

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7364986号
(P7364986)

(45)発行日 令和5年10月19日(2023.10.19)

(24)登録日 令和5年10月11日(2023.10.11)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 F 214/26 (2006.01) C 0 8 F 214/26
 B 2 9 C 45/00 (2006.01) B 2 9 C 45/00
 B 6 5 D 1/00 (2006.01) B 6 5 D 1/00 1 1 0

請求項の数 4 (全21頁)

(21)出願番号 特願2023-54987(P2023-54987)	(73)特許権者 000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス
(22)出願日 令和5年3月30日(2023.3.30) 審査請求日 令和5年3月30日(2023.3.30)	(74)代理人 110000486 弁理士法人とこしえ特許事務所
(31)優先権主張番号 特願2022-55221(P2022-55221)	(72)発明者 井坂 忠晴 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイ キン工業株式会社内
(32)優先日 令和4年3月30日(2022.3.30)	(72)発明者 善家 佑美 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイ キン工業株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 山本 有香里
(31)優先権主張番号 特願2022-135158(P2022-135158)	
(32)優先日 令和4年8月26日(2022.8.26)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 共重合体、成形体および射出成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレン単位およびパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)単位を含有し、

パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)単位の含有量が、全単量体単位に対して、6.2~7.1質量%であり、

テトラフルオロエチレン単位の含有量が、全単量体単位に対して、92.9~93.8質量%であり、

372におけるメルトフローレートが、28.0~35.9g/10分であり、
 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2H-$ 、 $-COF-$ 、 $-COOH-$ 、 $-COOCH_3-$ 、 $-CONH_2$ および $-CH_2OH$ の官能基数が、主鎖炭素数 10^6 個あたり、20個以下である共重合体。

【請求項2】

パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)単位の含有量が、全単量体単位に対して、6.3~6.9質量%である請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】

請求項1または2に記載の共重合体を含有する射出成形体。

【請求項4】

請求項1または2に記載の共重合体を含有する成形体であって、前記成形体が、発酵容器用部材または食品保管容器である成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、共重合体、成形体および射出成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1には、被覆電線の被覆材として、テトラフルオロエチレン〔TFE〕に由来するTFE単位とパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕に由来するPAVE単位とを有し、上記PAVE単位が全単量体単位の5質量%を超え、20質量%以下であり、不安定末端基が炭素数 1×10^6 個あたり10個未満であり、融点が260以上であるTFE系共重合体の被覆材が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2009-59690号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本開示では、射出成形法により表面平滑性に優れる射出成形体を高い生産性で得ることができ、120 耐摩耗性、二酸化炭素低透過性、100 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性、210 耐引張クリープ特性、耐オゾン性、205 で加わる引張力に対する耐久性に優れる成形体を得ることができる共重合体を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示によれば、テトラフルオロエチレン単位およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位を含有し、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、6.2~7.1質量%であり、372におけるメルトフローレートが、28.0~35.9g/10分であり、官能基数が、主鎖炭素数 10^6 個あたり、20個以下である共重合体が提供される。

【発明の効果】

30

【0006】

本開示によれば、射出成形法により表面平滑性に優れる射出成形体を高い生産性で得ることができ、120 耐摩耗性、二酸化炭素低透過性、100 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性、210 耐引張クリープ特性、耐オゾン性、205 で加わる引張力に対する耐久性に優れる成形体を得ることができる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】

【0007】

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。

【0008】

40

本開示の共重合体は、テトラフルオロエチレン（TFE）単位およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）単位を含有する。

【0009】

TFE単位およびPPVE単位を含有する共重合体（PFA）は、耐熱性および耐薬品性に優れることから、薬液を保管するためのボトルなどとして利用されている。

【0010】

一方で、バイオエタノールなどを生成させるために、ボトル内で発酵を進めようとする、従来の共重合体を用いたボトルでは、発酵により二酸化炭素が生じた場合に、高温での内圧の上昇により変形したり、内圧の変動により変形したりすることがある。また、使用前後にオゾン水や過酸化水素水で殺菌を行う場合、オゾンによりクラックが生じること

50

がある。さらには、使用を繰り返したり、ボトルの蓋の開閉を繰り返したりすると、ボトルが摩耗する問題もある。

【 0 0 1 1 】

T F E 単位および P P V E 単位を含有する共重合体の P P V E 単位の含有量、メルトフローレート (M F R) および官能基数を適切に調整することにより、1 2 0 耐摩耗性、1 0 0 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性、2 1 0 耐引張クリープ特性、耐オゾン性、2 0 5 で加わる引張力に対する耐久性に優れた成形体が見出された。したがって、このような共重合体を含有する成形体は、発酵容器用部材として好適に利用できる。さらには、このような共重合体を含有する成形体は、二酸化炭素低透過性にも優れることから、炭酸ガスの存在下に野菜や果物を保管するための食品保管容器としても好適に利用できる。

10

【 0 0 1 2 】

本開示の共重合体は熔融加工性のフッ素樹脂である。熔融加工性とは、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、ポリマーを熔融して加工することが可能であることを意味する。

【 0 0 1 3 】

共重合体の P P V E 単位の含有量は、全単量体単位に対して、6 . 2 ~ 7 . 1 質量%である。共重合体の P P V E 単位の含有量は、好ましくは 6 . 3 質量%以上であり、好ましくは 7 . 0 質量%以下であり、より好ましくは 6 . 9 質量%以下であり、さらに好ましくは 6 . 8 質量%以下であり、特に好ましくは 6 . 7 質量%以下である。共重合体の P P V E 単位の含有量が多すぎると、二酸化炭素低透過性、1 0 0 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性、2 1 0 耐引張クリープ特性に劣る。共重合体の P P V E 単位の含有量が少なすぎると、1 2 0 耐摩耗性、耐オゾン性、2 0 5 で加わる引張力に対する耐久性に劣る。

20

【 0 0 1 4 】

共重合体の T F E 単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは 9 2 . 9 質量%以上であり、より好ましくは 9 3 . 0 質量%以上であり、さらに好ましくは 9 3 . 1 質量%以上であり、尚さらに好ましくは 9 3 . 2 質量%以上であり、特に好ましくは 9 3 . 3 質量%以上であり、好ましくは 9 3 . 8 質量%以下であり、より好ましくは 9 3 . 7 質量%以下である。共重合体の T F E 単位の含有量が少なすぎると、二酸化炭素低透過性、1 0 0 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性、2 1 0 耐引張クリープ特性に劣るおそれがある。共重合体の T F E 単位の含有量が多すぎると、1 2 0 耐摩耗性、耐オゾン性、2 0 5 で加わる引張力に対する耐久性に劣るおそれがある。

30

【 0 0 1 5 】

本開示において、共重合体中の各単量体単位の含有量は、 ^{19}F -NMR法により測定する。

【 0 0 1 6 】

共重合体は、T F E および P P V E と共重合可能な単量体に由来する単量体単位を含有することもできる。この場合、T F E および P P V E と共重合可能な単量体単位の含有量は、共重合体の全単量体単位に対して、好ましくは 0 ~ 0 . 9 質量%であり、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 4 質量%であり、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 3 質量%である。T F E および P P V E と共重合可能な単量体単位の含有量は、共重合体の全単量体単位に対して、0 . 1 質量%以下であってよい。

40

【 0 0 1 7 】

T F E および P P V E と共重合可能な単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、 $\text{CZ}^1\text{Z}^2 = \text{CZ}^3(\text{CF}_2)_n\text{Z}^4$ (式中、 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、同一または異なって、H または F を表し、 Z^4 は、H、F または Cl を表し、 n は 2 ~ 1 0 の整数を表す。) で表されるビニル単量体、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{ORf}^1$ (式中、 Rf^1 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) [P A V E] (ただし、P P V E を除く)、および、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OCH}_2 - \text{Rf}^1$ (式中、

50

R f ¹ は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基を表す。) 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等が挙げられる。なかでも、H F P が好ましい。

【 0 0 1 8 】

共重合体としては、T F E 単位および P P V E 単位のみからなる共重合体、および、T F E / H F P / P P V E 共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましく、T F E 単位および P P V E 単位のみからなる共重合体がより好ましい。

【 0 0 1 9 】

共重合体のメルトフローレート (M F R) は、2 8 . 0 ~ 3 5 . 9 g / 1 0 分である。共重合体の M F R は、好ましくは 3 4 . 0 g / 1 0 分以下であり、より好ましくは 3 3 . 0 g / 1 0 分以下であり、さらに好ましくは 3 2 . 9 g / 1 0 分以下である。共重合体の M F R が高すぎると、1 2 0 耐摩耗性、耐オゾン性、2 0 5 で加わる引張力に対する耐久性に劣る。共重合体の M F R が低すぎると、射出成形法により表面平滑性に優れた射出成形体を高い生産性で得ることができない。さらに、共重合体の M F R が低すぎると、二酸化炭素低透過性、1 0 0 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性に劣る。

10

【 0 0 2 0 】

本開示において、M F R は、A S T M D 1 2 3 8 に従って、メルトインデクサーを用いて、3 7 2 、5 k g 荷重下で内径 2 . 1 m m 、長さ 8 m m のノズルから 1 0 分間あたりに流出するポリマーの質量 (g / 1 0 分) として得られる値である。

【 0 0 2 1 】

M F R 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。

20

【 0 0 2 2 】

共重合体の主鎖炭素数 1 0 ⁶ 個当たりの官能基数は、2 0 個以下である。共重合体の主鎖炭素数 1 0 ⁶ 個当たりの官能基数は、好ましくは 1 5 個以下であり、より好ましくは 1 0 個以下であり、さらに好ましくは 6 個未満である。官能基数が多すぎると、耐オゾン性に優れた成形体を得ることができない。

【 0 0 2 3 】

上記官能基の種類と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。

【 0 0 2 4 】

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、上記共重合体をコールドプレスにより成形して、厚さ 0 . 2 5 ~ 0 . 3 0 m m 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、上記共重合体における炭素原子 1 × 1 0 ⁶ 個当たりの官能基数 N を算出する。

30

【 0 0 2 5 】

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

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (m m)

40

【 0 0 2 6 】

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 F T - I R 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, -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	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

【0027】

-CH₂CF₂H、-CH₂COF、-CH₂COOH、-CH₂COOCH₃、-CH₂CONH₂の吸収周波数は、それぞれ表中に示す、-CF₂H、-COF、-COOH freeと-COOH bonded、-COOCH₃、-CONH₂の吸収周波数から数十カイザー(cm^{-1})低くなる。

【0028】

たとえば、-COFの官能基数とは、-CF₂COF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、-CH₂COF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。

【0029】

官能基は、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。官能基数は、-CF=CF₂、-CF₂H、-COF、-COOH、-COOCH₃、-CONH₂および-CH₂OHの合計数であってよい。

【0030】

上記官能基は、たとえば、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、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-CH₂OHの構造を有する過氧化物を使用した場合、共重合体の主鎖末端に-CH₂OH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、上記官能基が共重合体の側鎖末端に導入される。

【0031】

このような官能基を有する共重合体を、フッ素化処理することによって、上記範囲内の官能基数を有する共重合体を得ることができる。すなわち、本開示の共重合体は、フッ素化処理されたものであることが好ましい。本開示の共重合体は、-CF₃末端基を有することも好ましい。

【0032】

共重合体の融点は、好ましくは295~315 であり、より好ましくは297 以上であり、より好ましくは308 以下である。融点が上記範囲内にあることにより、特に120 耐摩耗性、二酸化炭素低透過性、100 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性、210 耐引張クリープ特性、耐オゾン性、205 で加わる引張力に対する耐久性に一層優れた成形体を与える共重合体を得ることができる。

【0033】

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。

【 0 0 3 4 】

共重合体の二酸化炭素透過係数は、好ましくは $1720 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$ 以下である。本開示の共重合体は、TFE単位およびPPVE単位を含有する共重合体のPPVE単位の含有量、メルトフローレート(MFR)および官能基数が適切に調整されていることから、優れた二酸化炭素低透過性を有している。

【 0 0 3 5 】

本開示において、二酸化炭素透過係数は、試験温度 70 、試験湿度 $0\% \text{ RH}$ の条件で、測定できる。二酸化炭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。

【 0 0 3 6 】

本開示の共重合体は、懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合などの重合方法により、製造することができる。重合方法としては、乳化重合または懸濁重合が好ましい。これらの重合において、温度、圧力などの各条件、重合開始剤やその他の添加剤は、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。

【 0 0 3 7 】

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重合開始剤を使用できる。

【 0 0 3 8 】

油溶性ラジカル重合開始剤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、ジ-2-エトキシエ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ジカーボネート類；

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-ブチルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド類；

ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキシド類；
などが代表的なものとしてあげられる。

【 0 0 3 9 】

ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキシド類としては、 $[(\text{RfCOO})_2]$ (Rfは、パーフルオロアルキル基、-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シドが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

ジ[フルオロ(またはフルオロクロロ)アシル]パーオキシド類としては、たとえば、ジ(-ハイドロ-ドデカフルオロヘプタノイル)パーオキシド、ジ(-ハイドロ-テトラデカフルオロオクタノイル)パーオキシド、ジ(-ハイドロ-ヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキシド、ジ(パーフルオロプロピオニル)パーオキシド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキシド、ジ(パーフルオロパレリル)パーオキシド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキシド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキシド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキシド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキシド、ジ(-クロロ-ヘキサフルオロブチリル)パーオキシド、ジ(-クロロ-デカフルオロヘキサノイル)パーオキシド、ジ(-クロロ-テトラデカフルオロオクタノイル)パーオキシド、-ハイドロ-ドデカフルオロヘプタノイル- -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキシド、-クロロ-ヘキサフルオロブチリル- -クロロ-デカフルオロヘキサノイル-パーオキシド、-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-パーオキシド、ジ(ジクロロペンタフルオロプロピオニル)パーオキシド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキシド、ジ(テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル)パーオキシド、ジ(ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル)パーオキシド、ジ(ウンデカクロロトリアコンタフルオロドコサノイル)パーオキシドなどが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

水溶性ラジカル重合開始剤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、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシドなどの有機過酸化物、*t*-ブチルパーマレート、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどが挙げられる。亜硫酸塩類のような還元剤を過酸化物に組み合わせて使用してもよく、その使用量は過酸化物に対して0.1~20倍であってよい。

【0042】

重合においては、界面活性剤、連鎖移動剤、および、溶媒を使用することができ、それぞれ従来公知のものを使用することができる。

【0043】

界面活性剤としては、公知の界面活性剤が使用でき、たとえば、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが使用できる。なかでも、含フッ素アニオン性界面活性剤が好ましく、エーテル結合性酸素を含んでもよい(すなわち、炭素原子間に酸素原子が挿入されていてもよい)、炭素数4~20の直鎖または分岐した含フッ素アニオン性界面活性剤がより好ましい。界面活性剤の添加量(対重合水)は、好ましくは50~5000ppmである。

【0044】

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、シクロヘキサンなどの炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族類；アセトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；メチルメルカプタンなどのメルカプタン類；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などが挙げられる。連鎖移動剤の添加量は、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、通常重合溶媒に対して0.01~20質量%の範囲で使用される。

【0045】

溶媒としては、水や、水とアルコールとの混合溶媒等が挙げられる。

【0046】

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 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{CClCF}_2\text{CFHCl}$ 等のハイドロクロロフルオロアルカン類； $\text{CF}_2\text{CClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFClCFClCF}_3$ 等のクロロフルオロアルカン類； $\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等のハイドロフルオロアルカン類； $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{F}_5\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHCF}_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 等のハイドロフルオロエーテル類；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、水性媒体に対して10~100質量%が好ましい。

【0047】

重合温度としては特に限定されず、0~100であってよい。重合圧力は、用いる溶媒の種類、量および蒸気圧、重合温度等の他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常、0~9.8MPaGであってよい。

【0048】

重合反応により共重合体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共重合体を凝析させ、洗浄し、乾燥することにより、共重合体を回収できる。また、重合反応により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、共重合体を回収できる。乾燥することによりパウダーの形状で共重合体を回収できる。

10

20

30

40

50

【0049】

重合により得られた共重合体を、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、タンデム押出機を用いて共重合体を熔融押し出し、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。熔融押し出しする際の押し出し温度は、共重合体の熔融粘度や製造方法により変える必要があり、好ましくは共重合体の融点 + 20 ~ 共重合体の融点 + 140 である。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、アンダーウォーターカット方式、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。

10

【0050】

重合により得られた共重合体を、フッ素化処理してもよい。フッ素化処理は、フッ素化処理されていない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、共重合体の -COOH、-COOCH₃、-CH₂OH、-COF、-CF=CF₂、-CONH₂ 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 -CF₂H などの官能基を、熱的に極めて安定な -CF₃ に変換することができる。結果として、共重合体の -COOH、-COOCH₃、-CH₂OH、-COF、-CF=CF₂、-CONH₂、および、-CF₂H の合計数(官能基数)を容易に上述した範囲に調整できる。

20

【0051】

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、F₂ガス、CoF₃、AgF₂、UF₆、OF₂、N₂F₂、CF₃OF、フッ化ハロゲン(たとえばIF₅、ClF₃)などが挙げられる。

【0052】

F₂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。

30

【0053】

フッ素化処理の条件は、特に限定されず、熔融させた状態の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、共重合体の融点以下、好ましくは20 ~ 240、より好ましくは100 ~ 220 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共重合体をフッ素ガス(F₂ガス)と接触させるものが好ましい。

【0054】

本開示の共重合体と、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。

40

【0055】

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

50

、アミジン類等があげられる。

【 0 0 5 6 】

上記その他の成分として、上記した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。

【 0 0 5 7 】

上記組成物の製造方法としては、共重合体とその他の成分とを乾式で混合する方法や、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。

【 0 0 5 8 】

本開示の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。本開示の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、フィルムの流延に使用したりできる。しかし、本開示の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。

【 0 0 5 9 】

本開示の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。

【 0 0 6 0 】

上記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。

【 0 0 6 1 】

本開示の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asket、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。

【 0 0 6 2 】

本開示の共重合体を含有する成形体は、120 耐摩耗性、二酸化炭素低透過性、100 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性、210 耐引張クリープ特性、耐オゾン性、205 で加わる引張力に対する耐久性に優れていることから、発酵容器用部材、食品保管容器などに特に好適に利用することができる。

【 0 0 6 3 】

本開示の共重合体、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asket、シャ

10

20

30

40

50

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；

【 0 0 6 4 】

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。

【 0 0 6 5 】

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。

【 0 0 6 6 】

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、ペロース、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。

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

本開示の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。

【 0 0 6 9 】

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。

【 0 0 7 0 】

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。

【 0 0 7 1 】

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

10

20

30

40

50

、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。

【0072】

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。

10

【0073】

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。

【0074】

本開示の共重合体は、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。

【0075】

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、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、なかでも高周波伝送ケーブルに好適である。

20

【0076】

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。

【0077】

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。

30

【0078】

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。

【0079】

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。本開示の共重合体を含有する成形体は、共重合体を含有する絶縁被覆層として、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0.5~1.0mm、保護被覆層は、厚さ約0.5~2mmである。

40

【0080】

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。

【0081】

気泡の平均泡径は限定されるものではないが、例えば、60 μm 以下であることが好ま

50

しく、 $45\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $35\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが更により好ましく、 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $23\ \mu\text{m}$ 以下であることが殊更に好ましい。また、平均泡径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 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。

【0082】

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。

10

【0083】

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。

20

【0084】

被覆電線は、たとえば、押出機を用いて、共重合体を加熱し、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。

【0085】

被覆層の形成に際しては、共重合体を加熱し、共重合体が溶融した状態で、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、溶融状態の共重合体中に溶解する。

30

【0086】

また、本開示の共重合体は、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。

【0087】

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。

40

【0088】

上記高周波信号伝送用製品において、本開示の共重合体は、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。

【0089】

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。

50

【 0 0 9 0 】

本開示の共重合体を含有する成形体は、フィルムまたはシートとして好適に利用することができる。

【 0 0 9 1 】

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、本開示の共重合体を、溶融押出成形、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、溶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。

【 0 0 9 2 】

本開示のフィルムは、O A 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、O A 機器ロールまたはO A 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。

10

【 0 0 9 3 】

本開示の共重合体を含有する成形体は、ボトル、チューブ、継手、バルブ、配管部材などとして好適に利用することができる。これらは、薬液の保管や流通のために用いることができる。

【 0 0 9 4 】

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。

20

【 0 0 9 5 】

< 1 > 本開示の第 1 の観点によれば、

テトラフルオロエチレン単位およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位を含有し、

パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、6 . 2 ~ 7 . 1 質量%であり、

3 7 2 におけるメルトフローレートが、2 8 . 0 ~ 3 5 . 9 g / 1 0 分であり、

官能基数が、主鎖炭素数 $1 0^6$ 個あたり、2 0 個以下である

共重合体が提供される。

30

< 2 > 本開示の第 2 の観点によれば、

パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、6 . 3 ~ 6 . 9 質量%である第 1 の観点による共重合体が提供される。

< 3 > 本開示の第 3 の観点によれば、

第 1 または第 2 の観点による共重合体を含有する射出成形体が提供される。

< 4 > 本開示の第 4 の観点によれば、

第 1 または第 2 の観点による共重合体を含有する成形体であって、前記成形体が、発酵容器用部材または食品保管容器である成形体が提供される。

【 実施例 】

【 0 0 9 6 】

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。

40

【 0 0 9 7 】

実施例の各数値は以下の方法により測定した。

【 0 0 9 8 】

(単量体単位の含有量)

各単量体単位の含有量は、N M R 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）により測定した。

【 0 0 9 9 】

(メルトフローレート (M F R))

50

A S T M D 1 2 3 8に従って、メルトインデクサー G - 0 1 (東洋精機製作所社製) を用いて、3 7 2 、5 k g 荷重下で内径 2 . 1 m m、長さ 8 m m のノズルから 1 0 分間あたりに流出するポリマーの質量 (g / 1 0 分) を求めた。

【 0 1 0 0 】

(官能基数)

共重合体のペレットを、コールドプレスにより成形して、厚さ 0 . 2 5 ~ 0 . 3 0 m m 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 [F T - I R (S p e c t r u m O n e、パーキンエルマー社製)] により 4 0 回スキャンし、分析して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た。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) に従って試料における炭素原子 $1 \times 1 0 ^ 6$ 個あたりの官能基数 N を算出した。

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

I : 吸光度

K : 補正係数

t : フィルムの厚さ (m m)

参考までに、本開示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。モル吸光係数は低分子モデル化合物の F T - I R 測定データから決定したものである。

【 0 1 0 1 】

【 表 2 】

表 2

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, -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	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

【 0 1 0 2 】

(融点)

示差走査熱量計 (商品名 : X - D S C 7 0 0 0、日立ハイテクサイエンス社製) を用いて、昇温速度 1 0 / 分で 2 0 0 から 3 5 0 までの 1 度目の昇温を行い、続けて、冷却速度 1 0 / 分で 3 5 0 から 2 0 0 まで冷却し、再度、昇温速度 1 0 / 分で 2 0 0 から 3 5 0 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。

【 0 1 0 3 】

比較例 1

1 7 4 L 容積の攪拌機付きオートクレーブに純水 5 1 . 8 L を投入し、十分に窒素置換を行った後、パーフルオロシクロブタン 4 0 . 9 k g とパーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (P P V E) 2 . 9 4 k g、メタノール 4 . 5 7 k g とを仕込み、系内の温度を 3 5 に保った。次いで、テトラフルオロエチレン (T F E) を 0 . 6 4 M P a まで圧入した後、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネートの 5 0 % メタノール溶液 0 . 0 5 1

k g を投入して重合を開始した。重合の進行とともに系内圧力が低下するので、TFE を連続供給して圧力を一定にし、PPVE を TFE の供給 1 k g 毎に 0.062 k g 追加投入した。TFE の追加投入量が 40.9 k g に達したところで重合を終了させた。未反応の TFE を放出して、オートクレーブ内を大気圧に戻した後、得られた反応生成物を水洗、乾燥して 43.4 k g の粉末を得た。

【0104】

得られた粉末を、スクリュウ押出機（商品名：PCM46、池貝社製）により 360 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 PPVE 含有量を測定した。

【0105】

得られたペレットを、真空振動式反応装置 VVD-30（大川原製作所社製）に入れ、210 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、210 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た。フッ素化し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。

【0106】

比較例 2

PPVE を 3.07 k g、メタノールを 4.04 k g、PPVE を TFE の供給 1 k g 毎に 0.064 k g 追加投入、真空振動式反応装置の昇温温度を 160、反応を 160 の温度下で 5 時間に変更し、乾燥粉末 43.5 k g を得た以外は、比較例 1 と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

【0107】

比較例 3

PPVE を 4.13 k g、メタノールを 1.64 k g、PPVE を TFE の供給 1 k g 毎に 0.082 k g 追加投入に変更し、乾燥粉末 44.3 k g を得た以外は、比較例 1 と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

【0108】

比較例 4

PPVE を 3.73 k g、メタノールを 4.32 k g、PPVE を TFE の供給 1 k g 毎に 0.075 k g 追加投入に変更し、乾燥粉末 44.0 k g を得た以外は、比較例 1 と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

【0109】

比較例 5

PPVE を 3.66 k g、メタノールを 2.28 k g、PPVE を TFE の供給 1 k g 毎に 0.051 k g 追加投入に変更し、乾燥粉末 43.9 k g を得た以外は、比較例 1 と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

【0110】

実施例 1

PPVE を 3.26 k g、メタノールを 3.41 k g、PPVE を TFE の供給 1 k g 毎に 0.067 k g 追加投入に変更し、乾燥粉末 43.6 k g を得た以外は、比較例 1 と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

【0111】

実施例 2

PPVE を 3.41 k g、メタノールを 3.40 k g、PPVE を TFE の供給 1 k g 毎に 0.070 k g 追加投入に変更し、乾燥粉末 43.7 k g を得た以外は、比較例 1 と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

【0112】

実施例 3

10

20

30

40

50

PPVEを3.54kg、メタノールを3.42kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.072kg追加投入に変更し、乾燥粉末43.8kgを得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

【0113】

実施例4

PPVEを3.66kg、メタノールを3.50kg、PPVEをTFEの供給1kg毎に0.074kg追加投入に変更し、乾燥粉末43.9kgを得た以外は、比較例1と同様にして、フッ素化したペレットを得た。

【0114】

実施例および比較例で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。

【0115】

【表3】

表3

	PPVE含有量 (質量%)	MFR (g/10分)	官能基数 (個/C10 ⁶)	融点 (°C)
比較例1	5.8	30.9	< 6	302
比較例2	6.0	29.0	40	302
比較例3	7.6	29.0	< 6	293
比較例4	7.0	48.0	< 6	296
比較例5	6.9	26.0	< 6	297
実施例1	6.3	28.0	< 6	301
実施例2	6.5	30.0	< 6	300
実施例3	6.7	32.9	< 6	299
実施例4	6.9	35.9	< 6	297

【0116】

表3中の「< 6」との記載は、官能基数が6個未満であることを意味する。

【0117】

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。

【0118】

(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120、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、同じ試験片ですらに4000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: 4000回転後の試験片重量 (mg)

【0119】

(二酸化炭素透過係数)

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約0.1mmのシート状試験片を作

製した。得られた試験片を用い、JIS K 7126-1:2006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、二酸化炭素透過度の測定を行った。透過面積 50.24 cm^2 、試験温度 70°C 、試験湿度 $0\% \text{ RH}$ での二酸化炭素透過度の数値を得た。得られた二酸化炭素透過度と試験片厚みを用いて、次式より二酸化炭素透過係数を算出した。

$$\text{二酸化炭素透過係数} (\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})) = \text{GTR} \times d$$

$$\text{GTR} : \text{二酸化炭素透過度} (\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}))$$

$$d : \text{試験片厚み} (\text{mm})$$

【0120】

（100 荷重たわみ率）

10

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約 3.5 mm のシート状試験片を作製し、これから $80 \times 10\text{ mm}$ の試験片を切り出し、電気炉にて 100°C 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ター（安田精機製作所社製）にて、試験温度 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $120^\circ\text{C} / \text{時間}$ 、曲げ応力 1.8 MPa 、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°C での荷重たわみ率が小さいシートは、高温時剛性に優れている。

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

$$a_1 : \text{試験前の試験片厚み} (\text{mm})$$

$$a_2 : 100^\circ\text{C} \text{ でのたわみ量} (\text{mm})$$

20

【0121】

（6万回サイクル後引張強度）

島津製作所社製疲労試験機MMT-250NV-10を用いて6万回サイクル後引張強度を測定した。ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、厚さ約 2.4 mm のシートを作製し、ASTM D1708マイクロダンベル用いて、ダンベル形状（厚み 2.4 mm 、幅 5.0 mm 、測定部長さ 22 mm ）のサンプルを作製した。サンプルを測定治具に装着し、サンプルを装着した状態で測定治具を 150°C の恒温槽中に設置した。ストローク 0.2 mm 、周波数 100 Hz で、一軸方向への引張りを繰り返し、引張り毎の引張強度（ストロークが $+0.2\text{ mm}$ の時の引張強度）を測定した。以下の式に従って測定値から6万回サイクル後引張強度を算出した。本実施例では、サンプルの断面積は 12.0 mm^2 である

30

$$6 \text{ 万回サイクル後引張強度} (\text{mN} / \text{mm}^2) = \text{引張強度} (6 \text{ 万回}) (\text{mN}) / \text{サンプルの断面積} (\text{mm}^2)$$

【0122】

6万回サイクル後引張強度は、サンプルの断面積に対する、繰返し荷重を6万回負荷した時の引張強度の比率である。6万回サイクル後引張強度が高いシートは、荷重を6万回負荷した後も高い引張強度を維持しており、繰返し荷重に対する耐久性に優れている。

【0123】

（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 0.1 mm のシートを作製し、シートから幅 2 mm 、長さ 22 mm のサンプルを作製した。サンプルを治具間距離 10 mm で測定治具に装着した。サンプルに対して、断面荷重が $3.08\text{ N} / \text{mm}^2$ になるように荷重を負荷し、 210°C に放置し、試験開始後90分の時点から試験開始後1065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（ 10 mm ）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。 210°C 、1065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、非常に高温の環境中で引張荷重が負荷されても伸びにくく、高温耐引張クリープ特性に優れている。

40

【0124】

（オゾン曝露試験）

50

ペレット及びヒートプレス成形機を用いて厚さ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100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、以下の基準により評価した。

10

○：クラック数10個以下

×：クラック数10個超

【0125】

（射出成形性）

射出成形機（住友重機械工業社製、SE50EV-A）を使用し、シリンダ温度を390、金型温度を167、射出速度50mm/sとして、共重合体を射出成形した。金型として、HPM38にCrめっきを施した金型（100mm×100mm×2.5mm t）を用いた。射出成形体の表面を目視で観察し、表面平滑性を以下の基準で評価した。

2：表面に荒れが観察されず平滑である

1：金型のゲート付近に位置していた部分の表面のみに荒れが観察される

0：表面の大部分に荒れが観察される

20

【0126】

（205 引張強度）

ペレットおよびヒートプレス成形機を用いて、2.0mm厚の試験片（圧縮成形）を得た。上記試験片から、ASTM V型ダンベルを用いてダンベル状試験片を切り抜き、得られたダンベル状試験片を用いて、オートグラフ（島津製作所社製 AGI 300kN）を使用して、ASTM D638に準じて、50mm/分の条件下で、205 で引張強度を測定した。

205 引張強度が高い成形体は、高温で引張力が加わった場合でも破損しにくい。

【0127】

30

（電線被覆成形条件）

30mm 電線被覆成形機（田辺プラスチック機械社製）により、導体径0.50mmの銅導体上に、下記被覆厚みで押出被覆し、被覆電線を得た。電線被覆押出成形条件は以下の通りである。

a) 芯導体：導体径0.50mm

b) 被覆厚み：0.15mm

c) 被覆電線径：0.80mm

d) 電線引取速度：150m/分

e) 押出条件：

・シリンダー軸径=30mm, L/D=22の単軸押出成形機

・ダイ（内径）/チップ（外形）=8.0mm/5.0mm

押出機の設定温度：バレル部C-1（330）、バレル部C-2（360）、バレル部C-3（375）、ヘッド部H（390）、ダイ部D-1（405）、ダイ部D-2（395）。芯線予備加熱は80に設定した。

得られた電線を、目視で確認し、外観に問題がないことを確認した。

40

【0128】

50

【表 4】

表4

	120°C 摩耗量 (mg)	CO ₂ 透過係数 (cm ³ ・mm/ (m ² ・24h・ atm))	100°C 荷重 たわみ率 (%)	6万回 サイクル後 引張強度 (mN/mm ²)	210°C 引張 クリーブ歪 (%)	オゾン 暴露試験 100days	射出 成形性	205°C 引張強度 (MPa)	電線 成形性
比較例1	24.8	1563	63%	291	3.71	×	2	9.6	—
比較例2	24.0	1645	64%	268	3.95	×	2	9.8	—
比較例3	19.4	1847	75%	49	6.71	○	2	10.7	—
比較例4	24.6	1680	68%	170	5.50	×	2	9.1	—
比較例5	20.7	1780	72%	136	5.32	○	1	10.7	○
実施例1	22.6	1669	67%	221	4.35	○	2	10.2	○
実施例2	22.5	1690	67%	196	4.68	○	2	10.2	○
実施例3	22.5	1696	68%	186	4.99	○	2	10.1	○
実施例4	22.5	1699	68%	170	5.32	○	2	10.1	○

10

20

30

40

50

【要約】

【課題】射出成形法により表面平滑性に優れる射出成形体を高い生産性で得ることができ、120 耐摩耗性、二酸化炭素低透過性、100 高温時剛性、繰り返し荷重に対する耐久性、210 耐引張クリープ特性、耐オゾン性、205 で加わる引張力に対する耐久性に優れる成形体を得ることができる共重合体を提供すること。

【解決手段】テトラフルオロエチレン単位およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位を含有し、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位の含有量が、全単量体単位に対して、6.2～7.1質量%であり、372 におけるメルトフローレートが、28.0～35.9 g / 10分であり、官能基数が、主鎖炭素数 10^6 個あたり、20個以下である共重合体を提供する。

【選択図】 なし

10

20

30

40

50

フロントページの続き

大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社
内

(72)発明者 津田 早登

大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社
内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2022-019196(JP,A)

国際公開第2021/039862(WO,A1)

国際公開第2021/054363(WO,A1)

国際公開第2019/220850(WO,A1)

国際公開第2015/119053(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08F 114/18 - 114/26

C08F 214/18 - 214/26

C08F 216/12

B29C 45/00

B65D 1/00