

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年9月14日 (14.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/095857 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) B32B 1/08 (2006.01)
B29C 47/06 (2006.01) C08F 214/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/304759
- (22) 国際出願日: 2006年3月10日 (10.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-068105 2005年3月10日 (10.03.2005) JP
特願2005-337789 2005年11月22日 (22.11.2005) JP
- (54) Title: CHLOROTRIFLUOROETHYLENE COPOLYMER CONTAINING LAMINATE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF
- (54) 発明の名称: クロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体及びその製造方法
- (57) Abstract: A chlorotrifluoroethylene (CTFE) copolymer containing laminate which is produced by coextruding a layer of tetrafluoro-ethylene/perfluoro vinyl ether copolymer (PFA) and/or a tetra- fluoroethylene/hexafluoropropylene copolymer (FEP) and a CTFE copolymer layer with the latter being inhibited from thermal deterioration and which is improved in the resistance to permeation of chemical fluids and so on; and a process for the production of the laminate. The invention relates to a CTFE copolymer containing laminate comprising a layer (A) of PFA and/or FEP and a layer (B) of a CTFE copolymer, characterized by being produced by coextruding the layers (A) and (B) under such conditions that in the stage before the contact of material (a) for the layer (A) with material (b) for the layer (B) in a multilayer die, the temperature of a passageway (pa) through which the material (a) flows lies within the range of 300 to 400°C and the temperature of a passageway (pb) through which the material (b) flows lies within the range of 250 to 350°C.
- (57) 要約: 本発明は、テトラフルオロエチレン/パーフルオロビニルエーテル共重合体〔PFA〕及び/又は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〔FEP〕からなる層と〔CTFE〕共重合体層との共押出成形において、後者の熱劣化を抑制し、対薬液低透過性能等を向上させたクロロトリフルオロエチレンCTFE共重合体含有積層体及びその製造方法を提供する。本発明は、PFA及び/又はFEPからなるからなる層(A)と、CTFE共重合体からなる層(B)とを有するCTFE共重合体含有積層体であって、上記層(A)と上記層(B)とは、多層ダイ内において上記層(A)の材料(a)と上記層(B)の材料(b)とが接触する前における流路温度を上記材料(a)が流れる流路(pa)について300~400°C、上記材料(b)が流れる流路(pb)について250~350°Cとする条件下に共押出成形することにより積層してなるものであることを特徴とするCTFE共重合体含有積層体である。
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 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 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 北原隆宏 (KITA-HARA, Takahiro) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 下野武司 (SHIMONO, Takeshi) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 青山高久 (AOYAMA, Takahisa) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 榊原進吾 (SAKAKIBARA, Shingo)
- (74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

WO 2006/095857 A1

明 細 書

クロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、クロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル共重合体〔PFA〕又はテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン〔FEP〕からなるチューブ等の成形品は、耐薬品性を有し、内部を流通する液体等を汚染しにくいことから、これまで高純度の液体を移送するための配管材料や貯槽用のライニング材料、特に半導体製造装置の配管材料等に用いられてきた。しかしながら、PFAチューブ及びFEPチューブは、薬液透過性が大きいという問題があった。

[0003] 薬液低透過性を向上するために、既存のPFAチューブ、FEPチューブ等に密着形成する外管の材料として、ポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕が挙げられる(例えば、特許文献1参照。)。しかしながら、この積層体は共押出成形により形成することが好ましいが、PFA及びFEPは融点が高い一方、PCTFEは融点が低く、成形時の耐熱性、耐ストレスクラック性に劣るので、共押出成形の際に、PCTFEに熱劣化が生じ、対薬液低透過性が低下する問題があった。

特許文献1:特開平9-137900号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、上記現状に鑑み、PFA及び／又はFEPからなる層とCTFE共重合体層との共押出成形において、後者の熱劣化を抑制し、対薬液低透過性能、ガスバリア性等を向上させたCTFE共重合体含有積層体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル共重合体及び／

又は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からなるからなる層(A)と、クロロトリフルオロエチレン共重合体からなる層(B)とを有するクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体であって、上記層(A)と上記層(B)とは、多層ダイ内において上記層(A)の材料(a)と上記層(B)の材料(b)とが接触する前における流路温度を上記材料(a)が流れる流路(pa)について300～400℃、上記材料(b)が流れる流路(pb)について250～350℃とする条件下に共押出成形することにより積層してなるものであることを特徴とするクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体である。

[0006] 本発明は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル共重合体及び／又は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からなる層(A)と、クロロトリフルオロエチレン共重合体からなる層(B)とを有するクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体を製造するためのクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体製造方法であって、上記層(A)の材料(a)を押出機により混練したのち多層ダイに移送し流路温度を300～400℃とした流路(pa)内に導入する工程(1)、及び、上記層部(B)の材料(b)を上記押出機とは別の押出機により混練したのち上記多層ダイに移送し流路温度を250～350℃とした流路(pb)内に導入する工程(2)を含むことを特徴とするクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体製造方法である。以下に本発明を詳細に説明する。

[0007] 本発明のクロロトリフルオロエチレン[CTFE]共重合体含有積層体は、テトラフルオロエチレン[TFE]／パーフルオロビニルエーテル[PFVE]共重合体[PFA]及び／又はテトラフルオロエチレン[TFE]／ヘキサフルオロプロピレン[HFP]共重合体[FE P]からなる層(A)と、CTFE共重合体からなる層(B)とを有する積層体である。

上記層(A)と層(B)とは、共押出成形により積層してなるものである。

本発明において、上記「層(A)と層(B)」は、1又は2以上の層(A)、及び、1又は2以上の層(B)を共押出成形により積層してなるものを含み得る概念である。上記「層(A)と層(B)」としては、例えば、層(A)2つと層(B)1つとを同時に共押出成形により積層してなるものであってもよい。

[0008] 本発明のCTFE共重合体含有積層体は、層(A)及び層(B)をそれぞれ少なくとも1

つ有するものであれば、層(A)及び層(B)に加えて、PFA及び／若しくはFEPからなる層を1又は2以上有するものであってもよいし、CTFE共重合体からなる層を1又は2以上有するものであってもよい。ここで、層(A)以外の「PFA及び／若しくはFEPからなる層」、及び、層(B)以外の「CTFE共重合体からなる層」は、共押出成形により積層したものでなくてもよく、例えば、層(A)と層(B)とを共押出成形により積層したのち、該積層物に対し、予め作成しておいた「CTFE共重合体からなる層」をラミネーションにより積層させたものであってもよい。しかしながら、本発明のCTFE共重合体含有積層体は、「PFA及び／若しくはFEPからなる層」及び「CTFE共重合体からなる層」を全て共押出成形により積層してなる上記「層(A)と層(B)」として有するものが好ましい。

[0009] 本発明における層(A)は、PFAからなる層であつてもよいし、FEPからなる層であつてもよいし、PFA及びFEPからなる層であつてもよい。

本明細書中、本発明のCTFE共重合体含有積層体において、PFA及び／若しくはFEPを用いて形成した1又は2以上の層から構成される部分であつて、共押出成形により形成したものを「層部(A)」ということがある。上記層部(A)は、PFA及び／若しくはFEPを用いて形成したものであれば、1つの層から構成されるものであつてもよいし、2以上の層から構成されるものであつてもよい。上記層部(A)を構成する層は、上述の層(A)に相当する。

上記層部(A)は、1つの層から構成されるものである場合、PFAからなる層のみから構成されるものであつてもよいし、FEPからなる層のみから構成されるものであつてもよいし、PFA及びFEPからなる層のみから構成されるものであつてもよい。

上記層部(A)は、2以上の層から構成されるものである場合、PFAからなる層とFEPからなる層とを含むものであつてもよいし、PFAからなる層とPFA及びFEPからなる層とを含むものであつてもよいし、FEPからなる層とPFA及びFEPからなる層とを含むものであつてもよいし、PFA及びFEPからなる層を2以上含み該各層におけるPFAとFEPとの配合比率が異なるものであつてもよい。

[0010] 上記層部(A)を構成する上記2以上の層は、相互に接していてもよいし、他の層(C)が介在していてもよい。

本明細書において、該層部(A)を構成する2以上の層のうち少なくとも2層の間に、他の層(C)が介在する場合、「層部(A)」は、該層(C)を含まない。即ち、層部(A)は、他の層(C)により分断されたものであってもよい。

本発明において、上記層(C)は、1層であつてもよいし、2層以上であつてもよい。また、上記層(C)が2層以上介在する場合、該層(C)を構成する各層は、組成が同一であつてもよいし、異なる組成であつてもよい。

[0011] 上記層部(A)を構成する上記2以上の層に介在する他の層(C)としては特に限定されず、例えば後述の層(B)であつてもよい。上記層(C)が層(B)である場合、層部(A)を構成する2以上の層のうち該層(C)に接する層と、該層(C)とは後述の共押出成形により積層したものであることが好ましい。

[0012] 上記層部(A)を構成する上記2以上の層に介在する他の層(C)としては、また、上記「PFA及び／若しくはFEPからなる層」以外のフルオロポリマーからなる層(層(B)を除く。)であつてもよいし、ポリアミド[PA]等の公知の熱可塑性樹脂等からなる層であつてもよく、これらの場合、本発明のCTFE共重合体含有積層体は、(i)層部(A)を構成する2以上の層のうち後述の層(B)に接する層(A1)と、該層(B)とを後述の共押出成形により積層したのち、該層部(A)のうち上記層(A1)とは異なる1又は複数の層(該「層(A1)とは異なる1又は複数の層」を本段落において以下、「層(A2)」)と上記層(C)との積層物をラミネート等の手法にて積層することによって得ることができるし、又は、(ii)上記層(A2)と上記層(C)とをラミネート等の手法にて得た積層物上に、上記層(A1)と層(B)とを後述の共押出成形により押し出すことにより積層して得ることもできる。

[0013] 本発明において、上述の「PFAからなる層」を構成するポリマーとしては、PFAのみであることが好ましく、「FEPからなる層」を構成するポリマーとしては、FEPのみであることが好ましく、「PFA及びFEPからなる層」を構成するポリマーとしては、PFA及びFEPのみであることが好ましい。

本発明において、上記「PFAからなる層」、「FEPからなる層」並びに「PFA及びFEPからなる層」は、それぞれ、「PFAのみからなる層」、「FEPのみからなる層」並びに「PFA及びFEPのみからなる層」であつてもよいが、PFA、FEP等のポリマー以外に、

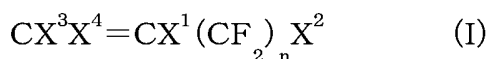
後述の添加剤類をも含むものであってもよい。

[0014] 本発明において、PFAは、融点が280～320℃であるものが好ましく、280～310℃であるものがより好ましい。FEPは、融点が230～280℃であるものが好ましく、240～270℃であるものがより好ましい。

[0015] 上記層(A)において、PFAは、少なくともTFEとPFVEとを共重合して得られるものであるが、該PFVEとしては、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル) [PAVE]が好ましい。PAVEとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [PMVE]、パーフルオロ(エチルビニルエーテル) [PEVE]、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) [PPVE]、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)等が挙げられ、なかでも、PMVE、PEVE又はPPVEが好ましい。

上記層(A)において、PFAは、TFE及びPFVE以外に他の共単量体をも共重合して得られるものであってもよいし、FEPは、TFE及びHFP以外に他の共単量体をも共重合して得られるものであってもよい。

上記PFA及び／又はFEPにおいて、上記他の共単量体としては、共重合可能なものであれば特に限定されず、また2種以上であってもよいが、エチレン[Et]、ビニルデニフルオライド[VdF]、及び、下記一般式(I)



(式中、 X^1 、 X^3 及び X^4 は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、 X^2 は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、 n は、1～10の整数を表す。但し、FEPの場合、 $X^1 = X^2 = X^3 = X^4 = F$ 、且つ、 $n = 1$ のものを除く。)で表されるビニル単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

[0016] 上記一般式(I)で表されるビニル単量体としては特に限定されないが、例えば、HFP(但し、PFAの場合)、パーフルオロ(1, 1, 2-トリヒドロ-1-ヘキセン)、パーフルオロ(1, 1, 5-トリヒドロ-1-ペンテン)等が挙げられる。

上記FEPにおける他の共単量体としては、また、下記一般式(II)



(式中、 Rf^1 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PAVEであつてもよい。

上記一般式(II)で表されるPAVEとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル) [PMVE]、パーフルオロ(エチルビニルエーテル) [PEVE]、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル) [PPVE]、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)等が挙げられ、なかでも、PMVE、PEVE又はPPVEが好ましい。

[0017] 上記層(A)において、上記FEPは、TFE/HFP2元共重合体、及び/又は、TFE/HFP/PFVE3元共重合体であることが好ましい。

[0018] 上記PFA及び/又はFEPとしては、炭素数 10^6 個あたり不安定末端基が40個以下であるものが好ましい。炭素数 10^6 個あたり40個を超えると、熔融成形時に発泡が生じやすい。より好ましい上限は、20個、更に好ましい上限は、6個である。上記不安定末端基数は、更に、0個(測定限界)とすることができる。

上記不安定末端基の数は、重合体をコールドプレスにて厚さ0.25~0.35mmのフィルムとし、フーリエ変換式赤外吸光分光計[IR]を用いて波数 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の範囲で分析を行うことにより得られる値である。

上記不安定末端基は、通常、連鎖移動剤又は重合時に用いた重合開始剤が付加したことにより主鎖末端に形成されるものであり、連鎖移動剤又は重合開始剤の構造に由来するものである。

本明細書において、上記「不安定末端基」は、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、又は、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ である。

[0019] 本発明において、層(B)は、CTFE共重合体からなる層である。

本発明のCTFE共重合体含有積層体は、耐薬品性及び耐熱性に優れているが薬液透過性が大きいPFA及び/又はFEPを用いて上記層(A)を形成し、他方、対薬液低透過性能に優れたCTFE共重合体を用いて層(B)を形成し、該層(A)と層(B)とを後述の特定範囲の流路温度とする条件下に共押出成形により積層してなるものである。耐薬品性、耐熱性及び耐ストレスクラック性に加え、対薬液低透過性能にも優れている。

[0020] 上記層(B)を構成するCTFE共重合体としては、2元共重合体であってもよいし、3元以上の共重合体であってもよい。

上記2元共重合体としては、例えば、CTFE/TFE共重合体、CTFE/PFVE共重

合体、CTFE/VdF共重合体、CTFE/HFP共重合体、CTFE/Et共重合体、CTFE/CH₂=CF(CF₂)_nH(但し、nは2~10の整数)、CTFE/CH₂=CH(CF₂)_nCF₃(但し、nは2~10の整数)等が挙げられ、3元以上の共重合体としては、CTFE/TFE/HFP共重合体、CTFE/TFE/VdF共重合体、CTFE/TFE/PFVE共重合体、CTFE/TFE/HFP/PFVE共重合体、CTFE/TFE/VdF/PFVE共重合体、CTFE/TFE/CH₂=CF(CF₂)_nH(但し、nは2~10の整数)、CTFE/TFE/CH₂=CH(CF₂)_nCF₃(但し、nは2~10の整数)等が挙げられる。

上記層(B)を構成するCTFE共重合体としては、なかでも、CTFE/TFE/PFVE共重合体、CTFE/TFE/CH₂=CF(CF₂)_nH(但し、nは2~10の整数)、CTFE/TFE/CH₂=CH(CF₂)_nCF₃(但し、nは2~10の整数)が好ましい。

上記CTFE共重合体としては、CTFE/TFE/Et共重合体、CTFE/TFE/Et/PFVE共重合体等、CTFEと、Et及び/又はフッ素含有単量体との共重合体であってもよい。

[0021] 上記CTFE共重合体としては、クロトリフルオロエチレン単位[CTFE単位]2~98モル%と、CTFEと共重合可能な単量体[M]に由来する単量体[M]単位98~2モル%とから構成されるもの(以下、「CTFE共重合体(I)」ということがある。)であることが好ましい。

本明細書において、上記「CTFE単位」は、CTFE共重合体の分子構造上、クロトリフルオロエチレンに由来する部分[-CFCl-CF₂-]であり、上記「単量体[M]単位」は、同様に、CTFE共重合体の分子構造上、単量体[M]が付加してなる部分である。

[0022] 上記単量体[M]は、CTFEと共重合可能な単量体であれば特に限定されず、また、2種以上であってもよいが、上述のPFA及び/又はFEPにおいて例示した他の共単量体等が挙げられる。

[0023] 上記CTFE共重合体は、CTFE単位、テトラフルオロエチレン単位[TFE単位]、並びに、CTFE及びTFEと共重合可能な単量体[N]に由来する単量体[N]単位から構成されるCTFE共重合体(以下、「CTFE共重合体(II)」ということがある。)であることがより好ましい。

本明細書において、上記「TFE単位」は、CTFE共重合体(II)の分子構造上、テトラフルオロエチレンに由来する部分 $[-CF_2-CF_2-]$ であり、上記「単量体[N]単位」は、同様に、CTFE共重合体の分子構造上、単量体[N]が付加してなる部分である。

上記単量体[N]は、分子内にフッ素原子を有し、CTFE及びTFEと共重合性を有するものであれば特に限定されず、例えば、上述した単量体[M]として例示したTFE以外のもの等が挙げられる。

- [0024] 上記CTFE共重合体(II)において、上記単量体[N]単位は、10～0.1モル%であり、CTFE単位及び上記TFE単位は、合計で90～99.9モル%であることが好ましい。上記CTFE共重合体(II)は、上記単量体[N]単位が0.1モル%未満であると、成形性、耐環境応力割れ性及び耐ストレスクラック性に劣りやすく、上記単量体[N]単位が10モル%を超えると、薬液低透過性、耐熱性、機械特性に劣る傾向にある。上記CTFE共重合体(II)において、上記CTFE単位は、10～80モル%であることが好ましく、上記TFE単位は20～90モル%であることが好ましい。

上記単量体[N]がPFVE、 $CH_2=CF(CF_2)_nH$ (但し、nは2～10の整数)又は $CH_2=CH(CF_2)_nCF_3$ (但し、nは2～10の整数)である場合、上記単量体[N]単位のより好ましい下限は、0.5モル%、より好ましい上限は、5モル%、更に好ましい上限は、3モル%である。

本発明において、上記単量体[M]単位、上記単量体[N]単位等の単量体の割合は、 ^{19}F -NMR分析法及び元素分析法で得られる塩素の含有質量%から算出される値である。

- [0025] 上記CTFE共重合体としては、融点[Tm]が150℃～280℃であるものが好ましい。より好ましい下限は、160℃、更に好ましい下限は、170℃、より好ましい上限は、260℃である。

上記融点[Tm]は、示差走査熱量計[DSC]を用いて10℃/分の速度で昇温したときの融解ピークの温度である。

- [0026] 上記CTFE共重合体としては、炭素数 10^6 個あたり上述した不安定末端基が40個以下であるものが好ましい。40個を超えると、熔融成形時に発泡が生じやすい。

[0027] 上記PFA、FEP、CTFE共重合体等の本発明のCTFE共重合体含有積層体を構成する重合体は、塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等の従来公知の重合方法により得ることができる。

本発明のCTFE共重合体含有積層体を構成する重合体は、更に、フッ化処理等、公知の方法で不安定末端基数を削減することができる。

上記末端安定化は、例えば、重合後にフッ素化を行うことにより可能であり、通常高温で行われる。上記フッ素化工程における温度範囲は、例えば100°Cから300°Cの範囲であり、好ましくは130°Cから250°Cの範囲である。

上記フッ素化は、一般に、フッ素単独で又は窒素のような非反応性気体との混合物のいずれかを用いて重合体と接触反応させることにより行われる。

また、上記末端安定化は、重合後のフッ素化以外でも、例えば、重合工程において末端 $-CF_3$ 基を与える重合開始剤を使用することで行える。このような重合開始剤としては、例えば $CF_3(CF_2)_n-O-O-(CF_2)_m-CF_3$ のようなペルフルオロアルキルペルオキシド、 $(CF_3-(CF_2)_n-COO)_2$ のようなペルフルオロアジドペルオキシド等が挙げられる。

[0028] 本発明のCTFE共重合体含有積層体は、上記層(A)及び上記層(B)に加え、その他の層(D)を有するものであってもよい。

上記層(D)としては、その用途に応じて適宜選択することができ、特に限定されないが、上述の他の層(C) (但し、該層(C)が上述の層(B)である場合を除く。)と同様の層であってよい。

本発明のCTFE共重合体含有積層体は、上記層(D)をも有するものである場合、該層(A)と層(B)とを後述の共押出成形により積層したのち、層(D)をラミネート等の手法にて積層することによって得ることができるし、又は、層(D)上に、層(A)と層(B)とを後述の共押出成形により押し出すことにより積層して得ることもできる。

[0029] 従来、半導体工場や液晶工場で使用される塩酸、フッ酸、硝酸等に代表される薬液を搬送する場合、PFA樹脂チューブ等の含フッ素樹脂チューブが多く使用されているが、チューブからの薬液透過によりチューブ自体が白化劣化し、工場内の酸濃度が上がり、装置の腐食や環境汚染等の問題があった。これを改善するにはチューブ

からの薬液透過係数が小さいものが望まれる。

例えば塩酸を例にとると、本発明のCTFE共重合体含有積層体は、35質量%塩酸透過係数が $2.0 \times 10^{-13} (\text{g} \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒})$ 以下であるものが好ましい。

上記35質量%塩酸透過係数のより好ましい上限は、 $1.5 \times 10^{-13} (\text{g} \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒})$ 、更に好ましい上限は、 $0.7 \times 10^{-13} (\text{g} \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒})$ である。

上記35質量%塩酸透過係数は、上記範囲内であれば、好ましい下限を、例えば、 $0.001 \times 10^{-13} (\text{g} \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒})$ とすることができる。

上記CTFE共重合体含有積層体は、35質量%塩酸透過係数が上記範囲内であれば、チューブ等の流体移送部材として使用する際、該流体中に塩酸が含有されていても塩酸透過性を低減することができる。

本明細書において、上記35質量%塩酸透過係数は、単位時間及び単位面積あたりの積層体透過による塩素イオン濃度変化を表す指標であり、後述の評価方法と同様に測定した値である。

[0030] 本発明におけるCTFE共重合体は、更に、ガス透過性が低い。上記CTFE共重合体は、例えば25°Cにおける酸素の透過係数の上限を、好ましくは $2.0 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg})$ 、より好ましくは $1.0 \times 10^{-10} (\text{cm}^3 \cdot \text{cm}) / (\text{cm}^2 \cdot \text{秒} \cdot \text{cmHg})$ とすることができる。

本発明のCTFE共重合体含有積層体は、上記CTFE共重合体からなる層(B)を有するものであるため、優れたガスバリア性を示すこともできる。

本発明において、上記酸素の透過係数は、ASTM F1249に準拠したモコン法により測定したものである。

[0031] 本発明のCTFE共重合体含有積層体は、層(A)と層(B)との接着強度が10N/cm以上であることが好ましい。

該接着強度が上記範囲内でない場合、積層体に浸漬してくる薬液、ガス、水等が、層間の界面に溜まることによって、該界面部に膨れ、クラック等が発生し、優れた対薬液低透過性能を発現することができないことがある。

上記接着強度のより好ましい下限は20N/cmであり、更に好ましい下限は40N/cmである。

本明細書において、上記接着強度は、チューブ状又はフィルム状の積層体から1cm幅のテストピースを切り取り、テンシロン万能試験機(オリエンテック社製)を用いて、25mm/分の速度で180°剥離試験を行い、伸び量-引張強度グラフにおける極大5点の平均値として求めたものである。

[0032] 本発明のCTFE共重合体含有積層体は、上記層(A)と上記層(B)とを共押出成形により積層することを含む方法により作成することができる。本発明は、該共押出成形において、上記層(A)の材料(a)と上記層(B)の材料(b)とが接触する前における各材料の流路温度をそれぞれ後述の特定範囲に適宜設定することにより行うものである。

従来、CTFE共重合体とPFA及び/又はFEPとを共押出成形して、対薬液低透過性、ガスバリア性及び外観に優れた積層体を得るのは困難と考えられていた。その理由は、下記の通りである。

第1に、CTFE共重合体を共押出成形する場合、熱劣化を抑制する観点では、押出成形温度が350°C以下であることが好ましいとされていた。CTFE共重合体は熱劣化すると、着色する問題があることに加え、分子量が低下しクラックが発生しやすくなることがあり、また劣化に伴い微小発泡が発生し、低透過性能を十分に発現できないことがあるからである。第2に、PFA及び/又はFEPを共押出成形する場合、各共重合体の融点が上述した通り高いので、押出成形温度を350°C以上とすることが好ましいとされていた。PFA及び/又はFEPを350°C未満で押出成形すると、メルトフラクチャーを起こし、成形品の外観を保つことは一般的に困難である。

[0033] 本発明では、上記層(A)の材料(a)と上記層(B)の材料(b)とが接触する前における各材料の流路温度をそれぞれ後述の特定範囲に適宜設定することにより、上記層(B)、即ち、CTFE共重合体層の熱劣化を抑制し、優れた外観、対薬液低透過性、界面融着性及び耐クラック性を有する積層体を提供することができる。

なお、上記各流路温度は、例えば、各流路との間に断熱層を設け、各流路に独立したヒーターを設置することにより調整することができる。

[0034] 本発明のCTFE共重合体含有積層体において、好ましくは、上記層(A)と上記層(B)とは、多層ダイ内において上記層(A)の材料(a)と上記層(B)の材料(b)とが接触

する前における流路温度を上記材料(a)が流れる流路(pa)について300~400℃、上記材料(b)が流れる流路(pb)について250~350℃とする条件下に共押出成形することにより積層してなるものである。

[0035] 上記材料(a)及び材料(b)としては特に限定されないが、例えば、PFAペレット、FEPペレット、CTFE共重合体ペレット等の該当するペレットを共押出成形機に供して押出機にて溶融混練することにより溶融状態とすることができる。材料(a)及び/又は材料(b)、特に材料(a)は、上記各重合体に加え、カーボンブラック等の添加剤を適宜配合したものであってもよい。

[0036] 上記層(A)と上記層(B)とを積層するための上記共押出成形は、更に、上記材料(a)と材料(b)との接触部におけるダイ温度を280~380℃とする条件下に行うものであることが好ましい。上記接触部は、多層ダイ内において、上述の流路(pa)から押し出された材料(a)と、流路(pb)から押し出された材料(b)とが接する箇所であるともいえる。

上記接触部におけるダイ温度は、280℃未満であると、流路(pa)から押し出された材料(a)と、流路(pb)から押し出された材料(b)との冷却が急速に進み、押出が困難となったり、層(A)と層(B)との接着が不十分となる場合がある。上記接触部におけるダイ温度は、380℃を超えると、CTFE共重合体の熱分解が進行する場合がある。

[0037] 上記共押出成形は、接着部におけるダイ温度を上記範囲内に設定することに加え、材料(b)を構成するCTFE共重合体の熱劣化を抑制する点で、材料(a)と材料(b)との接触部における滞留時間を短くすることが好ましい。

上記滞留時間は、接触部のダイ長を短くしたり、押出機におけるチューブ又はシートの引取り速度を高くすることにより適宜設定することができるが、好ましくは2分以内、より好ましくは1分以内、更に好ましくは30秒以内である。

[0038] 本発明において、上記層(A)及び上記層(B)は、それぞれ、厚みが0.005~10mmであることが好ましく、0.05~5mmであることがより好ましい。

上記範囲は、上記層(A)及び上記層(B)が、それぞれ2つ以上の層からなる場合、層全体の厚みを表す。

[0039] 本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法は、PFA及び/又はFEPからなる

層(A)と、CTFE共重合体からなる層(B)とを有するCTFE共重合体含有積層体を製造するためのCTFE共重合体含有積層体製造方法であって、
上記層(A)の材料(a)を押出機により混練したのち多層ダイに移送し流路温度を300～400℃とした流路(pa)内に導入する工程(1)、及び、
上記層(B)の材料(b)を上記押出機とは別の押出機により混練したのち上記多層ダイに移送し流路温度を250～350℃とした流路(pb)内に導入する工程(2)を含むものである。

本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法は、上記流路(pa)及び流路(pb)の流路温度をそれぞれ上記範囲内に調整することにより、一般に低融点且つ熱分解温度が低いCTFE共重合体と、一般に高融点且つ熱分解温度が高いPFA及び／又はFEPとを共押出成形により積層するに際し、何れのポリマーの熱劣化をも抑制するとともに、層(A)と層(B)との界面融着性及び対薬液低透過性が良好であり、しかも外観に優れた積層体を提供することができる。

[0040] 本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法において、層(A)、層(B)等を構成するPFA、FEP、CTFE共重合体、流路(pa)及び流路(pb)、各条件の好ましい範囲は、上述の本発明のCTFE共重合体含有積層体において説明したものと同様である。

本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法は、上記工程(1)及び上記工程(2)の後に、上記材料(a)と上記材料(b)とを共押出成形によりそれぞれ上記流路(pa)、上記流路(pb)から押出すことにより上記層部(A)と上記層(B)との積層体を形成する工程(3')をも含むものであってよい。

本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法は、上記工程(1)及び上記工程(2)の後に、上記流路(pa)及び上記流路(pb)との接触部におけるダイ温度を280～380℃として上記材料(a)と上記材料(b)とを共押出成形により押出すことにより上記層(A)と上記層(B)との積層体を形成する工程(3)をも含むことが好ましい。

[0041] 本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法において、上記多層ダイは、例えば図3に示すように流路(pa)と流路(pb)とを介在する断熱部、並びに、上記流路(pa)を加熱するヒーター及び上記流路(pb)を加熱する内部ヒーターを有するものを使用

することが好ましい。

上記断熱部は、エアー(空気)層であることが好ましい。

また、図4のように内層側のダイの出口に近い流路(pa)のところで外層側のダイを別途設け外層側の流路(pb)と内層側のダイの先端部で合流させることが好ましい。図4の場合、外層側のダイと内層側のダイそれぞれに加熱ヒーターが取りつける事が可能である。

図3および図4は2層成形用のチューブダイの例であるが、3層以上でもその流路の数を増やす事で対応できる。

- [0042] 上述の本発明のCTFE共重合体含有積層体は、上述のとおり、「層(A)と層(B)」が1又は2以上の層(A)、及び、1又は2以上の層(B)を共押出成形により積層してなるものであってもよいが、このように3以上の層を共押出成形により積層する場合、流路(pa)に相当する流路、即ち、層(A)を構成することとなる材料(a)が流れる流路を上記流路(pa)について特定範囲内の流路温度とし、流路(pb)に相当する流路、即ち、層(B)を構成することとなる材料(b)が流れる流路を上記流路(pb)について特定範囲内の流路温度とする条件下に共押出成形すればよい。例えば、上記「層(A)と層(B)」が、例えば、層(A)1つ、層(B)1つ及び層(A)1つがこの順に積層しているものである場合、通常、多層ダイ内において流路(a)、流路(b)及び流路(a)の合計3つの流路がこの順に並ぶこととなるが、該3つの流路それぞれの上に上記断熱部を設けるとともに、該3つの流路それぞれを加熱するヒーターを設けることが好ましい。
- [0043] 本発明のCTFE共重合体含有積層体、及び、上記本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法から得られるCTFE共重合体含有積層体(以下、これらのCTFE共重合体含有積層体を、単に「本発明におけるCTFE共重合体含有積層体」と総称する。)は、チューブ、パイプ、ホース、フィルム、シート、ボトル等、各種形態に形成することができるが、なかでも、チューブ、パイプ、シート又はフィルムであることが好ましい。
- [0044] 本発明におけるCTFE共重合体含有積層体は、上記層(A)及び上記層(B)のみからなるものである必要はなく、例えば、上記層(B)を中間層とし、その両外側の層を上

記層部(A)とした3層構造であつてよいし、中間層が上記層(A)であり、その両外側の層を上記層(B)とした3層構造であつてもよいし、上記層(A)、上記層(B)及び上記層(D)を有する3層以上の構造であつてもよい。

本発明におけるCTFE共重合体含有積層体は、チューブ、ホース又はパイプの場合、上記層(B)は外層でもあつてもよいし、内層でもあつてもよいが、なかでも、層(A)が最内層であることが好ましい。層(A)が最内層である場合、層(A)の材料(a)は、FEPからなるものであることが好ましい。

本発明におけるCTFE共重合体含有積層体は、上記層(D)を有する3層以上の構造である場合、層(A)が最内層、層(B)が中間層及び層(D)が最外層であることが好ましく、該最内層は、導電性であることがより好ましい。該導電性の最内層としては、カーボンブラック等の導電性物質を添加してなるものが好ましい。

[0045] 本発明におけるCTFE共重合体含有積層体は、特に、流体移送部材であることが好ましいが、各種用途に使用することができる。該用途としては、例えば、半導体工場や化学工場の薬液供給配管チューブ、ライニング配管材料のライニングシート又はライニングチューブ;薬液貯槽のライニングシート;半導体洗浄装置やコータデベロッパ装置内の薬液配管チューブ;薬液、医薬品、食品等の容器及びパッケージ材;太陽電池フィルム;農業フィルム;自動車用燃料配管チューブ;水殺菌用チューブ;電子部品防湿フィルム等の防湿フィルム又はチューブ;薬液貯槽等の液面計;防火安全硝子用のフィルム;等が挙げられる。

[0046] 本発明におけるCTFE共重合体含有積層体を流体移送部材として使用する場合、例えば、半導体工場や化学工場の薬液;半導体洗浄装置やコータデベロッパ装置内の薬液;等を流体とすることができる。

上記薬液としては、例えば、塩酸、フッ酸、硝酸、硫酸、リン酸、発煙硝酸、過酸化水素水、王水、アンモニア水、フッ酸/硝酸の混酸、硝酸/酢酸/リン酸の混合液、アミン、現像液等が挙げられる。

本発明におけるCTFE共重合体は、上述のように耐薬液低透過性に優れていることに加え、水蒸気、窒素、アンモニア、酸素、水素等のガスバリア性にも優れるため、本発明におけるCTFE共重合体含有積層体は、チューブ、フィルム等として、外部から

のガスの侵入も防ぐことができ、各種ガスを混入させることなく流体を移送することができるので、内容物の品質を維持することができる。

発明の効果

[0047] 本発明のCTFE共重合体含有積層体は、上記構成よりなるものであるため、優れた外観、対薬液低透過性、界面融着性及び耐クラック性能を有する。

本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法は、PFA層又はFEP層と、CTFE共重合体層とを有する積層体の成形時におけるCTFE共重合体層の熱劣化を抑制し、優れた外観、対薬液低透過性、界面融着性及び耐クラック性能を有する積層体を作成することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0048] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例及び比較例に限定されるものではない。

[0049] 合成例1

水1320kgを収容できるジャケット付攪拌式重合槽に、脱ミネラルした純水392kgを仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後、窒素ガスを真空中で排除した。次いでオクタフルオロシクロブタン307kg、クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕5.8kg、テトラフルオロエチレン〔TFE〕49.6kg、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)〔PPVE〕27.7kgを圧入し、温度を35℃に調節し、攪拌を開始した。ここへ重合開始剤としてジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート〔NPP〕の50質量%メタノール溶液0.8kgを添加して重合を開始した。重合中には、所望の共重合体組成と同組成に調製した混合モノマー(CTFE:TFE:PPVE(モル%)=25:73:2)を、槽内圧力が0.80MPaを維持するように追加仕込みしながら、総追加仕込量が対溶媒比で70質量%に達するまで重合した後、槽内の残存ガスを排気して、生成したポリマーを取り出し、脱ミネラルした純水で洗浄し、乾燥させて、粒状粉末のCTFE共重合体を209kg得た。次いでφ50mm短軸押出し機を用いてシリンダー温度320℃にて熔融混練を行い、CTFE共重合体ペレットを得た。

[0050] 合成例2

水1320kgを収容できるジャケット付攪拌式重合槽に、脱ミネラルした純水392kgを

仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後、窒素ガスを真空で排除した。次いでオクタフルオロシクロブタン307kg、クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕8.3kg、テトラフルオロエチレン〔TFE〕49.6kg、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)〔PPVE〕29.0kgを圧入し、温度を35℃に調節し、攪拌を開始した。ここへ重合開始剤としてジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート〔NPP〕の50質量%メタノール溶液0.8kgを添加して、重合を開始した。重合中には、所望の共重合体組成と同組成に調製した混合モノマー(CTFE:TFE:PPVE(モル%)=28:70:2)を、槽内圧力が0.80MPaを維持するように追加仕込みしながら、総追加仕込量が対溶媒比で70質量%に達するまで重合した後、槽内の残存ガスを排気して、生成したポリマーを取り出し、脱ミネラルした純水で洗浄し、乾燥させて、粒状粉末のCTFE共重合体を209kg得た。次いでφ50mm短軸押し機を用いてシリンダー温度320℃で熔融混練を行い、CTFE共重合体ペレットを得た。

[0051] 合成例3

水1320kgを収容できるジャケット付攪拌式重合槽に、脱ミネラルした純水392kgを仕込み、内部空間を純窒素ガスで充分置換した後、窒素ガスを真空で排除した。次いでオクタフルオロシクロブタン307kg、クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕18kg、テトラフルオロエチレン〔TFE〕35kg、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)〔PPVE〕22kgを圧入し、温度を35℃に調節し、攪拌を開始した。ここへ重合開始剤としてジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート〔NPP〕の50質量%メタノール溶液を3.2kg添加して、重合を開始した。重合中には、所望の共重合体組成と同組成に調製した混合モノマー(CTFE:TFE:PPVE(モル%)=37:61:2)を、槽内圧力が0.69MPaを維持するように追加仕込みしながら、総追加仕込量が対溶媒比で70質量%に達するまで重合した後、槽内の残存ガスを排気して、生成したポリマーを取り出し、脱ミネラルした純水で洗浄し、乾燥させて、粒状粉末のCTFE共重合体を209kg得た。次いで、φ50mm短軸押し機を用いてシリンダー温度280℃にて熔融混練を行い、CTFE共重合体ペレットを得た。

[0052] 各合成例から得られたCTFE共重合体ペレットについて、下記物性評価を行った。

[0053] 1. CTFE、TFE及びPPVEの含量

^{19}F -NMR分析法及び元素分析法で得られる塩素の含有質量%から算出される値である。

2. 融点

示差走査熱量計[DSC](商品名:RDC220、セイコー電子社製)を用いて、試料3mgを $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で室温から昇温し、溶融ピークの温度を融点とした。

3. MFR

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、 330°C の温度、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)である。

4. 熱分解開始温度

示差熱・熱重量測定装置[TG-DTA](商品名:TG/DTA6200、セイコー電子社製)を用い、試料10mgを昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で室温から昇温し、試料が1質量%減少した温度をもって分解開始温度とした。

結果を表1に示す。

[0054] [表1]

	クロロトリフルオロエチレン共重合体組成 (モル%)			ポリマー物性		
	CTFE	TFE	PPVE	融点($^{\circ}\text{C}$)	MFR (g/10min)	熱分解開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)
合成例1	25	73	2	246	6.0	430
合成例2	28	70	2	242	7.0	425
合成例3	37	61	2	230	8.5	402

[0055] 実施例1

2種2層のチューブ用多層ダイとして、図3に示すような2層が接触する前のそれぞれの流路の間に空気層の断熱層があり、それぞれの層の流路を加熱するヒーターが設置されたダイを用い、合成例1で得られたCTFE共重合体ペレットを外層とし、PFA樹脂(ネオフロンPFA AP-231SH(MFR=2.0g/10分、 372°C 測定)ダイキン工業株式会社製)を内層として、表3記載の多層押出成形条件にてPFA層とCTFE共重合体層からなる2層積層チューブを得た。

[0056] 実施例2

内層に使用するPFA樹脂について、不安定末端基が炭素数 10^6 個あたり1個も存在しないよう、フッ素ガスを窒素で30容量%に希釈したガス混合物の存在下に、 200°C の温度にて15時間接触させることにより予め末端フッ素化処理を行ったPFA(MFR=2.0g/10分、 372°C 測定)を用いた以外は、実施例1と同様に積層チューブを作成した。但し、使用した2種2層のチューブ用多層ダイとしては、図4に示すものである。

なお、本実施例において、不安定末端基の数は、重合体をコールドプレスにて厚さ0.25~0.35mmのフィルムとし、フーリエ変換式赤外吸光分光計[IR](パーキンエルマ社製)を用いて、波数 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ の範囲で分析を行い、もはやスペクトルに実質的差異がみられなくなるまで十分にフッ素化した標準サンプルとの差スペクトルを取得し、各不安定な末端基に帰属される波数での吸光度を読み取り、次式に従って炭素数 10^6 個あたりの個数として算出したものである。

$$\text{炭素数}10^6\text{個あたりの不安定な末端基の個数} = I \times K / t$$

(上記式において、Iは上記吸光度、Kは下表に示す補正係数、tは測定に供したフィルムの厚さ(単位:mm)である。)

補正係数Kを、表2に示す。

[0057] [表2]

不安定末端基	波数 (cm^{-1})	補正係数
·COF	1880	405
·COOH	1815 1779	455
·COOCH ₃	1789	355
·CONH ₂	3436	480
·CH ₂ OH	3648	2325

[0058] 実施例3

合成例2で得られたCTFE共重合体ペレットを外層とし、FEP樹脂(ネオフロンFEP NP30(MFR=3.0g/10分、 372°C 測定;ダイキン工業社製)を内層とし、表3に示す多層押出成形条件にする以外は、実施例2と同様のダイにて、積層チューブを得た。

[0059] 実施例4

合成例3で得られたCTFE共重合体ペレットを外層とし、FEP樹脂(ネオフロンFEP NP3000(MFR=30.0g/10分、372°C測定)、ダイキン工業社製)を内層とし、表3に示す多層押出成形条件にする以外は、実施例1と同様にして積層チューブを得た。

[0060] 実施例5

2種3層用のフィルム多層ダイとして、3層が接触する前のそれぞれの流路の間に空気層の断熱層があり、それぞれの層の流路を加熱するヒーターが設置されたダイを用い、合成例1で得られたCTFE共重合体ペレットを中間層とし、PFA樹脂(ネオフロンPFA AP-221SH(MFR=8.0g/10分、372°C測定)、ダイキン工業社製)を両外側層として、表3に示す多層押出成形条件でPFA層とCTFE系共重合体層とからなる3層積層フィルムを得た。

[0061] 実施例6

2種2層用のフィルム多層ダイとして、2層が接触する前のそれぞれの流路の間に空気層の断熱層があり、それぞれの層の流路を加熱するヒーターが設置されたダイを用い、合成例2で得られたCTFE共重合体ペレットとFEP樹脂(ネオフロンFEP NP21(MFR=7.0g/10分、372°C測定;ダイキン工業社製))を表3に示す多層押出成形条件にて、FEP層とCTFE共重合体層とからなる2層積層フィルムを得た。

[0062] 比較例1

2種2層のチューブ用多層ダイとして、図3に示すダイの構造のうち2層が接触する前のそれぞれの流路の間に断熱層と内部ヒーターがなく、ダイの外側のみにヒーターが設置されているダイを用い、合成例1で得られたCTFE共重合体ペレットを外層とし、PFA樹脂(ネオフロンPFA AP-231SH、ダイキン工業社製)を内層として、表3に示す多層押出成形条件にて、PFA層とCTFE共重合体層とからなる2層積層チューブを得た。

[0063] 比較例2

合成例2で得られたCTFE共重合体を外層とし、FEP樹脂(ネオフロンFEP NP30、ダイキン工業社製)を内層として、表3に示す多層押出成形条件にする以外は、比

較例1と同様に積層チューブを得た。

[0064] 比較例3及び比較例4

比較例1と同様の外層材および内層材を用い、表3に示す多層押出成形条件にする
以外は、比較例1と同様に積層チューブを得た。

[0065] [表3]

	押出機シンダナー温度			接触前ダイ内流路温度			接触部におけるダイ温度 (°C)	チューブ又はフィルム引取り速度 m/min	各層の厚み内層* /(中間層)/外層* mm/(mm)/mm
	内層*材料/温度(°C)	中間層材料/温度(°C)	外層*材料/温度(°C)	内層*流路温度(°C)	中間層流路温度(°C)	外層*流路温度(°C)			
実施例1	PFA/390	—	合成例1/330	360	—	330	365	0.6	1.1/0.5
実施例2	PFA/390	—	合成例1/330	360	—	330	365	0.6	1.1/0.5
実施例3	FEP/380	—	合成例2/320	360	—	320	360	0.8	1.1/0.5
実施例4	FEP/340	—	合成例3/280	320	—	270	320	1.0	1.1/0.5
実施例5	PFA/380	合成例1/330	PFA/380	360	330	360	360	0.7	0.18/0.15/0.17
実施例6	FEP/370	—	合成例2/320	360	—	320	350	0.5	0.35/0.15
比較例1	PFA/390	—	合成例1/330	370	—	360	390	0.6	外層発泡し積層できず
比較例2	FEP/380	—	合成例2/320	370	—	360	390	0.8	外層発泡し積層できず
比較例3	PFA/390	—	合成例1/330	390	—	370	370	0.6	外層発泡し積層できず
比較例4	PFA/390	—	合成例1/330	390	—	330	400	0.6	外層発泡し積層できず

*フィルムの実施例5~6については、内・外の別はなく、一層と他層とを表す。

[0066] ・積層体(積層チューブ又はフィルム)の評価

各実施例及び各比較例から得られた積層チューブ又はフィルムを、以下の方法にて評価した。

1. 35質量%塩酸透過係数

(1) 積層フィルムの測定

図1に示す2個のガラス容器12a及び12b(何れも容量200ml)の中央にフッ素ゴム製のリング13を用いて、サンプルシート11を挟み込んだ。サンプルシート11の片側の容器12aに35質量%の塩酸を、他方の容器12bに純水をそれぞれ200mlずつ入れて、25℃の恒温槽内に静置した(このときサンプルシート11の接液面は70mmφとする)。この状態で放置し、純水側の容器12bのサンプリング口14から1mlほどサンプリングを行い、その純水中に含まれる塩素イオン濃度Y(ppm)をイオンクロマトグラフ(商品名:IC7000-E、横河電気社製)を用いて定量し、下記式を用いて算出した。

(2) 積層チューブの測定

図2に示すように、30cm長さに切断したチューブ21の片末端を熱により溶封し、チューブ21内に52mlの35質量%塩酸を入れ、もう一方のチューブ末端も溶封した。塩酸の入ったチューブ21をガラス管22に挿入し、フッ素ゴム製のパッキン23を用いて固定した。ついで、サンプリング口24から純水を110ml仕込み、25℃の恒温槽内においた。このときパッキン23間のチューブが純水に接液しており、接液部分の長さは18.5cmであった。この状態で放置し、サンプリング口24から1mlほどサンプリングを行い、その純水中に含まれる塩素イオン濃度をシートでの透過試験同様にイオンクロマトグラフを用いて定量し、下記式を用いて算出した。

[0067] 式: $X = (\beta \times \text{膜厚}) / \text{断面積}$

β : Tに対し、 α をプロットしたとき、 α がTに対して直線的に変化している期間(T β)の傾き

α : 透過総量(単位:g) = $Y \times W \times 10^{-6}$ (単位:g/秒)

W: 純水量(単位:ml)

T: 透過開始(塩酸を容器に投入した時点)からサンプリングまでの経過時間(単位:秒)

膜厚:シートの厚み又はチューブの肉厚(単位:cm、マイクロメータで測定。)

断面積:透過試験機において、サンプルシート又はチューブの純水が接している部分の面積(単位:cm²)

[0068] 2. CTFE共重合体層の界面融着性(接着強度)

チューブ状又はフィルム状の積層体から1cm幅のテストピースを切り取り、テンシロン万能試験機(オリエンテック社製)を用いて、25mm/分の速度で180° 剥離試験を行い、伸び量-引張強度グラフにおける極大5点の平均値として求めた。

3. 外観

目視にて評価した。

評価結果を、表4に示す。

[0069] [表4]

	積層体の透過係数 35質量%塩酸	CTFE共重合体層との融着性	積層体の外観
	$\times 10^{-13}$ (g·cm)/(cm ² ·秒)	N/cm	
実施例1	0.7	61	発泡、着色なし
実施例2	0.7	59	発泡、着色なし
実施例3	0.6	56	発泡、着色なし
実施例4	0.4	25	発泡、着色なし
実施例5	0.8	51	発泡、着色なし
実施例6	0.7	53	発泡、着色なし
比較例1	—	外層発泡し積層できず	発泡し、黄色変
比較例2	—	外層発泡し積層できず	発泡し、黄色変
比較例3	—	外層発泡し積層できず	発泡し、黄色変
比較例4	—	外層発泡し積層できず	発泡し、黄色変

[0070] 外層について、接着前ダイ内流路温度を本発明の範囲外にして共押出した各比較例では、成形体を成形することができなかった。一方、各実施例から得られた成形体は、どれも35質量%塩酸透過係数及び接着強度に優れており、20N/cmで剥離

不可であったが、内層としてPFAを形成した実施例1、2及び5の積層体は、接着強度に特に優れており、内層としてFEPを形成した実施例3、4及び6の積層体は、35質量%塩酸透過係数が低い傾向にあった。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明のCTFE共重合体含有積層体は、上記構成よりなるものであるため、優れた外観、対薬液低透過性、界面融着性及び耐クラック性能を有する。

本発明のCTFE共重合体含有積層体製造方法は、PFA層又はFEP層と、CTFE共重合体層とを有する積層体の成形時におけるCTFE共重合体層の熱劣化を抑制し、優れた外観、対薬液低透過性、界面融着性及び耐クラック性能を有する積層体を作成することができる。

図面の簡単な説明

[0072] [図1]積層フィルムに関する35質量%塩酸透過試験に用いた実験装置の模式図である。

[図2]積層チューブに関する35質量%塩酸透過試験に用いた実験装置の模式図である。

[図3]本発明における2種2層のチューブ用多層ダイの一例の模式図である。

[図4]本発明における2種2層のチューブ用多層ダイの一例の模式図である。

符号の説明

- [0073] 11 サンプルシート
12a ガラス容器(35質量%塩酸入り)
12b ガラス容器(純水入り)
13 Oーリング
14 サンプルリング口
21 チューブ
22 ガラス管
23 パッキン
24 サンプルリング口
31、41 ヒーター部

32 空気層

33、43 内層側

34、44 外層側

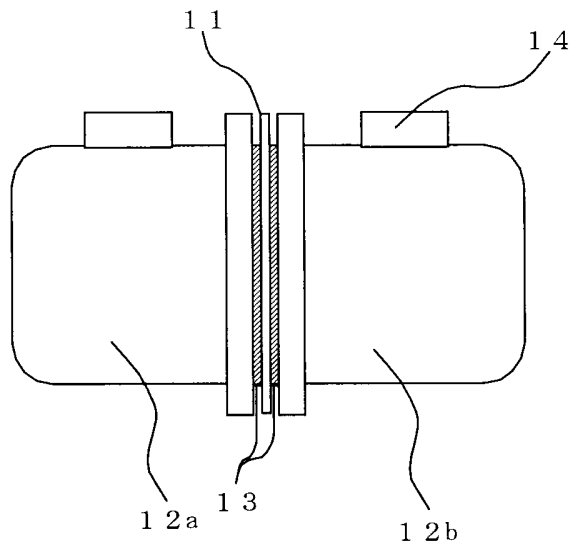
請求の範囲

- [1] テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル共重合体及び／又は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からなる層(A)と、クロロトリフルオロエチレン共重合体からなる層(B)とを有するクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体であって、
前記層(A)と前記層(B)とは、多層ダイ内において前記層(A)の材料(a)と前記層(B)の材料(b)とが接触する前における流路温度を前記材料(a)が流れる流路(pa)について300～400℃、前記材料(b)が流れる流路(pb)について250～350℃とする条件下に共押出成形することにより積層してなるものである
ことを特徴とするクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体。
- [2] 多層ダイ内において材料(a)と材料(b)との接触部におけるダイ温度を280～380℃とする条件下に共押出成形することにより積層してなるものである請求項1記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体。
- [3] 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は、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン2元共重合体、及び／又は、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン／パーフルオロビニルエーテル3元共重合体である請求項1又は2記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体。
- [4] クロロトリフルオロエチレン共重合体は、炭素数 10^6 個あたり不安定末端基が40個以下である請求項1、2又は3記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体。
- [5] テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル共重合体及び／又は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は、炭素数 10^6 個あたり不安定末端基が40個以下である請求項1、2、3又は4記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体。
- [6] チューブ、パイプ、シート又はフィルムである請求項1、2、3、4又は5記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体。
- [7] 層(A)は、最内層である請求項6記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体。
- [8] 流体移送部材である請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のクロロトリフルオロエチレン

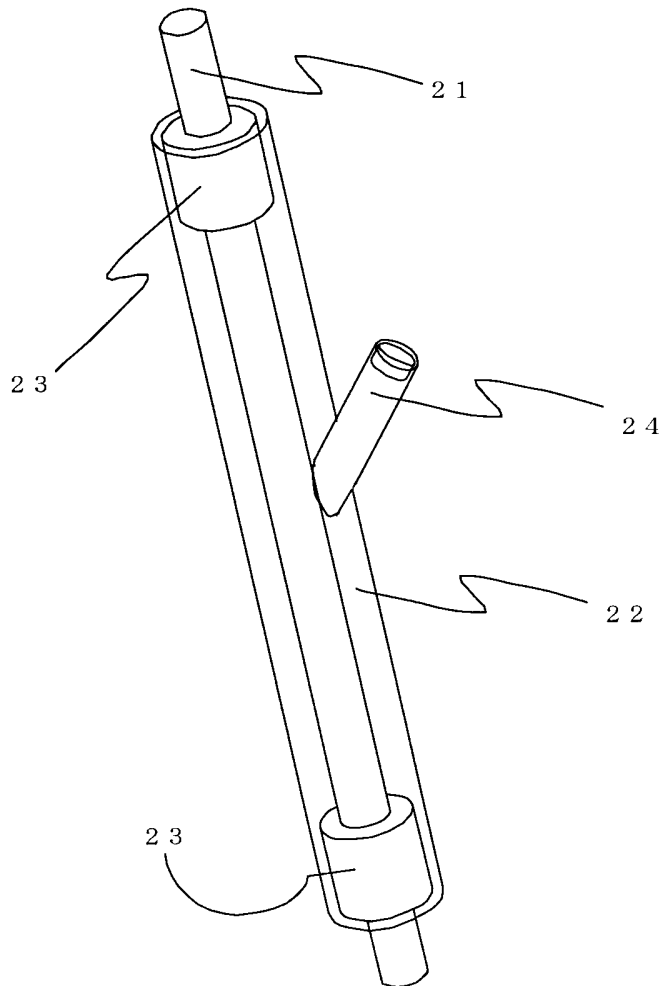
共重合体含有積層体。

- [9] テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル共重合体及び／又は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からなる層(A)と、クロロトリフルオロエチレン共重合体からなる層(B)とを有するクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体を製造するためのクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体製造方法であって、
前記層(A)の材料(a)を押出機により混練したのち多層ダイに移送し流路温度を300～400℃とした流路(pa)内に導入する工程(1)、及び、
前記層部(B)の材料(b)を前記押出機とは別の押出機により混練したのち前記多層ダイに移送し流路温度を250～350℃とした流路(pb)内に導入する工程(2)を含むことを特徴とするクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体製造方法。
- [10] 工程(1)及び工程(2)の後に、流路(pa)と流路(pb)との接触部におけるダイ温度を280～380℃として材料(a)と材料(b)とを共押出成形により押出すことにより層(A)と層(B)との積層体を形成する工程(3)を含む請求項9記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体製造方法。
- [11] 多層ダイは、流路(pa)と流路(pb)とを介在する断熱部、並びに、前記流路(pa)を加熱するヒーター及び前記流路(pb)を加熱するヒーターを有する請求項9又は10記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体製造方法。
- [12] 断熱部は、エア層である請求項11記載のクロロトリフルオロエチレン共重合体含有積層体製造方法。

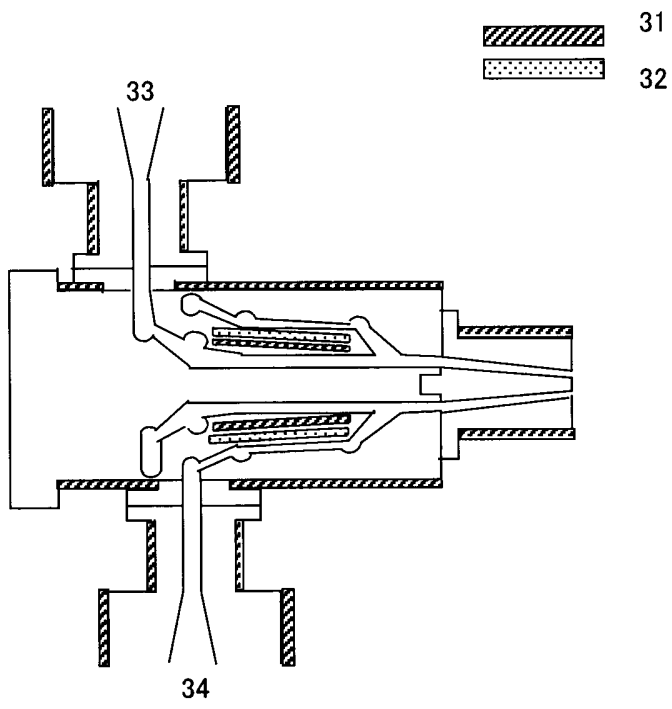
[図1]



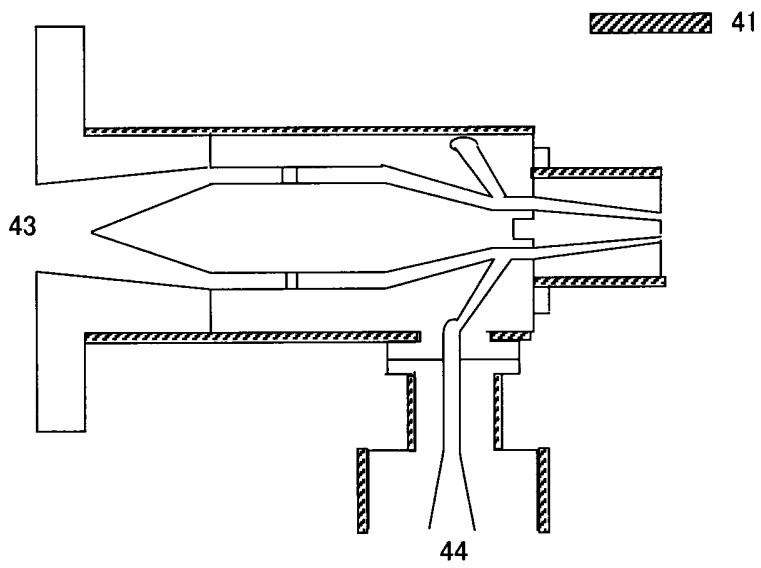
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01), **B29C47/06**(2006.01), **B32B1/08**(2006.01), **C08F214/18**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C47/00-47/96, B29D9/00, B32B1/00-43/00, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-137900 A (Nichias Corp.), 27 May, 1997 (27.05.97), Claim 1; Par. Nos. [0010] to [0013] (Family: none)	1-3, 6-8, 1-12
X Y	JP 2005-528244 A (3M Innovative Properties Co.), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims 1, 7, 11, 19, 20, 22; Par. Nos. [0001], [0012], [0030], [0031], [0034] & US 2003/198771 A1 & EP 1497112 A1 & WO 2003/089232 A1	1-3, 6-8 1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2006 (05.06.06)

Date of mailing of the international search report
13 June, 2006 (13.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304759

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-74692 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Claims 1, 2; Par. Nos. [0001], [0006], [0008] to [0010]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-12
Y	JP 2001-517158 A (A Von Rubber & Plastics, Inc.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claims; page 7, line 20 to page 8, line 3; page 9, lines 2 to 11; Figs. 1 to 3 & US 1997/5641445 A1 & EP 0980306 A1 & WO 1998/046412 A1	1-12
Y	JP 63-222833 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 16 September, 1988 (16.09.88), Claims; page 2, upper left column, lines 10 to 20; lower left column, lines 7 to 13 (Family: none)	1-12
Y	WO 2001/070485 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 27 September, 2001 (27.09.01), Page 24, lines 9 to 12 & US 2004/060642 A1 & EP 1283101 A1	1-12
Y	JP 10-274898 A (NTN Corp.), 13 October, 1988 (13.10.88), Par. No. [0043] (Family: none)	1-12
Y	JP 4-20507 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 January, 1992 (24.01.92), Claims; page 2, upper right column, line 19 to page 3, upper left column, line 1 & US 1992/5115038 A1 & EP 457255 A2	4-8
Y	JP 10-87746 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Par. Nos. [0007], [0008], [0016], [0017] (Family: none)	4-8
Y	WO 2000/47641 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 17 August, 2000 (17.08.00), Page 5, lines 14 to 16 & US 6716942 B1 & EP 1193275 A4	4-8
A	JP 54-110285 A (PCUK Products Chimiques Uqine Kuhlmann), 29 August, 1979 (29.08.79), Full text & US 1980/4221757 A1 & US 1981/4291099 A1 & EP 0003449 B1	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304759

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-61524 A (Mitsui Porikemikaru Kabushiki Kaisha), 14 April, 1982 (14.04.82), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B32B27/30(2006.01), B29C47/06(2006.01), B32B1/08(2006.01), C08F214/18(2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B29C47/00-47/96, B29D9/00, B32B1/00-43/00, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-137900 A (ニチアス株式会社) 1997.05.27, 請求項1, 段落【0010】-【0013】(ファミリーなし)	1-3, 6-8,
Y		1-12
X	J P 2005-528244 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2005.09.22, 請求項1, 7, 11, 19, 20及び22, 段落【0001】、【0012】、【0030】、【0031】及び【0034】 & US 2003/198771 A1 & EP 1497112 A1 & WO 2003/089232 A1	1-3, 6-8
Y		1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05.06.2006	国際調査報告の発送日 13.06.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岸 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4 S 3549
---	--	----------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-74692 A (株式会社日本製鋼所) 2004. 03. 11, 請求項1及び2, 段落【0001】, 【0006】及び【0008】-【0010】, 図1-4 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2001-517158 A (エイヴォン プロパティーマネージメント カンパニー) 2001. 10. 02, 特許請求の範囲, 第7頁第20行-第8頁第3行, 第9頁第2-11行, 図1-3 & US 1997/5641445 A1 & EP 0980306 A1 & WO 1998/046412 A1	1-12
Y	JP 63-222833 A (住友ベークライト株式会社) 1988. 09. 16, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第10-20行, 左下欄第7行-13行 (ファミリーなし)	1-12
Y	WO 2001/070485 A1 (ダイキン工業株式会社) 2001. 09. 27, 第24頁第9-12行 & US 2004/060642 A1 & EP 1283101 A1	1-12
Y	JP 10-274898 A (エヌティエヌ株式会社) 1988. 10. 13, 段落【0043】 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 4-20507 A (ダイキン工業株式会社) 1992. 01. 24, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第19行-第3頁左上欄第1行 & US 1992/5115038 A1 & EP 457255 A2	4-8
Y	JP 10-87746 A (旭硝子株式会社) 1998. 04. 07, 段落【0007】, 【0008】, 【0016】及び【0017】 (ファミリーなし)	4-8
Y	WO 2000/47641 A1 (ダイキン工業株式会社) 2000. 08. 17, 第5頁第14-16行 & US 6716942 B1 & EP 1193275 A4	4-8
A	JP 54-110285 A (プロデュイ シミック ユージヌ クールマン) 1979. 08. 29, 全文 & US 1980/4221757 A1 & US 1981/4291099 A1 & EP 0003449 B1	1-12
A	JP 57-61524 A (三井ポリケミカル株式会社) 1982. 04. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-12