

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4834966号
(P4834966)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int. Cl. F 1
C O 8 F 214/26 (2006.01) C O 8 F 214/26

請求項の数 6 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-197075 (P2004-197075)</p> <p>(22) 出願日 平成16年7月2日(2004.7.2)</p> <p>(65) 公開番号 特開2006-16540 (P2006-16540A)</p> <p>(43) 公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)</p> <p>審査請求日 平成19年3月12日(2007.3.12)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号</p> <p>(74) 代理人 100106909 弁理士 棚井 澄雄</p> <p>(74) 代理人 100064908 弁理士 志賀 正武</p> <p>(74) 代理人 100094400 弁理士 鈴木 三義</p> <p>(74) 代理人 100106057 弁理士 柳井 則子</p> <p>(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</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テトラフルオロエチレン共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位 (a) と、ペルフルオロ(シクロヘキシルメチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(シクロヘキシルエチルビニルエーテル)、およびペルフルオロ(シクロヘキシルプロピルビニルエーテル) からなる群から選ばれるフルオロモノマーに基づく繰り返し単位 (b) とを含有し、 $(a) / (b) = 90 / 10 \sim 99.8 / 0.2$ (モル比) であり、 380 における容量流速が $0.1 \sim 1000 \text{ mm}^3 / \text{秒}$ であることを特徴とするテトラフルオロエチレン共重合体。

【請求項2】

前記 (a) / (b) = $93 / 7 \sim 99.5 / 0.5$ (モル比) である請求項1に記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

【請求項3】

酸素透過係数が、 $4.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以下である請求項1又は2に記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

【請求項4】

窒素透過係数が、 $1.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 以下である請求項1～3のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

【請求項5】

融点が $200 \sim 320$ である請求項1～4のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

10

20

【請求項 6】

A S T M D 2 1 7 6 に準じて測定される M I T 折り曲げ寿命が 1 0 万回以上である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のテトラフルオロエチレン共重合体。

【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共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

テトラフルオロエチレン/ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)共重合体(以下、P F A という。)は、耐薬品性、耐熱性、表面非粘着性に優れ、化学産業、半導体産業、O A 機器産業等のさまざまな分野で使用されている。

10

【0003】

P F A は、耐薬品性に優れる特徴を活かして、半導体産業分野において、シリコンウェハー用薬液及び洗浄薬液に接する容器、チューブ、継ぎ手等の成形品として用いられる。しかし、従来の P F A は、薬液やガスのバリア性が低いため、薬液等が P F A に浸透して外部に染み出し、周辺機器を腐食させる等の影響があり、薬液やガスのバリア性の向上が要望される。

【0004】

これまで、P F A の薬液やガスのバリア性を向上させるために、種々の検討が実施されてきた。例えば、以下の方法が知られている。P F A に特定のポリテトラフルオロエチレン(P T F E)を添加する方法(特許文献 1 を参照。)。ペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)として、長鎖と短鎖の 2 種類のペルフルオロアルキル基を有数するペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)を混合して、テトラフルオロエチレン(以下、T F E という。)と共重合する方法(特許文献 2 を参照。)。T F E /ペルフルオロ(エチルビニルエーテル)と P F A とを熔融混合する方法(特許文献 3 を参照。)

20

【0005】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 / 1 6 7 4 8 8 号公報

【特許文献 2】国際公開第 0 1 / 4 0 3 3 1 号パンフレット

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 / 2 1 4 0 1 9 号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、薬液やガスのバリア性に優れる T F E 共重合体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、T F E に基づく繰返し単位 (a) と、ペルフルオロ(シクロヘキシルメチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(シクロヘキシルエチルビニルエーテル)、およびペルフルオロ(シクロヘキシルプロピルビニルエーテル)からなる群から選ばれるフルオロモノマーに基づく繰返し単位 (b) とを含有し、(a) / (b) = 9 0 / 1 0 ~ 9 9 . 8 / 0 . 2 (モル比)であり、3 8 0 における容量流速が 0 . 1 ~ 1 0 0 0 m m ³ / 秒であることを特徴とする T F E 共重合体を提供する。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明の T F E 共重合体は、薬液やガスのバリア性に優れる。また、高い融点、高い降伏強度を示し、耐熱性、機械的特性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明の T F E 共重合体は、T F E に基づく繰返し単位 (a) と、ペルフルオロ(シクロヘキシルメチルビニルエーテル)、ペルフルオロ(シクロヘキシルエチルビニルエー

50

テル)、およびペルフルオロ(シクロヘキシルプロピルビニルエーテル)からなる群から選ばれるフルオロモノマーに基づく繰り返し単位(b)とを含有し、(a)/(b)=90/10~99.8/0.2(モル比)である。好ましくは(a)/(b)=93/7~99.5/0.5(モル比)であり、より好ましくは95/5~99/1(モル比)である。(b)の含有量が少なすぎるとTFE共重合体は耐屈曲疲労性が低く、多すぎると融点や弾性率が低い。(a)/(b)がこの範囲にあると、TFE共重合体は、薬液やガスのバリア性に優れ、また、融点及び弾性率が高く、耐屈曲疲労性に優れる。

【0011】

本発明のTFE共重合体としては、(a)及び(b)からなるTFE共重合体が好ましい。また、本発明のTFE共重合体は、(a)及び(b)に加えて、その他のモノマーに基づく繰り返し単位(c)を含有することも好ましい。その他のモノマーは特に限定されないが、具体例としては、ペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(以下、PPVEという。)等のペルフルオロシクロヘキシル基又はシクロヘキサン骨格を含まないペルフルオロ(アルキルビニルエーテル)、エチレン等の炭化水素系オレフィン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、 $CH_2=CX(CF_2)_nY$ (ここで、X及びYは、それぞれ独立に水素又はフッ素原子、nは2~8の整数である。)等の不飽和基に水素原子を有するフルオロオレフィン、ヘキサフルオロプロピレン(以下、HFPという。)等の不飽和基に水素原子を有しないフルオロオレフィン(ただし、TFEを除く。)等が挙げられる。その他のモノマーとしては、PPVE及びHFPが好ましい。

【0012】

その他のモノマーに基づく繰り返し単位を含有すると、TFE共重合体は、耐熱性、耐薬品性に優れる。その他のモノマーに基づく繰り返し単位(c)を含有する場合には、その含有量は、 $(c)/((a)+(b)+(c))=0.1/100\sim10/100$ (モル比)が好ましく、 $0.2/100\sim8/100$ (モル比)がより好ましい。

【0013】

本発明のTFE共重合体の380における容量流速は $0.1\sim1000\text{ mm}^3/\text{秒}$ である。容量流速は、TFE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。容量流速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。容量流速が小さすぎると溶融流動性が不十分で、成形品の表面が均一でなく、平滑でない。容量流速が大きすぎるとTFE共重合体の耐屈曲疲労性が低下する。380における容量流速がこの範囲にあると溶融成形性に優れる。好ましくは $10\sim500\text{ mm}^3/\text{秒}$ 、より好ましくは $20\sim200\text{ mm}^3/\text{秒}$ である。

【0014】

本発明のTFE共重合体のガスのバリア性は、ASTM D1434-75(M法)に準じて、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の試料を用いて測定される酸素透過係数が、 $4.5\times10^{-13}(\text{ cm}^3(\text{ STP})\cdot\text{ cm}\cdot\text{ cm}^{-2}\cdot\text{ s}^{-1}\cdot\text{ Pa}^{-1})$ 以下が好ましく、 $4.0\times10^{-13}\text{ cm}^3(\text{ STP})\cdot\text{ cm}\cdot\text{ cm}^{-2}\cdot\text{ s}^{-1}\cdot\text{ Pa}^{-1}$ 以下がより好ましい。また、窒素透過係数は、 $1.5\times10^{-13}(\text{ cm}^3(\text{ STP})\cdot\text{ cm}\cdot\text{ cm}^{-2}\cdot\text{ s}^{-1}\cdot\text{ Pa}^{-1})$ 以下が好ましく、 $1.3\times10^{-13}(\text{ cm}^3(\text{ STP})\cdot\text{ cm}\cdot\text{ cm}^{-2}\cdot\text{ s}^{-1}\cdot\text{ Pa}^{-1})$ 以下がより好ましい。酸素及び窒素透過係数が小さいと、ガスや薬液のバリア性に優れる傾向にある。

【0015】

本発明のTFE共重合体の融点は、 $200\sim320$ が好ましく、 $250\sim310$ がより好ましい。この範囲にあると耐熱性が高く、溶融成形性に優れる。

【0016】

本発明のTFE共重合体は、ASTM D2176に準じて測定されるMIT折り曲げ寿命が、10万回以上が好ましく、15万回以上がより好ましく、25万回以上が最も好ましい。MIT折り曲げ寿命が多いほど耐屈曲疲労性に優れることを示し、この範囲にあると耐屈曲疲労性に著しく優れる。

【0017】

10

20

30

40

50

本発明のTFE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重合方法が用いられる。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。

【0018】

ラジカル重合開始剤としては、半減期10時間である温度が0～100であることが好ましく、20～90であることがより好ましい。具体例としては、アゾビスイソプロピ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-ボネート等のペルオキシジカーボネート、tert-ブチルペルオキシビバレート、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、 $(Z(CF_2)_pCOO)_2$ (ここで、Zは水素原子、フッ素原子又は塩素原子であり、p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が挙げられる。特に、TFE共重合体が耐熱性及び耐薬品性に優れることから、含フッ素ジアシルペルオキシドが好ましい。

【0019】

本発明において、TFE共重合体の容量流速を制御するために、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等が挙げられる。

【0020】

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0.1～10MPaが好ましく、0.5～3MPaがより好ましい。重合時間は1～30時間が好ましい。

【0021】

本発明のTFE共重合体は、-COOH、-COF、-CH₂OH等の不安定末端基の含有量が炭素原子数百万個当たり10個以下であることが好ましい。不安定末端基量がこの範囲にあるとTFE共重合体は耐薬品性及び耐久性に特に優れる。不安定末端基含有量の低減方法としては、TFE共重合体を、粉末、粒、ペレット等の形状で、フッ素ガスによりフッ素化処理することが好ましい。該フッ素化処理により、不安定末端基は-CF₃基等の安定末端基に変換されると考えられる。

【実施例】

【0022】

以下の実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。TFE共重合体の特性は以下の方法を用いて側定した。

[TFE共重合の共重合組成] 旭硝子研究報告1990、40(1)、75の記載に準じて、TFE共重合体を熱溶融状態で¹⁹F-NMR測定する方法によって求めた。

[容量流速(mm³/秒)] TFE共重合体の容量流速は、島津製作所製フローテスタを用いて、温度380において、荷重7kg下に直径2.1mm、長さ8mmのオリフィス中にTFE共重合体を押出すときの押出し速度である。

【0023】

[ガス透過係数(cm³(STP)・cm・cm⁻²・s⁻¹・Pa⁻¹)] TFE共重合体を340で圧縮成形して得た、厚さ100μmの試料を用いた。ASTM D1434-75(M法)に準じて、酸素透過係数及び窒素透過係数を測定した。酸素及び窒素透過係数が小さいほど、ガスバリア性及び薬液バリア性に優れることを示す。

[融点(°C)] セイコー電子社製TG-DTAを用いて、試料10mgを窒素雰囲気下に10/分の速度で昇温し、溶融ピークの温度を融点とした。

【0024】

[MIT折り曲げ寿命] 340 でTFE共重合体を圧縮成形して得た、厚さ0.220~0.236のフィルムを、幅12.5mmの短冊状に打ち抜いて試料とした。ASTM D2176に準じて、荷重1.25kg、折り曲げ角度 ± 135 度、室温で東洋精機製作所製折り曲げ試験機MIT-Dを用いて試料の折り曲げ試験を行った。破断するまでの折り曲げ回数がMIT折り曲げ寿命である。この値が高いほど耐屈曲疲労性に優れる。

【0025】

[機械特性] TFE共重合を、340 で圧縮成形して得た、厚さ1.5mmのシートを用いて、JIS D3307に準じて、室温で、引張強度(MPa)、伸度(%)、降伏強度(MPa)を測定した。

10

【0026】

[実施例1]

1.3Lの攪拌機付き重合槽を脱気し、ペルフルオロ(シクロヘキシルメチルビニルエーテル)(以下、PCHMVEという。)の68.1g、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン(以下、HCFC225cbという。)の353g、イオン交換水590g、メタノールの18.9g、TFEの97gを仕込んだ。重合槽内を50 に保って、 $(CF_3CF_2COO)_2$ の0.025%HCFC225cb溶液の8cm³を仕込んで重合を開始させた。重合が進行するにしたがい圧力が低下するので、圧力が一定になるようにTFEを追加仕込みした。重合を継続させるために $(CF_3CF_2COO)_2$ の0.025%HCFC225cb溶液を断続的に追加仕込みし、合計29cm³仕込んだ。TFEの追加仕込み量が145gとなった時点で重合槽を室温まで冷却し、未反応TFEをパージした。得られたTFE共重合体1のスラリーを乾燥し、白色のTFE共重合体1の155gが得られた。TFE共重合体1の共重合組成は、TFEに基づく繰り返し単位/PCHMVEに基づく繰り返し単位=98.0/2.0(モル比)であった。TFE共重合体1の容量流速は2.4mm³/秒、融点は311、MIT折り曲げ寿命は690000回であった。酸素透過係数は $3.58 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、窒素透過係数は $1.18 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。引張強度は23.5MPa、伸度は224%、降伏強度は14.6MPaであった。

20

【0027】

[実施例2]

メタノールの32gを仕込んだ以外は実施例1と同様にして、TFE共重合体2の159gを得た。TFE共重合体2の共重合組成は、TFEに基づく繰り返し単位/PCHMVEに基づく繰り返し単位=98.0/2.0(モル比)であった。TFE共重合体2の容量流速は4.6mm³/秒、融点は310、MIT折り曲げ寿命は210000回であった。酸素透過係数は $3.77 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、窒素透過係数は $1.27 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。引張強度は32.6MPa、伸度は333%、降伏強度15.0MPaであった。

30

【0028】

[比較例1]

PCHMVEのかわりにPPVEの42.4gを仕込んだ以外は実施例1と同様にして、TFE共重合体3の158gを得た。TFE共重合体3の共重合組成は、TFEに基づく繰り返し単位/PPVEに基づく繰り返し単位=98.5/1.5(モル比)であった。TFE共重合体3の容量流速は2.3mm³/秒、融点は305、MIT折り曲げ寿命は760000回であった。酸素透過係数は $4.77 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、窒素透過係数は $1.61 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。引張強度は32.4MPa、伸度は340%、降伏強度が13.0MPaであった。

40

【0029】

50

[比較例 2]

PCHMVEのかわりにPPVEの42.4gを、メタノールの32gを仕込んだ以外は実施例1と同様にして、TFE共重合体4の155gを得た。TFE共重合体4の共重合組成は、TFEに基づく繰り返し単位/PPVEに基づく繰り返し単位 = 98.5 / 1.5 (モル比)であった。TFE共重合体4の容量流速は5.8 mm³ / 秒、融点は307、MIT折り曲げ寿命は960000回であった。酸素の透過係数は $4.94 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、窒素の透過係数は $1.62 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ であった。引張強度は32.4 MPa、伸度は340%、降伏強度は13.0 MPaであった。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明のTFE共重合体は、薬液及びガスのバリア性に優れるので、半導体製造プロセス用の薬液容器、継ぎ手、チューブ等に適する。また、電線被覆材料、OA機器、コピー機、携帯電話等の精密部品等の用途に適する。

フロントページの続き

- (72)発明者 大春 一也
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 岡添 隆
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特表平07-501096(JP,A)
特開平10-086205(JP,A)
特開2002-167488(JP,A)
特開2001-151825(JP,A)
国際公開第01/040332(WO,A1)
特開平10-259216(JP,A)
特開平09-173759(JP,A)
特開2005-015762(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08C 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00
DB名 CAplus(STN)
REGISTRY(STN)