

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-197690

(P2017-197690A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 214/26</b> (2006.01)	C08F 214/26	4F207
<b>C08F 214/28</b> (2006.01)	C08F 214/28	4J100
<b>B29C 47/38</b> (2006.01)	B29C 47/38	
<b>B29K 27/12</b> (2006.01)	B29K 27:12	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-91476 (P2016-91476)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 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
(22) 出願日	平成28年4月28日 (2016. 4. 28)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
		(72) 発明者	増田 晴久 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	野口 剛 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
		(72) 発明者	上谷 文宏 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体及び成形体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】腐食性ガスの発生量が極めて少なく、耐食性材料を使用していないスクリュヤシリンドラを備える押出機や成形機で成形加工しても、スクリュヤシリンドラを腐食させにくい新規な共重合体を提供する。

【解決手段】テトラフルオロエチレン単位及びヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体であって、テトラフルオロエチレン単位及びヘキサフルオロプロピレン単位の合計含有量が全単量体単位に対して80モル%以上であり、不安定末端基数が主鎖炭素数 $10^6$ 個当たり100個以下であり、融点が200以下であることを特徴とする共重合体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

テトラフルオロエチレン単位及びヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体であって、  
テトラフルオロエチレン単位及びヘキサフルオロプロピレン単位の合計含有量が全単量体単位に対して80モル%以上であり、  
不安定末端基数が主鎖炭素数 $10^6$ 個当たり100個以下であり、  
融点が200以下である  
ことを特徴とする共重合体。

## 【請求項 2】

融点が150～195である請求項1記載の共重合体。

## 【請求項 3】

不安定末端基数が主鎖炭素数 $10^6$ 個当たり50個以下である請求項1又は2記載の共重合体。

## 【請求項 4】

メルトフローレートが1～50g/10分である請求項1、2又は3記載の共重合体。

## 【請求項 5】

請求項1、2、3又は4記載の共重合体を成形して成形体を製造する製造方法において、  
金属（但しニッケルの含有率が30質量%以上である合金を除く）により形成されたスクリュ又はシリンダを備える押出機又は成形機を使用する  
ことを特徴とする成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンの共重合体及び上記共重合体の成形体の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

フッ素樹脂は、一般の熱可塑性樹脂と同様に、溶融成形法により成形することができる。しかし、溶融したフッ素樹脂には、金属を腐食させる性質があるので、成形機のスクリュやシリンダは、耐食性に優れた材料で形成する必要がある。特に、水素原子を含有しないパーフルオロ系フッ素樹脂は溶融成形時に腐食性ガスが発生しやすく、耐食性成形機の使用が一般的である。

## 【0003】

例えば、特許文献1には、フッ素樹脂の射出成形機および押出機用シリンダおよびスクリュ部材を、重量%で、Mo：20～30%、Fe：0.5～6%、Co：0.1～2.5%を含有し、残りがNiと不可避不純物からなる組成を有するNi基合金で構成することが記載されている。

## 【0004】

特許文献2には、フッ素樹脂の射出成形機及び押出機用のシリンダ材料に好適で、特にハロゲンガスに対する耐食性に優れた耐摩耗合金として、重量%で、Si：1.0～3.5%、B：0.5～0.6%、Cr：14～24%、Mo：14～35%及びCu：0.4～4.0%を含み、残部が実質的にNiからなることを特徴とする耐摩耗合金が記載されている。

## 【0005】

特許文献3には、フッ素樹脂など腐食性雰囲気に対する防止効果が大きいスクリュとして、射出成形または押出成形用のスクリュであって、前記スクリュ本体の作業面に少なくともニッケル-リン-タングステンからなる層が形成されていることを特徴とする耐食性、耐摩耗性、耐焼付性に優れたスクリュが記載されている。

## 【0006】

10

20

30

40

50

特許文献4には、加工時に腐食性ガスを発生する腐食性樹脂をシリンダを通して成形加工する装置において、前記シリンダがNi-Mo合金、Ni-Cr-Mo系合金、Ni-Cr系合金、Ni-Cr-Mo-Fe系合金等の耐腐食性金属材料からなり、該シリンダの内面にセラミック製ライナを挿設した構造であることを特徴とする成形加工装置が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭60-002640号公報

【特許文献2】特開昭64-79338号公報

【特許文献3】特開平08-57923号公報

【特許文献4】特開2003-211441号公報

【特許文献5】特開2001-55418号公報

【特許文献6】特表平9-505623号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、耐食性材料により形成したスクリュヤシリンダは高価である。従って、一般の熱可塑性樹脂と同様に、耐食性材料を使用していないスクリュヤシリンダを備える押出機や成形機で成形加工できるフッ素樹脂が求められる。

【0009】

本発明は、上記現状に鑑み、腐食性ガスの発生量が極めて少なく、耐食性材料を使用していないスクリュヤシリンダを備える押出機や成形機で成形加工しても、スクリュヤシリンダを腐食させにくい新規な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】

【0010】

本発明者らは、テトラフルオロエチレン単位及びヘキサフルオロプロピレン単位を特定の量以上で含み、不安定末端基数が少なく、融点が低い新規な共重合体が、上記課題を解決することを見出した。

【0011】

すなわち、本発明は、テトラフルオロエチレン単位及びヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体であって、テトラフルオロエチレン単位及びヘキサフルオロプロピレン単位の合計含有量が全単量体単位に対して80モル%以上であり、不安定末端基数が主鎖炭素数 $10^6$ 個当たり100個以下であり、融点が200以下であることを特徴とする共重合体である。

【0012】

テトラフルオロエチレン単位及びヘキサフルオロプロピレン単位を含む共重合体として、例えば、特許文献5には、6.4~9の範囲のヘキサフルオロプロピレン指数(HFPI)を有するテトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの部分的に結晶質のコポリマーが記載されている。

【0013】

また、特許文献6には、6.4から約9の範囲のヘキサフルオロプロピレンインデックス(HFPI)を示す、テトラフルオロエチレン(TFE)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)の部分結晶性コポリマーであって、TFEおよびHFP以外であって2から8個の炭素原子を有するフルオロオレフィン類、アルキル基が1から6個の炭素原子を有するパーフルオロ(アルキルビニル)エーテル、およびエステル、アルコールまたは酸官能のフルオロビニルエーテル、から成る群から選択される少なくとも1種のモノマー由来の共重合単位を含有するコポリマーが記載されている。

【0014】

しかしながら、本発明の共重合体は、知られていない。

## 【0015】

上記共重合体は、融点が150～195 であることが好ましい。

## 【0016】

上記共重合体は、不安定末端基数が主鎖炭素数10<sup>6</sup>個当たり50個以下であることが好ましい。

## 【0017】

上記共重合体は、メルトフローレートが1～50g/10分であることが好ましい。

## 【0018】

本発明は、上述の共重合体を成形して成形体を製造する製造方法において、金属（但しニッケルの含有率が30質量%以上である合金を除く）により形成されたスクリュ又はシリンダを備える押出機又は成形機を使用することを特徴とする成形体の製造方法でもある。

10

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明の共重合体は、上記構成を有することから、比較的低温で加工することができる。また、熔融加工温度でフッ化水素等の腐食性ガスの発生量が極めて少ないため、耐食性材料を使用していないスクリュやシリンダを備える押出機や成形機を使用しても、それらを腐食させにくい。従って、本発明の共重合体は、成形加工が容易で安価である。

## 【0020】

本発明の成形体の製造方法は、上記構成を有することから、低温で実施することができ、更に、高価な耐食性スクリュや耐食性シリンダを備える押出機又は成形機を使用する必要がなく、経済的に有利である。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0021】

以下、本発明を具体的に説明する。

## 【0022】

本発明の共重合体は、テトラフルオロエチレン（TFE）単位及びヘキサフルオロプロピレン（HFP）単位を含み、TFE単位及びHFP単位の合計含有量が上記共重合体を構成する全単量体単位に対して80モル%以上である。このように、TFE単位、HFP単位等のパーフルオロモノマー単位を多量に含む共重合体は、熔融成形時に腐食性ガスが発生しやすく、耐食性成形機の使用が一般的であったが、本発明の共重合体は、腐食性ガスの発生量が極めて少なく、高価な耐食性スクリュや耐食性シリンダを備える押出機又は成形機を使用する必要がない。

30

## 【0023】

上記合計含有量としては、85モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上が更に好ましく、上限は100モル%であってよい。本発明の共重合体は、TFE単位及びHFP単位の合計量が大きくても、腐食性ガスの発生量が極めて少なく、高価な耐食性スクリュや耐食性シリンダを備える押出機又は成形機を使用する必要がない。

## 【0024】

上記共重合体において、TFE単位とHFP単位とのモル比は、70/30以上93/7未満であることが好ましい。上記モル比は、75/25以上がより好ましく、80/20以上が更に好ましく、90/10以下がより好ましく、87/13以下が更に好ましい。TFE単位が少なすぎると機械物性が低下する傾向があり、多すぎると融点が高くなりすぎ成形性が低下する傾向がある。

40

## 【0025】

上記共重合体は、TFE及びHFPと共重合可能な単量体（A）の単位を含むこともできる。単量体（A）としては、フルオロモノマー及びフッ素非含有モノマーからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、フルオロモノマーがより好ましく、パーフルオロモノマーが更に好ましく、CF<sub>2</sub>=CF-ORf<sup>6</sup>（式中、Rf<sup>6</sup>は、炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔

50

P A V E } が特に好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記共重合体は、実質的に T F E 単位及び H F P 単位のみを含む共重合体、又は、実質的に T F E 単位、H F P 単位及び単量体 ( A ) 単位のみを含む共重合体であることが好ましい。上記共重合体は、T F E 単位と H F P 単位のみを含む共重合体、又は、T F E 単位と H F P 単位と単量体 ( A ) 単位のみを含む共重合体であってもよい。単量体 ( A ) 単位は、パーフルオロモノマー単位が好ましく、P A V E 単位がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

上記単量体 ( A ) 単位の含有量としては、15 モル % 以下が好ましく、10 モル % 以下がより好ましく、5 モル % 以下が更に好ましく、下限は 0 モル % であってよい。

10

【 0 0 2 8 】

上記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〔 C T F E 〕、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン〔 V D F 〕、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブチレン、 $C H_2 = C Z^1 ( C F_2 )_n Z^2$  ( 式中、 $Z^1$  は H 又は F、 $Z^2$  は H、F 又は C l、n は 1 ~ 10 の整数である。 ) で表される単量体、 $C F_2 = C F - O R f^6$  ( 式中、 $R f^6$  は、炭素数 1 ~ 8 のパーフルオロアルキル基を表す。 ) 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 〕、 $C F_2 = C F - O - C H_2 - R f^7$  ( 式中、 $R f^7$  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〔 P D D 〕、及び、パーフルオロ - 2 - メチレン - 4 - メチル - 1 , 3 - ジオキソラン〔 P M D 〕からなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましい。

20

【 0 0 2 9 】

$C H_2 = C Z^1 ( C F_2 )_n Z^2$  で表される単量体としては、 $C H_2 = C F C F_3$ 、 $C H_2 = C H - C_4 F_9$ 、 $C H_2 = C H - C_6 F_{13}$ 、 $C H_2 = C F - C_3 F_6 H$  等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

$C F_2 = C F - O R f^6$  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、 $C F_2 = C F - O C F_3$ 、 $C F_2 = C F - O C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F - O C F_2 C F_2 C F_3$  等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

上記フッ素非含有モノマーとしては、炭化水素系モノマー等が挙げられ、例えば、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、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、パ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。

30

40

【 0 0 3 2 】

上記フッ素非含有モノマーとしては、また、官能基含有炭化水素系モノマーであってもよい。上記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

50

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。

【0033】

上記共重合体は、フッ素樹脂であってよい。上記共重合体は、パーフルオロ系フッ素樹脂であることが好ましい。上記パーフルオロ系フッ素樹脂とは、主鎖を構成する炭素原子に結合した水素原子を含有しない樹脂である。

10

【0034】

上記共重合体の各単量体単位の含有量は、NMR、FT-IR、元素分析、蛍光X線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。

【0035】

上記共重合体は、不安定末端基数が上記共重合体の主鎖炭素数 $10^6$ 個当たり100個以下であることも特徴の1つである。上記共重合体は、主鎖炭素数 $10^6$ 個当たり100個以下の不安定末端基を有していることにより、溶融加工温度に加熱して溶融させてもフッ化水素を発生させにくい。

【0036】

上記不安定末端基数としては、主鎖炭素数 $10^6$ 個当たり50個以下であることが好ましく、20個以下であることがより好ましく、下限は特に限定されないが、5個であってよい。

20

【0037】

上記不安定末端基としては、 $-COF$ 、 $-COOH$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-CF=CF_2$ 、 $-OH$ 、 $-CONH_2$ 及び $-CF_2H$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

【0038】

上記不安定末端基数は、赤外分光分析法により測定することができる。

まず、上記共重合体を330～340℃にて30分間溶融し、圧縮成形して、厚さ0.25～0.3mm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、完全にフッ素化処理されて不安定末端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不安定末端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 $10^6$ 個あたりの不安定末端基数Nを算出する。

30

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

I：吸光度

K：補正係数

t：フィルムの厚さ(mm)

【0039】

参考までに、本明細書における官能基について、吸収周波数、モル吸光係数及び補正係数を表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。

40

【0040】

【表 1】

官能基	吸収周波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	モル吸光係数 ( $\text{l/cm/mol}$ )	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 <sub>3</sub>	1795	680	342	$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOCH}_3$
-CONH <sub>2</sub>	3436	506	460	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CONH}_2$
-CH <sub>2</sub> OH, -OH	3648	104	2236	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$
-CF <sub>2</sub> H	3020	8.8	26485	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
-CF=CF <sub>2</sub>	1795	635	366	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

10

## 【0041】

上記共重合体は、溶融させてもフッ化水素等の腐食性ガスを発生させにくいことから、主鎖末端に -CF<sub>3</sub> を有することが好ましい。上記共重合体は、上述した不安定末端基数の不安定末端基を有しており、かつ、主鎖末端に -CF<sub>3</sub> を有することが、特に好ましい。

20

## 【0042】

上記共重合体は、溶融させてもフッ化水素を発生させにくいことから、重合により得られた共重合体をフッ素化処理して得られたものであることが好ましい。フッ素化処理により、共重合体の主鎖末端に存在する不安定末端基を -CF<sub>3</sub> に変換することができる。

## 【0043】

上記共重合体は、融点が 200 以下であることも特徴の 1 つである。上記融点としては、

195 以下が好ましく、190 以下がより好ましく、150 以上が好ましい。上記共重合体は、上記範囲の融点を有していることにより、比較的低温で溶融加工することができる。しかも、上記共重合体は、TFE 単位及び HFP 単位を特定の量以上で含み、不安定末端基数が少ないことも特徴とするから、溶融加工温度でフッ化水素等の腐食性ガスの発生が極めて少ないという驚くべき効果を奏する。

30

## 【0044】

上記融点は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて 10 / 分の速度で昇温 (セカンドラン) したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

## 【0045】

上記共重合体は、メルトフローレート (MFR) が 1 ~ 50 g / 10 分であることが好ましく、2 g / 10 分以上であることがより好ましく、45 g / 10 分以下であることがより好ましい。

## 【0046】

上記 MFR は、ASTM D3307 - 01 に準拠し、温度 280 、荷重 5 kg で測定して得られる値である。

40

## 【0047】

上記共重合体は、TFE、HFP 及び所望により上述した単量体 (A) を重合することにより共重合体を得る工程、及び、得られた共重合体をフッ素化処理する工程を含む製造方法により、好適に製造することができる。

## 【0048】

上記重合は、200 以下の融点を有する共重合体を得られるように、モノマーである TFE や HFP、並びに場合によっては共重合可能な単量体 (A) のモル比を調整して行うことができる。

## 【0049】

50

上記重合は、特に調整が必要な条件を除き、公知の方法により行うことができる。重合方法は、懸濁重合であっても、乳化重合であってもよい。

【0050】

上記フッ素化処理は、公知の方法により実施することができる。例えば、重合により得られた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。上記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（例えば $IF_5$ 、 $ClF_3$ ）等が挙げられ、 $F_2$  ガスが好ましい。

【0051】

上記 $F_2$  ガス等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%、好ましくは15~30質量%に希釈して使用することが好ましい。上記不活性ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等が挙げられるが、経済的な面より窒素ガスが好ましい。

【0052】

上記フッ素化処理の条件は、特に限定されず、溶融させた状態の上記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、上記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5~20時間行う。

【0053】

上記共重合体は、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。上記成形材料は、上記共重合体を含むものであり、更に他のポリマーや後述する充填剤等を含むものであってもよいが、上記共重合体を50質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことが更に好ましい。

【0054】

また、上記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、上記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。

【0055】

上記共重合体又は上記成形材料を成形することにより、成形体を製造することができる。上記成形の方法は、圧縮成形、押出成形、トランスファー成形、射出成形、口成形、口トライニング成形等であってよい。

【0056】

上記共重合体又は上記成形材料に、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、脱フッ化水素剤などを混合した後、成形してもよい。充填剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、マイカ、シリカ、タルク、セライト、クレー、酸化チタン、硫酸バリウム等があげられる。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。

【0057】

上記成形は、押出機又は成形機を使用して実施できる。成形温度は、上記共重合体の融点以上、熱分解温度未満であってよいが、好ましくは、上記共重合体の融点から20以上高い温度、かつ、上記共重合体の融点から150以上高い温度以下である。上記成形温度が上述の範囲内にあると、上記共重合体からの腐食性ガスの発生量がより一層少ない。

【0058】

上述したとおり、溶融したフッ素樹脂には、金属を腐食させる性質があるので、成形には耐食性材料で形成されたスクリュヤシリンダを備える押出機又は成形機を使用することが通常である。しかし、上記共重合体又は上記成形材料は、溶融加工温度でフッ化水素等の腐食性ガスを発生させにくいことから、非耐食性材料で形成されたスクリュヤシリンダを備える押出機又は成形機を使用することが可能である。特に、水素原子を含有しないパーフルオロ系フッ素樹脂は溶融成形時に腐食性ガスが発生しやすく、耐食性成形機の使用が一般的であったが、上記共重合体又は上記成形材料は、上記共重合体が水素原子を含有しない場合であっても、非耐食性材料で形成されたスクリュヤシリンダを備える押出機又は成形機を使用することが可能である。

【0059】

すなわち、本発明は、上述の共重合体を成形して成形体を製造する製造方法において、金属（但しニッケルの含有率が30質量%以上である合金を除く）により形成されたスクリュヤ又はシリンダを備える押出機又は成形機を使用することを特徴とする成形体の製造方法でもある。また、上述の成形材料を成形して成形体を製造する製造方法において、金属（但しニッケルの含有率が30質量%以上である合金を除く）により形成されたスクリュヤ又はシリンダを備える押出機又は成形機を使用することを特徴とする成形体の製造方法も有益である。

【0060】

上記金属としては、ニッケルの含有率が30質量%未満の合金であってよく、25質量%以下の合金であってよく、20質量%以下の合金であってよく、15質量%以下の合金であってよい。上記金属は、一般的な熱可塑性樹脂を成形するための押出機又は成形機のスクリュヤ又はシリンダに使用される金属であってよく、例えば、窒化鋼、工具鋼、ステンレス鋼等が挙げられる。パイメタルも使用することができる。上記金属、例えばクロム等、により、スクリュヤ又はシリンダの表面をメッキしてもよい。ニッケルの含有量は、原子吸光法、ICP発光分光法等により特定できる。

【0061】

上記スクリュヤ又はシリンダは、少なくとも一部分が上記金属より形成されていればよいが、少なくとも溶融した上記共重合体が接する部分が上記金属から形成されていることが好ましい。また、経済的に有利であることから、上記スクリュヤ及びシリンダの両方が上記金属により形成されていることも好ましい。更に、上記押出機又は上記成形機において、溶融した上記共重合体（上記成形材料に含まれる上記共重合体を含む）が接する部分のすべてを、金属（但しニッケルの含有率が30質量%以上である合金を除く）で形成してもよい。このような部分を含む部品としては、ダイ、ブレードプレート、スクリーン等が挙げられる。

【0062】

上記成形体の形状としては特に限定されず、例えば、ホース、パイプ、チューブ、シート、シール、ガスケット、パッキン、フィルム、タンク、ローラー、ボトル、容器等であってもよい。

【0063】

上記共重合体、上記成形材料又は上記成形体は、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 사용되는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

10

20

30

40

50

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；

10

## 【0064】

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、ファイ  
 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。

20

## 【0065】

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。

## 【0066】

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  
 サー、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。

## 【0067】

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。

30

## 【実施例】

## 【0068】

つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるもの  
 ではない。

## 【0069】

実施例の各数値は以下の方法により測定した。

## 【0070】

共重合体の単量体組成

核磁気共鳴装置AC300（Bruker-Biospin社製）を用い、測定温度を「  
 共重合体の融点+50」として<sup>19</sup>F-NMR測定を行い求めた。

40

## 【0071】

不安定末端基数

下記共重合体のペレットを用いて、圧縮成形にて、厚さ0.25~0.30mm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、完全にフッ素化処理されて不安定末端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不安定末端基の吸  
 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10<sup>6</sup>個あたりの不

50

安定末端基数  $N$  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 (mm)

【0072】

融点

示差走査熱量計 RDC220 (Seiko Instruments 社製) を用い、ASTM D-4591 に準拠して、昇温速度 10 / 分にて熱測定を行い、一度融点ピークの吸熱終了温度 + 30 になったら、降温速度 - 10 / 分で 50 まで降温させ、再度昇温速度 10 / 分で吸熱終了温度 + 30 まで昇温させ、得られた吸熱曲線のピークから融点を求めた。

【0073】

メルトフローレート (MFR)

MFR は、ASTM D3307-01 に準拠し、メルトインデクサー (東洋精機社製) を用いて、280、5kg 荷重下で内径 2mm、長さ 8mm のノズルから 10 分間あたりに流出するポリマーの質量 (g / 10 分) を MFR とした。

【0074】

実施例及び比較例

フッ化水素 (HF) ガス発生試験

エアの流入ラインおよび流出ラインを設置した昇温可能な密閉式リアクター内に、下記の共重合体 30mg を入れ、エアを 10cc/min の流量でリアクター内に流入させながら、次の昇温速度にて加熱した。結果を表 2 に示す。

昇温速度 : 20 ~ 200      4 / 分  
                   200 ~ 250      2 / 分  
                   250 ~ 320      1 / 分

共重合体から発生する HF ガスを、エア流出ラインの先に設置した FT-IR にて解析し、「共重合体の融点 + 50」の温度における HF の吸収ピーク  $4039\text{ cm}^{-1}$  の吸光度にて、HF ガスの発生有無を判断した。

【0075】

金属腐食試験

ステンレス (SUS316) の金属板 (直径 50mm の円盤状、厚み 2mm) の上に、下記共重合体  $1\text{ cm}^3$  を中央部に置き、更にその上に同材質・同形状のステンレスを置いて、下記共重合体を金属板で挟んだ。共重合体を挟んだ金属板 (2枚) をこの状態のまま、オープンに入れ、390 の一定温度で 42 時間加熱した。その後、オープンから取り出し、冷却を行い、金属板表面の腐食の程度を目視で観察した。腐食程度は次の基準で判定を行った。結果を表 2 に示す。

○ : 腐食が観察されない

△ : 溶融した共重合体の周辺が黒ずんでおり、一部に腐食が観察される

× : 腐食が観察される

【0076】

実施例及び比較例では、下記の共重合体を使用した。

【0077】

合成例 1

攪拌機を備えたステンレス製オートクレーブに、脱イオン水、含フッ素アシルエーテル化合物として  $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2 - \text{O} - (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}) - \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{COONH}_4$  の 50% 水溶液 (脱イオン水量の 80ppm に相当する量)、及び含フッ素アニオン性界面活性剤として  $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$  の 50% 水溶液 (脱イオン水量の 1000ppm に相当する量) を仕込んだ。オートクレーブ内を窒素置換した後、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) を 3.5MPa になるように導入し、95 まで昇温した

10

20

30

40

50

。引き続き、HF P、TFEを圧力が4.0MPaになるまで導入した。引き続き、重合開始剤として過硫酸アンモニウム水溶液を圧入して重合を開始し、重合槽圧力を4.0MPaに保つようにTFE/HFP=91/9(モル比)の混合ガスを供給して重合を行った。その後、室温まで冷却して白色のTFE/HFP共重合体ディスパージョンを得た。得られたディスパージョンを凝析・乾燥することで融点185の共重合体を得ることが出来た。

【0078】

次いで、得られた共重合体の乾燥粉末を二軸押出機を用いて、280にてペレット化を行った。

【0079】

次に、この共重合体のペレットを真空振動式反応装置に入れ、200に昇温し、N<sub>2</sub>ガスで20%に希釈したF<sub>2</sub>ガスを導入し、フッ素化処理を施すことで、共重合体(I)を得た。

【0080】

共重合体(II)~共重合体(VI)は、上記の共重合体(I)の合成例と同様の手法により、得ることが出来た。

【0081】

<実施例>

共重合体(I)：テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(モル比；85/15、融点；185、不安定末端基数；40、MFR=8g/10分)

共重合体(II)：テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(モル比；85/15、融点；185、不安定末端基数；12、MFR=8g/10分)

共重合体(III)：テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(モル比；82/18、融点；176、不安定末端基数；16、MFR=10g/10分)

共重合体(IV)：テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン/パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体(モル比；85.5/13.5/1.0、融点；188、不安定末端基数；18、MFR=8g/10分)

【0082】

<比較例>

共重合体(V)：テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(モル比；89/11、融点；243、不安定末端基数；481、MFR=7g/10分)

共重合体(VI)：テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(モル比；85/15、融点；185、不安定末端基数；502、MFR=8g/10分)

【0083】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
共重合体	I	II	III	IV	V	VI
融点(°C)	185	185	176	188	243	185
不安定末端基数(個)	40	12	16	18	481	502
MFR(g/10min)	8	8	10	8	7	8
HFガス発生試験	なし	なし	なし	なし	あり	あり
金属腐食試験	○	○	○	○	×	△

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 中野 泰宏

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4F207 AA16A AJ02 AJ15 KA01 KA17 KL02

4J100 AC24R AC25R AC26P AC27Q AC31R AC41R AE39R CA04 CA05 CA27

DA24 DA42 FA03 FA08 FA20 JA28 JA43 JA57