同じであるが、光拡散の効果はベース顔料の種類により異なる。そのため、ベース顔料を1種類単独で用いるか、あるいは組み合わせてフッ素樹脂に分散させることにより、様々な紫外線カット能力と光拡散能力を持ったフッ素樹脂フィルムが成形

10

20

30

40

50

できる。

【0014】

このベース顔料粒子は、平均粒径1～3 μmのものが用いられる。ここでいう平均粒径とは、レーザー回折・散乱式粒度分布測定機で測定し、小粒径から累積して50%の値を指す。

【0015】

一般に、平均粒径0.5 μm程度のものは、光の拡散効果が弱く、逆に10 μm程度のものは光拡散よりも反射光や吸収光が強くなり、光の透過率が低下する。

【0016】

ベース顔料の粒子表面に酸化セリウム被覆した粒子は、ベース顔料粒子に不溶性セリウム化合物を被覆して製造させる。不溶性セリウム化合物は水に不溶なセリウム化合物であり、例えば水酸化セリウム、リン酸セリウム、炭酸セリウム等が挙げられる。これらのうち、好ましいものとして水酸化セリウムが挙げられる。

10

【0017】

ベース顔料の粒子表面に不溶性セリウム化合物を被覆した粒子は、例えば、ベース顔料を水に分散させ、このベース顔料水分散液を加熱しながら硝酸セリウム水溶液を滴下し、続いて水酸化ナトリウム水溶液をpHが7～9になるように滴下することにより、ベース顔料粒子表面に水酸化セリウムを沈積させて製造できる。平均粒径が1～3 μmのベース顔料に不溶性セリウム化合物を均一に被覆させるためには、硝酸セリウムをベース顔料100重量部に対して、20～60重量部程度添加する。

20

【0018】

本発明に用いる不定形シリカ - 酸化セリウム - ベース顔料の3層構造を有する複合体粒子とは、上記ベース顔料に不溶性セリウム化合物を被覆した粒子にさらに不定形シリカで被覆した粒子の焼成物である。

【0019】

不定形シリカは結晶性を有しない無定形のシリカであり、具体例としては、ケイ酸ナトリウムを加水分解して得られる不定形シリカが挙げられる。

【0020】

複合体シリカの製造例としては、例えば上記ベース顔料に不溶性セリウム化合物を被覆した粒子を、次に濾過、水洗、乾燥する。その後、この粒子を分散機や乳化機を使って、再度水分散液とし、ケイ酸塩溶液をこの水分散液に攪拌しながら滴下し、シリカ被覆粒子を得る。その後、乾燥し、更に、200～1000、好ましくは400～600で2時間焼成する。この焼成により、不溶性セリウム化合物は酸化セリウムとなり、最外層から不定形シリカ - 酸化セリウム - ベース顔料という3層構造からなる複合体粒子が得られる。なお、ケイ酸塩溶液としては、例えば3号ケイ酸ナトリウムが挙げられる。

30

【0021】

得られる複合体粒子の平均粒径は1～3 μmであり、ベース顔料の粒子と同じである。

【0022】

この不定形シリカを被覆することにより、酸化セリウムが有する触媒作用を弱め、フッ素樹脂の熱劣化および光劣化を抑えうる。また、複合体粒子をフッ素樹脂に混練、分散しフッ素樹脂フィルムを成形するとき、フッ素樹脂フィルムの着色を防止し、かつ分散性を向上させうる。

40

【0023】

不定形シリカの量は、不溶性セリウム化合物被覆のベース顔料100重量部に対して10～50重量部が好ましい。10重量部以下では酸化セリウム表面を均一に被覆することができず、50重量部を超えると不定形シリカのみの凝集体が生ずる。

【0024】

本発明において、複合体粒子がフッ素樹脂との溶融混練時に凝集することを防止するためには、複合体粒子表面を表面被覆剤で処理してメタノール疎水化度を調整する。

【0025】

50

複合体粒子のメタノール疎水化度は、40～75%であり、60～70%が好ましい。複合体粒子のメタノール疎水化度が低い場合は、フッ素樹脂に対して分散性が低く、かつ着色させるおそれも大きい。フッ素樹脂の種類により要求される好ましいメタノール疎水化度は若干異なり、E T F Eの場合は40～70%とすることが好ましく、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系共重合体またはパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)-テトラフルオロエチレン系共重合体の場合は60～75%とすることが好ましい。テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン系共重合体の場合は40～70%とすることが好ましい。

#### 【0026】

上記の表面被覆剤としては、複合体粒子表面に強固に結合でき、かつ疎水化度を上げうるものであれば使用でき、好ましくは水酸基または加水分解性基がケイ素原子に直接結合している反応性ケイ素化合物が用いられる。さらに好ましくは、このような水酸基や加水分解性基を有し、しかも疎水性の有機基がケイ素原子に炭素-ケイ素結合で結合している有機ケイ素化合物が用いられる。

10

#### 【0027】

なお、通常のシランカップリング剤では、この有機基に反応性官能基(たとえば、エポキシ基、アミノ基など)を有しているが、このような反応性官能基は親水性が高いものが多く、本発明における表面被覆剤としてあまり好ましくない。むしろ、反応性官能基や親水性基を有しない炭化水素基や、高い疎水性をもたらすフッ素化炭化水素基を有機基として有する有機ケイ素化合物が好ましい。

20

#### 【0028】

有機ケイ素化合物における加水分解性基としては、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、イソシアネート基、塩素原子などがあるが、特に炭素数4以下のアルコキシ基が好ましい。この加水分解性基は、ケイ素原子に対して1～4個、特に2～3個結合していることが好ましい。

#### 【0029】

ケイ素原子に炭素-ケイ素結合で結合している有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルアルキル基、フルオロアルキル基、フルオロアリール基などが好ましい。特に、炭素数2～20のアルキル基、1以上のフッ素原子を有する炭素数2～20のフルオロアルキル基、アルキル基やフルオロアルキル基で置換されてもよいフェニル基などが好ましい。

30

#### 【0030】

有機ケイ素化合物としては、さらに水酸基や加水分解性基がケイ素原子に直接結合しているオルガノシリコン化合物であってもよい。このオルガノシリコン化合物における有機基としては、炭素数4以下のアルキル基やフェニル基が好ましい。このようなオルガノシリコン化合物としては、シリコンオイルとよばれているものを用いる。

#### 【0031】

具体的な表面被覆剤としての有機ケイ素化合物は、たとえばテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン類、ジメチルシリコンオイル、メチル水素シリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイルなどのシリコンオイル類が挙げられ、これらのうちイソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ジメチルシリコンオイルが好ましい。

40

#### 【0032】

表面被覆剤の処理量は、複合体粒子の比表面積の大きさに比例する。処理量が少ない場合には、粒子がフッ素樹脂との混練時に黒色または茶色に変色し、逆に処理量が多い場合、上記表面被覆剤からなる凝集体がブツとなって現れ、フィルム外観が悪くなることがある。また、表面被覆剤の処理量によって、得られる粒子のメタノール疎水化度が変化することから、前記メタノール疎水化度となるように処理量を調節する必要もある。

50

## 【 0 0 3 3 】

メタノール疎水化度は粒子の疎水性を示す指標である。その測定方法は次のとおりである。すなわち、300ccのビーカーに蒸留水50ccを入れ、5gの粒子をよく攪拌させながら投入する。粒子が均一に分散されれば、この粒子は蒸留水ときわめてなじみがよく、メタノール疎水化度は0%である。粒子が均一に分散しない場合、水溶液に粒子が均一に分散されるまでメタノールを徐々に滴下する。ちょうど均一に分散されるようになるまでのメタノール総添加量M(単位:cc)からメタノール疎水化度D(単位:%)は次式によって求められる。

$$D = 100M / (M + 50)$$

## 【 0 0 3 4 】

本発明のフッ素樹脂フィルムに分散される表面処理された酸化セリウム複合体粒子の分散量は、フッ素樹脂100重量部に対し、0.4~5重量部の範囲であればよく、好ましくは0.5~3重量部である。

## 【 0 0 3 5 】

表面処理された複合体が分散されるフッ素樹脂は、種々のフッ素樹脂が使用できる。その具体例としては、フッ化ビニル系重合体、フッ化ビニリデン系重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン-プロピレン系共重合体、E T F E、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)-テトラフルオロエチレン系共重合体などが挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

フッ素樹脂フィルムの厚みは特に制限ないが、通常5~500μmの範囲であり、好ましくは10~200μmの範囲である。

## 【 0 0 3 7 】

得られたフィルムは、農業用ハウスフィルム、農業用トンネルハウス、農業用パイプハウス、ハウス内のカーテン等に使用できる。

## 【 0 0 3 8 】

## 【 実施例 】

次に、本発明を実施例により説明する。なお、実施例では、農業用ハウス用に320nmにおける紫外線の全光線透過率を約20%としたフィルムの実施例を示すが、紫外線カット性および光拡散性はこの実施例に特に限定されることはない。

## 【 0 0 3 9 】

## [ 実施例 1 ]

不定形シリカ-酸化セリウム-タルク複合体粒子(日本無機化学製、セリガードT-3018-02、平均粒径1.8μm)200gを小型ヘンシェルミキサーに投入し、続いて、イソブチルトリメトキシシラン14gを水:メタノール=1:9(重量比)に溶解した溶液40gをゆっくり投入し10分間攪拌した。続いて、この湿った粒子を120で1時間乾燥し、再度小型ヘンシェルミキサーで2分間十分にほぐして複合体1を得た。なお、セリガードT-3018-02は、ベース顔料のタルク量は59重量%、酸化セリウム量は21重量%、不定形シリカ量は19重量%、アルミナ量は1重量%からなる。

## 【 0 0 4 0 】

この複合体1のメタノール疎水化度は50%である。複合体1を60gとE T F E(旭硝子製、アフロコンCOP88AX)4kgをVミキサーにて乾式混合した。この混合物を2軸押出機にて320でペレット化を行った。

## 【 0 0 4 1 】

次いでTダイ方式により320で60μmのフィルムを成形した。このフィルムは全光線透過率90.9%、拡散光線透過率は38.4%であり、320nmにおける全光線透過率は22%であった。全光線透過率および平行光線透過率を図1に示す。全光線透過率と平行光線透過率の差が拡散透過率であり、光拡散性を示す。

10

20

30

40

50

## 【0042】

得られたフィルムをコロナ放電処理し、この面にシリカ微粒子とシランカップリング剤を主成分とする流滴剤を0.2 μm塗工した。このフィルムを展張した農業用パイプハウスを作成し、この中でほうれんそうを栽培した。

## 【0043】

光拡散のためフィルムを支持する支柱の影ができず、ほうれんそうは栽培した場所に関係なく良好に成育した。また、紫外線をカットするため萎凋病の発生は見られなかった。

## 【0044】

## [実施例2]

不定形シリカ - 酸化セリウム - シリカ複合体粒子(日本無機化学製、セリガードS - 3018 - 02、平均粒径2.2 μm) 200gを小型ヘンシェルミキサーに投入し、続いて、イソブチルトリメトキシシラン14gを水:メタノール=1:9(重量比)に溶解した溶液40gをゆっくり投入し10分間攪拌した。続いて、この湿った粒子を120で1時間乾燥し、再度小型ヘンシェルミキサーで2分間十分にほぐして複合体2を得た。なお、セリガードS - 3018 - 02は、ベース顔料のシリカ量は59重量%、酸化セリウム量は21重量%、不定形シリカ量は19重量%、アルミナ量は1重量%からなる。

10

## 【0045】

この複合体2のメタノール疎水化度は50%である。複合体2を60gとETFE(旭硝子製、アフロンCOP88AX)4kgをVミキサーにて乾式混合した。この混合物を2軸押出機にて320でペレット化を行った。

20

## 【0046】

次いでTダイ方式により320で60 μmのフィルムを成形した。このフィルムは全光線透過率92.3%、拡散光線透過率は31.3%であり、320nmにおける全光線透過率は22%であった。全光線透過率および平行光線透過率を図1に示す。

## 【0047】

得られたフィルムをコロナ放電処理し、シリカ微粒子とシランカップリング剤を主成分とする流滴剤を0.2 μm塗工した。そして、このフィルムを展張した農業用パイプハウスを作成し、その中でほうれんそうを栽培した。

## 【0048】

光拡散のためフィルムを支持する支柱の影ができず、ほうれんそうは栽培した場所に関係なく良好に成育した。また、紫外線をカットするため萎凋病は発生しなかった。

30

## 【0049】

## [比較例1]

ETFE(旭硝子製、アフロンCOP88AX)のみを、Tダイ方式により320で60 μmのフィルムを成形した。このフィルムは全光線透過率94.3%、拡散光線透過率は4.8%であり、320nmにおける全光線透過率は87%であった。全光線透過率および平行光線透過率を図1に示す。

## 【0050】

得られたフィルムをコロナ放電処理し、シリカ微粒子とシランカップリング剤を主成分とする流滴剤を0.2 μm塗工した。そして、このフィルムを展張した農業用パイプハウスを作成し、この中でほうれんそうを栽培した。

40

## 【0051】

拡散光が少ないため、フィルムを支持する支柱の影ができ、日が当たりにくい所で栽培されたほうれんそうは成育不良が見られた。また、紫外線をカットしなため、萎凋病が発生した。

## 【0052】

## 【発明の効果】

紫外線カット性と光拡散効果に優れるフッ素樹脂フィルムが得られる。

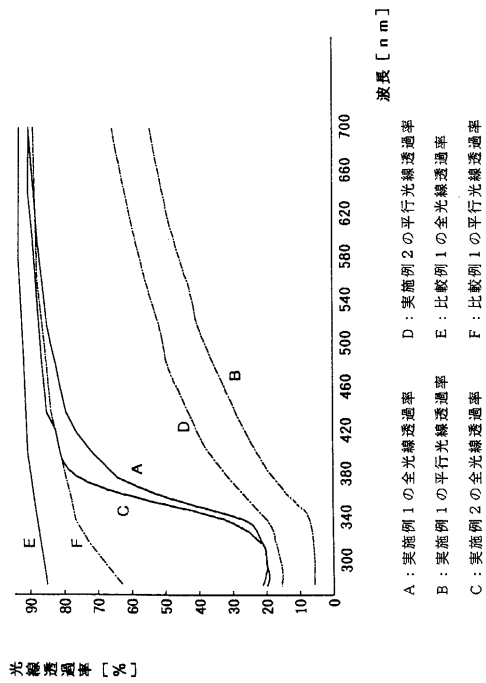
## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、実施例2、比較例1のフィルムの700nm~280nmの全光線透

50

過率、および平行光線透過率のチャートを示す。

【図 1】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> F I  
C 0 9 C 3/12 C 0 9 C 3/12

(56) 参考文献 特開平 0 8 - 0 3 7 9 4 2 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 2 0 7 2 5 1 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 3 1 5 8 3 8 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 2 8 7 7 8 4 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B 名)

C08J 5/18

C08L

C09C