

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4424246号
(P4424246)

(45) 発行日 平成22年3月3日(2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日(2009.12.18)

(51) Int.Cl. F 1
CO8F 214/18 (2006.01) CO8F 214/18
B32B 27/30 (2006.01) B32B 27/30 D

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2005-121575 (P2005-121575)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社
(22) 出願日	平成17年4月19日(2005.4.19)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(65) 公開番号	特開2006-152234 (P2006-152234A)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
(43) 公開日	平成18年6月15日(2006.6.15)		
審査請求日	平成20年2月12日(2008.2.12)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2004-314179 (P2004-314179)	(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
(32) 優先日	平成16年10月28日(2004.10.28)	(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	船木 篤 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内神

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体及びその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレン及び/又はクロロトリフルオロエチレンに基づく繰り返し単位(a)、ジカルボン酸無水物基を有しかつ環内に重合性不飽和基を有する環状炭化水素モノマーに基づく繰り返し単位(b)及びその他のモノマー(ただし、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及び前記環状炭化水素モノマーを除く。)に基づく繰り返し単位(c)を含有し、繰り返し単位(a)、繰り返し単位(b)及び繰り返し単位(c)の合計モル量に対して、繰り返し単位(a)が50~99.89モル%であり、繰り返し単位(b)が0.01~5モル%であり、繰り返し単位(c)が0.1~49.99モル%であり、容量流速が0.1~1000mm³/秒であることを特徴とする含フッ素共重合体。

10

【請求項2】

前記環状炭化水素モノマーが、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物である請求項1に記載の含フッ素共重合体。

【請求項3】

前記その他のモノマーが、ヘキサフルオロプロピレン又はCF₂=CFOR^{f1}(ここで、R^{f1}は炭素数1~10で炭素原子間に酸素原子を含んでもよいペルフルオロアルキル基。)である請求項1又は2に記載の含フッ素共重合体。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の含フッ素共重合体の層と該フッ素共重合体以外の熱可

20

塑性樹脂とが直接積層されてなる積層体。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の含フッ素共重合体で基材の表面が被覆されてなる被覆物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素共重合体及びその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体、エチレン/テトラフルオロエチレン系共重合体等のフッ素系重合体は、半導体産業や自動車産業等の種々の分野で使用されている。

10

【0003】

フッ素系重合体は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、ガスバリア性等に優れるものの、他材料との接着性が充分でない。例えば、合成樹脂、金属、金属酸化物、ガラス、セラミックス等と接着させるために、フッ素系重合体の表面をコロナ放電処理やナトリウムエッチング処理等を行なった上に、接着剤を塗布して接着させる方法等が用いられる。このような接着方法は、工程が煩雑で、生産性が低く、より簡易な方法で他材料と接着するフッ素系重合体の開発が要請されている。

【0004】

20

金属基材の表面にフッ素系重合体の被膜を形成する方法としては、あらかじめサンドブラスト等で表面に凹凸形状を形成し、プライマーを塗布し、その上にフッ素系重合体の粒子を付着させ、ついでフッ素系重合体の融点以上の温度で熔融する方法等が挙げられる。この場合にも、コスト低減、生産性の向上の観点から、プライマーが不要で、金属等との接着性に優れるフッ素系重合体の開発が要請されている。

【0005】

近年、自動車用燃料タンク、燃料ホース等の材料として、フッ素系重合体とポリアミドとの積層体が検討されている。本用途においてはフッ素系重合体の層とポリアミドの層とが強固に接着する必要がある。接着方法としては、薬液処理、コロナ放電処理、プラズマ放電処理等の方法により表面処理して、表面に種々の接着性の官能基を導入したフッ素系重合体のチューブに、必要に応じて接着剤を塗布した後、フッ素系重合体チューブの外側にポリアミドを押し出し成形し積層する方法等が用いられる。しかし、この接着方法は、工程が煩雑で、生産性が低い。そこで、フッ素系重合体の層の表面処理を必要とせず、かつ共押し出し成形法等の簡便な方法により積層体を成形できる、フッ素系重合体の開発が要請されている。

30

【0006】

そのようなフッ素系重合体として、特許文献 1 には、無水マレイン酸に基づく繰り返し単位を含有する含フッ素共重合体が開示されている。該含フッ素共重合体は、他材料との接着性には優れるが、無水マレイン酸とフッ素モノマーとの共重合性が充分でないので、該含フッ素共重合体の製造には、特殊な重合方法を用いる必要があった。そして、該重合方法では、種々の用途に適する含フッ素共重合体が必ずしも得られなかった。

40

【0007】

特許文献 2 の実施例には、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位/イソブチレンに基づく繰り返し単位/安息香酸ビニルに基づく繰り返し単位/イタコン酸に基づく繰り返し単位を含有する含フッ素共重合体が記載されている。該含フッ素共重合体は、金属との接着性に優れるものの、軟化温度が 100 と低く、耐熱性が不十分であった。

【0008】

特許文献 3 には、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位/エチレンに基づく繰り返し単位/イタコン酸に基づく繰り返し単位を含有するエチレン/テトラフルオロエチレン系共重合体が記載されている。しかし、このエチレン/テトラフルオロエチレン系共

50

重合体は、耐熱性及び耐ストレスクラック性等の機械的強度が充分でなかった。

【0009】

特許文献4には、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位/含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位/無水イタコン酸に基づく繰り返し単位を含有する共重合体が記載されている。しかし、これらのモノマーの組み合わせでは、共重合性が充分でない場合があった。

【0010】

【特許文献1】特開平11-193312号公報

【特許文献2】英国特許第1087999号明細書

【特許文献3】米国特許第3445434号明細書

【特許文献4】特開2004-277689号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、上記のような背景のもとに開発が要請されている、耐熱性、耐薬品性、耐候性、燃料バリア性に優れ、かつ熱可塑性樹脂や基材との接着性に優れる含フッ素共重合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、テトラフルオロエチレン及び/又はクロロトリフルオロエチレンに基づく繰り返し単位(a)、ジカルボン酸無水物基を有しかつ環内に重合性不飽和基を有する環状炭化水素モノマーに基づく繰り返し単位(b)及びその他のモノマー(ただし、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及び前記環状炭化水素モノマーを除く。)に基づく繰り返し単位(c)を含有し、繰り返し単位(a)、繰り返し単位(b)及び繰り返し単位(c)の合計モル量に対して、繰り返し単位(a)が50~99.89モル%であり、繰り返し単位(b)が0.01~5モル%であり、繰り返し単位(c)が0.1~49.99モル%であり、容量流速が0.1~1000mm³/秒であることを特徴とする含フッ素共重合体を提供する。

【0013】

また、本発明は、該含フッ素共重合体の層と該フッ素共重合体以外の熱可塑性樹脂の層とが直接積層されてなる積層体、及び、該含フッ素共重合体で基材の表面が被覆されてなる被覆物品、を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明の含フッ素共重合体は、樹脂、金属、金属酸化物、ガラス、セラミックス等との接着性に優れ、耐熱性、耐薬品性、耐候性、燃料バリア性に優れる。

【0015】

また、本発明の含フッ素共重合体は、含フッ素重合体以外の熱可塑性樹脂との共押し出し成形性に優れる。得られた含フッ素共重合体と該熱可塑性樹脂とが直接積層された積層体は、層間接着性に優れる。

【0016】

本発明の含フッ素共重合体は、金属、ガラス、セラミックス、樹脂等の基材との接着性に優れ、プライマーを使用することなく、表面に含フッ素共重合体の被膜を有する被覆物品を与えることができる。該被覆物品は、耐熱性、耐薬品性、耐食性、耐油性、耐候性、耐摩耗性、潤滑性等に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン(以下、TFEという。)及び/又はクロロトリフルオロエチレン(以下、CTFEという。)に基づく繰り返し単位(a)、ジカルボン酸無水物基を有しかつ環内に重合性不飽和基を有する環状炭化水素モノ

10

20

30

40

50

マーに基づく繰り返し単位 (b) 及びその他のモノマー (ただし、TFE、CTFE 及び前記環状炭化水素モノマーを除く。) に基づく繰り返し単位 (c) を含有する。

【0018】

本発明の含フッ素共重合体において、繰り返し単位 (a)、繰り返し単位 (b) 及び繰り返し単位 (c) の合計モル量に対して、繰り返し単位 (a) が 50 ~ 99.89 モル% であり、繰り返し単位 (b) が 0.01 ~ 5 モル% であり、繰り返し単位 (c) が 0.1 ~ 49.99 モル% である。好ましくは繰り返し単位 (a) が 50 ~ 99.47 モル%、繰り返し単位 (b) が 0.03 ~ 3 モル% であり、繰り返し単位 (c) が 0.5 ~ 49.97 モル%、より好ましくは繰り返し単位 (a) が 50 ~ 98.95 モル%、繰り返し単位 (b) が 0.05 ~ 2 モル% であり、繰り返し単位 (c) が 1 ~ 49.95 モル% である。繰り返し単位 (a)、繰り返し単位 (b) 及び繰り返し単位 (c) のモル% がこの範囲にあると、含フッ素共重合体は、耐熱性、耐薬品性に優れる。さらに、繰り返し単位 (b) のモル% がこの範囲にあると、含フッ素共重合体は、該フッ素共重合体以外の熱可塑性樹脂や基材との接着性に優れる。繰り返し単位 (c) のモル% がこの範囲にあると、含フッ素共重合体は、成形性に優れ、耐ストレスクラック性等の機械物性に優れる。

10

【0019】

本発明において「ジカルボン酸無水物基を有しかつ環内に重合性不飽和基を有する環状炭化水素モノマー」(以下、単に環状炭化水素モノマーと略称する) は、1つ以上の5員環又は6員環からなる環状炭化水素であって、しかもジカルボン酸無水物基と環内重合性不飽和基を有する重合性化合物をいう。環状炭化水素としては1つ以上の有橋多環炭化水素を有する環状炭化水素が好ましい。すなわち、有橋多環炭化水素からなる環状炭化水素、有橋多環炭化水素の2以上が縮合した環状炭化水素、又は有橋多環炭化水素と他の環状炭化水素が縮合した環状炭化水素であることが好ましい。また、この環状炭化水素モノマーは環内重合性不飽和基、すなわち炭化水素環を構成する炭素原子間に存在する重合性不飽和基、を1つ以上有する。この環状炭化水素モノマーはさらにジカルボン酸無水物基 (-CO-O-CO-) を有し、ジカルボン酸無水物基は炭化水素環を構成する2つの炭素原子に結合していてもよく、環外の2つの炭素原子に結合していてもよい。好ましくは、ジカルボン酸無水物基は上記環状炭化水素の環を構成する炭素原子であってかつ隣接する2つの炭素原子に結合する。さらに、環状炭化水素の環を構成する炭素原子には、水素原子の代わりに、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、その他の置換基が結合していてもよい。

20

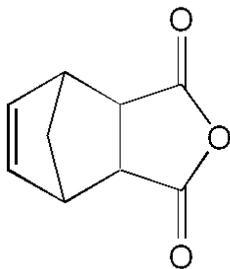
30

【0020】

その具体例としては、式(1)~(8)で表されるものである。ここで、式(2)、(5)~(8)におけるRは、炭素原子数1~6の低級アルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子から選択されるハロゲン原子、前記低級アルキル基中の水素原子がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキル基を示す。

【0021】

【化1】

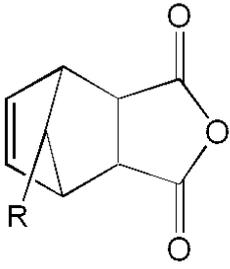


式(1)

40

【0022】

【化2】

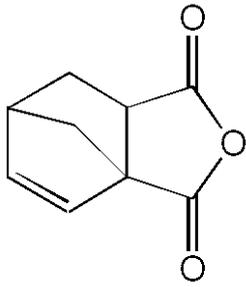


式(2)

【0023】

10

【化3】

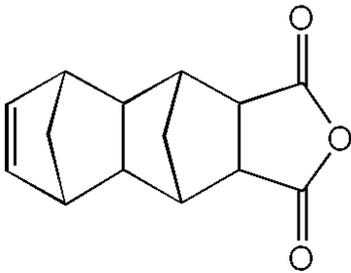


式(3)

20

【0024】

【化4】

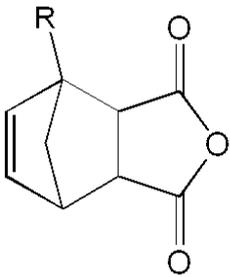


式(4)

30

【0025】

【化5】

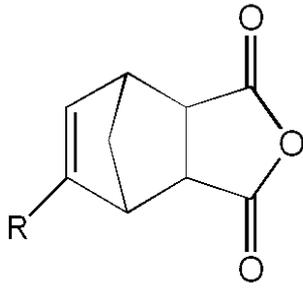


式(5)

40

【0026】

【化6】

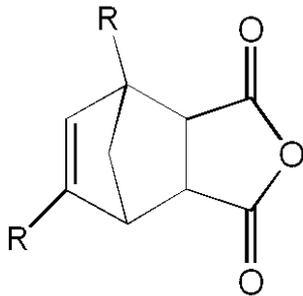


式(6)

10

【0027】

【化7】

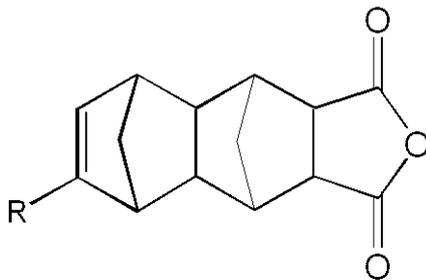


式(7)

20

【0028】

【化8】



式(8)

30

【0029】

上記環状炭化水素モノマーとしては、好ましくは、式(1)で表される、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(以下、NAHという。)、及び式(2)及び式(5)~(8)において、置換基Rがメチル基である環状炭化水素モノマーである。最も好ましくはNAHである。

上記式(1)~(8)の環状炭化水素モノマーはそれ自身公知化合物であり、例えば、シクロペンタジエンと無水マレイン酸を無触媒で加熱する方法、特開平6-73043号公報に記載の方法等により容易に製造できる。また、市販の環状炭化水素モノマーを使用

40

【0030】

本発明の含フッ素共重合体の製造時に、前記環状炭化水素モノマーを用いると特開平11-193312号に記載の無水マレイン酸を用いた場合に必要となる特殊な重合方法を用いることなく、繰返し単位(b)を含有する含フッ素共重合体を容易に製造できる。

【0031】

その他のモノマーとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン(以下、VdFという。)、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン(以下、HFpという。)、 $CF_2 = CFOR^{f1}$ (ここで、 R^{f1} は炭素数1~10で炭素原子間に酸素原子を含んでもよいペルフルオロアルキル基。)、 $CF_2 = CFOR^{f2}SO_2X^1$ (R^{f2} は炭素数1

50

～10で炭素原子間に酸素原子を含んでもよいペルフルオロアルキレン基、 X^1 はハロゲン原子又は水酸基。)、 $CF_2 = CFOR^{f2}CO_2X^2$ (ここで、 R^{f2} は前記と同じ、 X^2 は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基。)、 $CF_2 = CF(CF_2)_pOCF_2$ (ここで、 p は1又は2。)、 $CH_2 = CX^3(CF_2)_qX^4$ (ここで、 X^3 及び X^4 は、互いに独立に水素原子又はフッ素原子、 q は2～10の整数。)、ペルフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、エチレン、プロピレン、イソブテン等の炭素数2～4のオレフィン、酢酸ビニル等のビニルエステル、エ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ビニルエーテル等が挙げられる。その他のモノマーは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用しれもよい。

$CF_2 = CFOR^{f1}$ としては、 $CF_2 = CFOCF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_8F$ 等が挙げられる。好ましくは、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_3$ である。

10

$CH_2 = CX^3(CF_2)_qX^4$ としては、 $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_3F$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_4F$ 、 $CH_2 = CF(CF_2)_3H$ 、 $CH_2 = CF(CF_2)_4H$ 等が挙げられる。好ましくは、 $CH_2 = CH(CF_2)_4F$ 又は $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ である。

【0032】

その他のモノマーとしては、好ましくは、VdF、HFP、 $CF_2 = CFOR^{f1}$ 、 $CH_2 = CX^3(CF_2)_qX^4$ 、エチレン、プロピレン及び酢酸ビニルからなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくは、HFP、 $CF_2 = CFOR^{f1}$ 、エチレン及び $CH_2 = CX^3(CF_2)_qX^4$ からなる群から選ばれる1種以上である。最も好ましくは、HFP又は $CF_2 = CFOR^{f1}$ である。

20

【0033】

本発明の含フッ素共重合体の好ましい具体例としては、TFE/ $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_3$ /NAH共重合体、TFE/HFP/NAH共重合体、TFE/ $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_3$ /HFP/NAH共重合体、TFE/VdF/NAH共重合体、TFE/ $CH_2 = CH(CF_2)_4F$ /NAH/エチレン共重合体、TFE/ $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ /NAH/エチレン共重合体、CTFE/ $CH_2 = CH(CF_2)_4F$ /NAH/エチレン共重合体、CTFE/ $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ /NAH/エチレン共重合体、CTFE/ $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ /NAH/エチレン共重合体等が挙げられる。

30

【0034】

本発明の含フッ素共重合体の融点は、150～320が好ましく、200～310がより好ましい。この範囲にあると熱可塑性樹脂との溶融共押し出し成形性に優れる。融点は、繰り返し単位(a)、繰り返し単位(b)及び繰り返し単位(c)の含有割合を前記範囲内で適宜選定して調節することが好ましい。

【0035】

本発明の含フッ素共重合体の高分子末端基として、エステル基、カーボネート基、水酸基、カルボキシル基、カルボニルフルオリド基、酸無水物残基等の接着性官能基を有すると、熱可塑性樹脂や基材との接着性に優れるので好ましい。該接着性官能基を有する高分子末端基は、含フッ素共重合体の製造時に、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を適宜選定することにより導入することが好ましい。

40

【0036】

本発明の含フッ素共重合体の容量流速(以下、Q値という。)は、0.1～1000 m^3 /秒である。Q値は、含フッ素共重合体の溶融流動性を表す指標であり、分子量の目安となる。Q値が大きいと分子量が低く、小さいと分子量が高いことを示す。本発明におけるQ値は、島津製作所製フローテスタを用いて、含フッ素共重合体の融点より50高い温度において、荷重7kg下に直径2.1mm、長さ8mmのオリフィス中に押し出すときの含フッ素共重合体の押し出し速度である。Q値が小さすぎると押し出し成形が困難となり、大きすぎると含フッ素共重合体の機械的強度が低下する。本発明の含フッ素共重合体の

50

Q値は5～500 mm³/秒が好ましく、10～200 mm³/秒がより好ましい。

【0037】

本発明の含フッ素共重合体の製造方法は特に制限はなく、ラジカル重合開始剤を用いるラジカル重合法が用いられる。重合方法としては、塊状重合、フッ化炭化水素、塩化炭化水素、フッ化塩化炭化水素、アルコール、炭化水素等の有機溶媒を使用する溶液重合、水性媒体及び必要に応じて適当な有機溶剤を使用する懸濁重合、水性媒体及び乳化剤を使用する乳化重合が挙げられ、特に溶液重合が好ましい。

【0038】

ラジカル重合開始剤としては、半減期が10時間である温度が0～100であるラジカル重合開始剤が好ましい。より好ましくは20～90である。その具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の非フッ素系ジアシルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカ-ボネート、ジ-n-プロピルペルオキシジカ-ボネート等のペルオキシジカ-ボネート、tert-ブチルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペルオキシアセテート等のペルオキシエステル、(Z(CF₂)_rCOO)₂(ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、rは1～10の整数である。)で表される化合物等の含フッ素ジアシルペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物等が挙げられる。

【0039】

本発明において、含フッ素共重合体のQ値を制御するために、連鎖移動剤を使用することも好ましい。連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロハイドロカーボン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のハイドロカーボンが挙げられる。含フッ素共重合体の高分子末端に接着性官能基を導入するための連鎖移動剤としては、酢酸、無水酢酸、酢酸メチル、エチレングリコール、プロピレングリコール等が挙げられる。

【0040】

本発明において重合条件は特に限定されず、重合温度は0～100が好ましく、20～90がより好ましい。重合圧力は0.1～10 MPaが好ましく、0.5～3 MPaがより好ましい。重合時間は1～30時間が好ましい。

【0041】

重合中の環状炭化水素モノマーの濃度は、全モノマーに対して0.01～5モル%が好ましく、0.1～3モル%がより好ましく、0.1～1モル%が最も好ましい。環状炭化水素モノマーの濃度が高すぎると、重合速度が低下する傾向となる。前記範囲にあると製造時の重合速度が低下せず、かつ、含フッ素共重合体は接着性に優れる。重合中、環状炭化水素モノマーが重合で消費されるに従って、消費された量を連続的又は断続的に重合槽内に供給し、環状炭化水素モノマーの濃度をこの範囲に維持することが好ましい。

【0042】

本発明の積層体は、含フッ素共重合体の層と該フッ素共重合体以外の熱可塑性樹脂の層とが直接積層されてなる。含フッ素共重合体と該熱可塑性樹脂との積層は、熔融成形法を用いることが好ましく、共押し出し成形法が生産性に優れるのでより好ましい。共押し出し成形法は、フィルム、チューブ等の形状の2層以上の積層体を得る方法である。2機以上の押し出し機の吐出口から出てくる熔融物は、熔融状態で接触しつつダイを通り積層体に成形される。共押し出し成形のために、含フッ素共重合体と該熱可塑性樹脂とは、互いに近い成形温度を有することが好ましい。押し出し温度は、含フッ素共重合体及び該熱可塑性樹脂の融点及び分解温度等の観点より決定される。スクリー温度は100～400が好ましく、ダイ温度は150～400が好ましい。スクリー回転数は特に限定されないが10～200回転/分が好ましい。含フッ素共重合体の押し出し機内の滞留時間は1～20分が好ましい。

【0043】

本発明の含フッ素共重合体との共押出し成形法に用いられる、含フッ素共重合体以外の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド46、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミドMXD6（半芳香族系ポリアミド）等のポリアミド類、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリ酢酸ビニル、ポリ（エチレン/酢酸ビニル）、ポリビニルアルコール、ポリ（エチレン/ビニルアルコール）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリアリレート等が挙げられる。

10

【0044】

本発明の被覆物品は、含フッ素共重合体で基材の表面が被覆されてなる。基材としては、前記含フッ素重合体以外の熱可塑性樹脂等の有機材料、鉄、ステンレス鋼、銅、黄銅、アルミニウム、ニッケル、マグネシウム合金、チタン等の金属材料、ガラス、セラミックス等の無機材料が挙げられる。

該基材を被覆する方法としては、静電粉体成形法、回転成形法、溶射成形法、流動浸漬法、ディスパージョン法、溶媒キャスト法等が採用できる。

【0045】

静電粉体成形法では、含フッ素共重合体の粉末に負の高電圧を印加して帯電させ、基材表面に付着させ、ついで付着した含フッ素共重合体をその融点以上分解点以下の温度で5分～1時間、加熱して溶融させ、基材表面に一定の厚さの含フッ素共重合体の被膜を形成させることが好ましい。

20

回転成形法では、缶状や筒状の基材の内部に含フッ素共重合体の粉末を挿入し、基材を回転させながら含フッ素共重合体の融点以上分解点以下の温度に5分～1時間、基材を加熱して含フッ素共重合体を溶融させ、基材の内面に均一な厚さの含フッ素共重合体の被膜を形成させることが好ましい。

【0046】

溶射成形法では、予熱した基材に粉末溶射器を用い、半融解状態の含フッ素共重合体を吹き付けることによって、基材表面に含フッ素共重合体の被膜を形成させることが好ましい。

30

流動浸漬法では、含フッ素共重合体の粉末を、底が通気性の多孔板である容器に入れ、多孔板より気体を送ることにより粉末を流動化させ、この流動層中に含フッ素共重合体の融点以上分解点以下に加熱した基材を1分以上1時間以下浸漬することにより、基材表面に均一な含フッ素共重合体の被膜を形成させることが好ましい。

【0047】

ディスパージョン法では、含フッ素共重合体の微粉末を水又は溶剤に浮遊、又は液に懸濁させて、これを基材に噴射して、水又は溶剤を蒸発させて均一な粉末の堆積層を形成させる。ついで、含フッ素共重合体の融点以上分解点以下に1分～1時間加熱し溶融させ、基材表面に含フッ素共重合体の被膜を形成させることが好ましい。

40

【0048】

含フッ素共重合体を溶媒に溶解できる場合には、キャストイング、浸漬等により基材の表面に塗布して、含フッ素共重合体の被膜を形成することも好ましい。

前記基材の表面は、接着性を向上するために前処理されることも好ましい。前処理方法としては、サンドブラスト処理、リン酸塩処理、塩酸処理、硫酸処理等が挙げられる。

【実施例】

【0049】

以下に実施例（例1～3）及び比較例（例4～5）を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、接着強度、燃料透過係数及びNAHの含有量は下記の方法によって測定した。

50

【 0 0 5 0 】

[接着強度 (単位 : N / cm)]

100 μm の厚さの含フッ素共重合体のフィルムと、100 μm の厚さのポリアミドフィルム、銅箔、アルミ箔又はポリイミドフィルムとを重ね合せ、ヒートシーラー (富士インパルス社製) を用いて、加熱レベル 9 (到達温度 280) の設定で溶融接着させた。得られた積層フィルムを縦 10 cm 横 1 cm の短冊状に切断し、試験片を作成した。引張試験機を用いて該試験片の剥離強度を測定し、接着強度とした。

【 0 0 5 1 】

[燃料透過係数 (単位 : $g \cdot mm / m^2 \cdot 24 h$)]

JIS Z 0208 に規定されているカップ法に準拠して含フッ素共重合体の燃料透過係数を測定した。燃料の E10 (イソオクタン : トルエン : エタノール = 50 : 50 : 10 体積比) の 9.5 ~ 10 g を透過面積 28.26 cm^2 のカップに入れた。熱プレス成形して得た厚さ 100 μm の含フッ素共重合体のフィルムでカップ上部を覆い、60 で 10 日間保持した後の質量減少量から燃料透過係数を求めた。燃料透過係数が低いほど燃料バリア性に優れることを示す。

10

【 0 0 5 2 】

[NAH に基づく繰り返し単位の含有量 (単位 : モル%)]

100 μm の含フッ素共重合体のフィルムを用いて、赤外吸収スペクトルを測定した。赤外吸収スペクトルにおける NAH の吸収ピークは 1778 cm^{-1} に現れるのでそのピークの吸光度を測定した。NAH のモル吸光係数 13401 $\cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ を用いて NAH に基づく繰り返し単位の含有量を算出した。

20

【 0 0 5 3 】

[$CF_2 = CFO(CF_2)_3F$ に基づく繰り返し単位の含有量 (単位 : モル%)]

旭硝子研究報告 40 (1)、75 (1990) に記載の方法に準じて、溶融 NMR 分析して算出した。

【 0 0 5 4 】

[例 1]

内容積が 1.2 L の攪拌機付き重合槽を脱気し、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン (旭硝子社製 AK225cb、以下、AK225cb という) の 1131 g、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3F$ の 120.1 g を仕込んだ。ついで重合槽内を 50 に昇温し、TFE の 73 g を仕込んで圧力を 0.43 MPa/G まで昇圧した。重合開始剤溶液として (ペルフルオロブチリル) ペルオキシドの 0.1 質量% AK225cb 溶液の 1 cm^3 を仕込み、重合を開始させ、以後 10 分毎に該重合開始剤溶液の 1 cm^3 を仕込んだ。また、重合中圧力が 0.43 MPa/G を保持するように TFE を連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込む TFE のモル数に対して 0.1 モル% に相当する量の NAH の 0.3 質量% AK225cb 溶液を連続的に仕込んだ。重合開始 5 時間後、TFE の 50 g を仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに常圧までページした。

30

【 0 0 5 5 】

得られた含フッ素共重合体 1 のスラリをガラスフィルターで濾過して溶媒を分離した後 150 で 15 時間乾燥することにより、含フッ素共重合体 1 の 45 g を得た。

40

溶融 NMR 分析及び赤外吸収スペクトル分析の結果から、含フッ素共重合体 1 の共重合組成は、TFE に基づく繰り返し単位 / $CF_2 = CFO(CF_2)_3F$ に基づく繰り返し単位 / NAH に基づく繰り返し単位 = 93.4 / 6.5 / 0.1 (モル%) であった。融点は 270、Q 値は 0.45 $mm^3 / 秒$ であった。

ポリアミド 12 (宇部興産社製、3030JLX2) のフィルムとの接着強度は 13.5 N / cm であり、銅箔との接着強度は 11.5 N / cm であり、アルミ箔との接着強度は 10.5 N / cm であり、いずれも接着性に優れることがわかった。燃料透過係数は 0.65 $g \cdot mm / m^2 \cdot 24 h$ であった。

【 0 0 5 6 】

50

[例 2]

実施例 1 で用いた重合槽を脱気し、AK225cb の 500 g、HF P の 600 g、TF E の 50 g を仕込み、重合槽内を 50 に昇温した。圧力は 0.98 MP a / G となった。重合開始剤溶液としてジ (ペルフルオロブチリル) ペルオキシドの 0.25 質量 % AK225cb 溶液の 1 cm³ を仕込み、重合を開始させ、以後 10 分毎に該重合開始剤溶液の 1 cm³ を仕込んだ。また、重合中圧力を 0.98 MP a / G を保持するように TF E を連続的に仕込んだ。また、連続的に仕込んだ TF E の 0.1 モル % に相当する量の NA H の 0.3 質量 % AK225cb 溶液を連続的に仕込んだ。重合開始 4 時間 20 分後に TF E の 50 g を仕込んだ時点で、重合槽内を室温冷却するとともに、未反応モノマーをパージした。

10

【 0057 】

得られた含フッ素共重合体 2 のスラリをガラスフィルターで濾過して溶媒を分離した後 150 で 15 時間乾燥することにより、含フッ素共重合体 2 の 55 g を得た。

溶融 NMR 分析及び赤外吸収スペクトル分析の結果から、含フッ素共重合体 2 の共重合組成は、TF E に基づく繰り返し単位 / HF P に基づく繰り返し単位 / NA H に基づく繰り返し単位 = 92.6 / 7.3 / 0.1 (モル %) であった。融点は 270、Q 値は 2.1 mm³ / 秒であった。

ポリアミド 12 (3030 J L X 2) のフィルムとの接着強度は 7.9 N / cm であり、銅箔との接着強度は 6.5 N / cm であり、アルミ箔との接着強度は 8.4 N / cm であり、ポリイミド (宇部興産社製、UPILEX) との接着強度は 6.8 N / cm であり、いずれも接着性に優れることがわかった。燃料透過係数は 0.48 g · mm / m² · 24 h であった。

20

【 0058 】

[例 3]

実施例 1 で用いた重合槽を脱気し、AK225cb の 500 g、HF P の 600 g、CF₂ = CFO (CF₂)₃F の 25 g、TF E の 50 g を仕込み、重合槽内を 50 に昇温した。圧力は 0.96 MP a / G となった。重合開始剤溶液としてジ (ペルフルオロブチリル) ペルオキシドの 0.25 質量 % AK225cb 溶液の 1 cm³ を仕込み、重合を開始させ、以後 10 分毎に該重合開始剤溶液の 1 cm³ を仕込んだ。重合中圧力を 0.96 MP a / G を保持するように TF E を連続的に仕込んだ。また、連続的に仕込んだ TF E の 0.1 モル % に相当する量の NA H の 0.3 質量 % AK225cb 溶液を連続的に仕込んだ。重合開始 4 時間 40 分後に TF E の 50 g を仕込んだ時点で、重合槽内を室温まで冷却するとともに、未反応モノマーをパージした。

30

【 0059 】

得られた含フッ素共重合体 3 のスラリをガラスフィルターで濾過して溶媒を分離した後 150 で 15 時間乾燥することにより、含フッ素共重合体 3 の 55 g を得た。

溶融 NMR 分析及び赤外吸収スペクトル分析の結果から、含フッ素共重合体 3 の共重合組成は、TF E に基づく繰り返し単位 / ヘキサフルオロプロペンにに基づく繰り返し単位 / CF₂ = CFO (CF₂)₃F に基づく繰り返し単位 / NA H に基づく繰り返し単位 = 91.4 / 7.0 / 1.5 / 0.1 (モル %) であった。融点は 257、Q 値は 3.2 mm³ / 秒であった。

40

【 0060 】

ポリアミド 12 (3030 J L X 2) のフィルムとの接着強度は 15.2 N / cm であり、銅箔との接着強度は 13.2 N / cm であり、アルミ箔との接着強度は 11.2 N / cm であり、ポリイミド (宇部興産社製、UPILEX) との接着強度は 9.4 N / cm であり、いずれも接着性に優れることがわかった。燃料透過係数は 0.33 g · mm / m² · 24 h であった。

【 0061 】

[例 4 (比較例)]

NA H を仕込まない以外は例 1 と同等の方法で含フッ素共重合体 4 を得た。溶融 NMR

50

分析の結果から、含フッ素共重合体 4 の共重合組成は、TFE に基づく繰り返し単位 / $CF_2 = CFO(CF_2)_3F$ に基づく繰り返し単位 = $95.5 / 4.5$ (モル%) であった。融点は 285 、 Q 値は $0.25 \text{ mm}^3 / \text{秒}$ であった。含フッ素共重合体 4 のフィルムは、ポリアミド 12 のフィルム、銅箔、アルミ箔のいずれとも全く接着しなかった。燃料透過係数は $0.40 \text{ g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であった。

【0062】

[例 5 (比較例)]

NAH のかわりに無水イタコン酸を使用する以外は実施例 1 と同様の方法で重合し、含フッ素共重合体 5 の 40 g を得た。溶融 NMR 分析及び赤外吸収スペクトル分析の結果から、含フッ素共重合体 5 の共重合組成は、TFE に基づく繰り返し単位 / $CF_2 = CFO(CF_2)_3F$ に基づく繰り返し単位 / 無水イタコン酸に基づく繰り返し単位 = $93.7 / 6.2 / 0.1$ (モル%) であった。融点は 275 、 Q 値は $1.58 \text{ mm}^3 / \text{秒}$ であった。含フッ素共重合体 5 を 340 にてプレス成形したシートは不均一で透明部分と不透明部分が存在していた。

【0063】

[例 6]

実施例 1 で用いた重合槽を脱気し、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサンの 889 g 、AK225cb の 328.8 g 、 $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ の 7.3 g 、TFE の 165 g 、エチレンの 4.4 g を仕込んだ。ついで重合槽内を 66 に昇温した。重合槽内の圧力は $1.448 \text{ MPa} / \text{G}$ であった。重合開始剤溶液として tert-ブチルペルオキシピバレート の 2 質量% 225cb 溶液の 9.6 cm^3 を仕込み、重合を開始させた。重合中圧力が $1.448 \text{ MPa} / \text{G}$ を保持するように TFE とエチレンの $60 / 40$ (モル比) の混合ガスを連続的に仕込んだ。また重合中に仕込む TFE とエチレンの混合ガスの合計モル数に対して 3.3 モル% に相当する量の $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ 、及び 0.5 モル% に相当する NAH の 0.8 質量% AK225cb 溶液を連続的に仕込んだ。重合開始 3.4 時間後、TFE とエチレンの混合ガスを 100 g 仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに常圧までパーズした。

【0064】

得られた含フッ素共重合体 6 のスラリをガラスフィルターで濾過して溶媒を分離した後 150 で 15 時間乾燥することにより、含フッ素共重合体 6 の 105 g を得た。

溶融 NMR 分析及びフッ素含有量分析の結果から、含フッ素共重合体 6 の共重合組成は、TFE に基づく繰り返し単位 / エチレンに基づく繰り返し単位 / $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ に基づく繰り返し単位 / NAH に基づく繰り返し単位 = $58.0 / 38.6 / 3.1 / 0.3$ (モル%) であった。融点は 237 、 297 における Q 値は $45 \text{ mm}^3 / \text{秒}$ であった。

ポリアミド 12 (宇部興産社製、3030JLX2) のフィルムとの接着強度は $12.0 \text{ N} / \text{cm}$ であり、銅箔との接着強度は $9.5 \text{ N} / \text{cm}$ であり、アルミ箔との接着強度は $8.7 \text{ N} / \text{cm}$ であり、ポリイミド (宇部興産社製、UPILEX) との接着強度は $7.5 \text{ N} / \text{cm}$ であり、いずれも接着性に優れることがわかった。

【0065】

[例 7]

実施例 1 で用いた重合槽を脱気し、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサンの 602 g 、AK225cb の 201 g 、HFP の 377 g 、 $CH_2 = CH(CF_2)_4F$ の 3.2 g 、TFE の 105 g 、エチレンの 3.3 g を仕込んだ。ついで重合槽内を 66 に昇温した。重合槽内の圧力は $1.475 \text{ MPa} / \text{G}$ であった。重合開始剤溶液として tert-ブチルペルオキシピバレート の 5 質量% 225cb 溶液の 5.8 cm^3 を仕込み、重合を開始させた。重合中圧力が $1.475 \text{ MPa} / \text{G}$ を保持するように TFE とエチレンの $54 / 46$ (モル比) の混合ガスを連続的に仕込んだ。また重合中に仕込む TFE とエチレンの混合ガスの合計モル数に対して 1.0 モル% に相当する量の $CH_2 = CH(CF_2)_4F$ 、及び 0.2 モル% に相当する NAH の 0.9 質量% AK225cb 溶液を連続的に

10

20

30

40

50

仕込んだ。重合開始 5 . 2 時間後、T F E とエチレンの混合ガスを 7 0 g 仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温するとともに常圧までパージした。

【 0 0 6 6 】

得られた含フッ素共重合体 7 のスラリをガラスフィルターで濾過して溶媒を分離した後 1 2 0 で 1 5 時間乾燥することにより、含フッ素共重合体 7 の 7 9 g を得た。

溶融 N M R 分析及びフッ素含有量分析の結果から、含フッ素共重合体 7 の共重合組成は、T F E に基づく繰り返し単位 / エチレンに基づく繰り返し単位 / H F P に基づく繰り返し単位 / $C H_2 = C H (C F_2)_4 F$ に基づく繰り返し単位 / N A H に基づく繰り返し単位 = 4 6 . 7 / 4 3 . 3 / 8 . 9 / 1 . 0 / 0 . 1 (モル %) であった。融点は 1 7 5 、 2 2 0 における Q 値は 2 1 $m m^3$ / 秒であった。

ポリアミド 1 2 (宇部興産社製、3 0 3 0 J L X 2) のフィルムとの接着強度は 9 . 6 N / c m であり、接着性に優れることがわかった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 7 】

本発明の含フッ素共重合体及び積層体は、耐熱性、耐薬品性、耐食性、耐油性、耐候性等に優れることから、自動車用燃料用ホース、自動車用燃料用タンク、産業用ホース、食品用ホース、耐候性積層フィルム、耐候性積層シート、耐薬品性ライニング、耐候性ライニング、I C 基板、接着材等の用途に適する。

【 0 0 6 8 】

また、本発明の被覆物品は、耐熱性、耐薬品性、耐食性、耐油性、耐候性、耐磨耗性、潤滑性等に優れることから、食品用、医療用、半導体用、化学プラント用等の反応器、容器、配管等、薬液輸送用タンクローリー、飛散防止ガラス板、飛散防止ガラスピン、耐磨耗性セラミックス部品等の用途に適する。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 神谷 浩樹
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内神
- (72)発明者 相田 茂
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内神
- (72)発明者 千坂 俊之
千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社内神

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平11-193312(JP,A)
特開2004-277689(JP,A)
特開2004-238405(JP,A)
特開2004-203038(JP,A)
特開2004-256705(JP,A)
特開平09-261880(JP,A)
特開平06-073043(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/16
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)