

(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2016-124909

(P2016-124909A)

(43) 公開日 平成28年7月11日(2016.7.11)

(51) Int.Cl.
C08F 8/42 (2006.01)

F I
C08F 8/42

テーマコード (参考)
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2014-264874 (P2014-264874)
(22) 出願日 平成26年12月26日 (2014.12.26)

(71) 出願人 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
(74) 代理人 100106909
弁理士 棚井 澄雄
(74) 代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
(74) 代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
(74) 代理人 100106057
弁理士 柳井 則子
(72) 発明者 中西 智亮
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素樹脂架橋体の製造方法、成形体の製造方法および含フッ素樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 簡便な方法で含フッ素樹脂を架橋でき、得られる成形体のクリープ変位が小さくかつ機械的強度が高い、含フッ素樹脂架橋体の製造方法、成形体の製造方法および含フッ素樹脂組成物の提供。

【解決手段】 酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方に由来するカルボン酸イオンと、2価以上の金属イオンとがイオン結合してなる架橋構造を有する含フッ素樹脂架橋体の製造方法であって、酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方を有する含フッ素樹脂(A)と特定の架橋構造形成用化合物(B)とを含む含フッ素樹脂組成物を、前記含フッ素樹脂(A)の融点以上に加熱して、前記架橋構造を形成する含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方に由来するカルボン酸イオンと、2価以上の金属イオンとがイオン結合してなる架橋構造を有する含フッ素樹脂架橋体の製造方法であって、

酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方を有する含フッ素樹脂(A)と架橋構造形成用化合物(B)とを含む含フッ素樹脂組成物を、前記含フッ素樹脂(A)の融点以上に加熱して、前記架橋構造を形成し、

前記カルボン酸イオンが酸無水物基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)、または、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)であり、

前記カルボン酸イオンがカルボキシ基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)、または、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)であることを特徴とする、含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

(B1) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含み、かつ酸無水物基を開環し得る化合物。

(B2) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含む化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

(B3) 酸無水物基を開環し得る化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

【請求項 2】

前記含フッ素樹脂組成物における、前記含フッ素樹脂(A)が有する前記酸無水物基および前記カルボキシ基のモル濃度ならびに前記架橋構造形成用化合物(B)が有する金属のモル濃度が、下式(1)を満たす、請求項1に記載の含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

$$0.01 \leq (Z \times n) / (X + 2Y) \leq 1, 000 \dots (1)$$

[式(1)において、Zは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記架橋構造形成用化合物(B)が有する金属のモル濃度(mol/g)であり、nは前記金属が前記金属イオンとなった場合の価数であり、Xは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂(A)が有する前記カルボキシ基のモル濃度(mol/g)であり、Yは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂(A)が有する前記酸無水物基のモル濃度(mol/g)である。]

【請求項 3】

前記含フッ素樹脂(A)がフルオロオレフィンに基づく単位を有する、請求項1または2に記載の含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

【請求項 4】

前記含フッ素樹脂(A)がさらにオレフィンに基づく単位またはペルフルオロビニルエーテルに基づく単位を有する、請求項3に記載の含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

【請求項 5】

前記含フッ素樹脂(A)がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、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)共重合体および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群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~4のいずれか一項に記載の含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

【請求項 6】

前記含フッ素樹脂組成物を溶融混練することによって前記架橋構造を形成する、請求項1~5のいずれか一項に記載の含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

【請求項 7】

請求項1~6のいずれか一項に記載の含フッ素樹脂架橋体の製造方法により、含フッ素樹脂架橋体を溶融成形して成形体を得ることを特徴とする、成形体の製造方法。

【請求項 8】

前記成形体が電線用被覆材である、請求項7に記載の成形体の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方に由来するカルボン酸イオンと、2価以上の金属イオンとがイオン結合してなる架橋構造を有する含フッ素樹脂架橋体の製造に用いる含フッ素樹脂組成物であって、

酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方を有する含フッ素樹脂(A)と架橋構造形成用化合物(B)とを含み、

前記カルボン酸イオンが酸無水物基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)、または、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)であり、

前記カルボン酸イオンがカルボキシ基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)、または、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)であることを特徴とする含フッ素樹脂組成物。

(B1) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含み、かつ酸無水物基を開環し得る化合物。

(B2) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含む化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

(B3) 酸無水物基を開環し得る化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

【請求項 10】

前記含フッ素樹脂(A)が有する前記酸無水物基および前記カルボキシ基のモル濃度ならびに前記架橋構造形成用化合物(B)が有する金属のモル濃度が、下式(1)を満たす、請求項9に記載の含フッ素樹脂組成物。

$$0.01 \leq (Z \times n) / (X + 2Y) \leq 1, 000 \dots (1)$$

[式(1)において、Zは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記架橋構造形成用化合物(B)が有する金属のモル濃度(mol/g)であり、nは前記金属が前記金属イオンとなった場合の価数であり、Xは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂(A)が有する前記カルボキシ基のモル濃度(mol/g)であり、Yは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂(A)が有する前記酸無水物基のモル濃度(mol/g)である。]

【請求項 11】

前記含フッ素樹脂(A)がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、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)共重合体および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群から選ばれる少なくとも1種である、請求項9または10に記載の含フッ素樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素樹脂架橋体の製造方法、成形体の製造方法および含フッ素樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

含フッ素樹脂は、耐溶剤性、低誘電特性、低表面エネルギー性、非粘着性、耐候性等に優れていることから、汎用の樹脂製品では使用できない種々の用途に用いられている。中でも、樹脂を含む成形体が高温の過酷な環境下におかれる用途においては、高温下でも樹脂の分解が生じず、かつ機械的強度が損なわれない必要があるため、含フッ素樹脂が好まれている。

【0003】

含フッ素樹脂は、高温に対する機械的強度のさらなる向上を図るため、架橋処理が施されることがある。例えば、特許文献1には、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(以下、「ETFE」ともいう。)を含む含フッ素樹脂組成物を電子線照射により架橋し

10

20

30

40

50

た含フッ素樹脂架橋体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平7-169340号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載された発明は、電子線照射のプロセスに時間とコストがかかるため煩雑である。また、本発明者らは、特許文献1の発明に基づいて得られた成形体が、小さいクリープ変位と高い機械的強度とを両立できないことを見いだした。すなわち、電子線を高照度で当てるとクリープ変位は小さくなるが、含フッ素樹脂が主鎖切断されて機械的強度が低下する。

本発明は、簡便な方法で含フッ素樹脂を架橋でき、得られる成形体のクリープ変位が小さかつ機械的強度が高い、含フッ素樹脂架橋体の製造方法、成形体の製造方法および含フッ素樹脂組成物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下[1]~[11]の構成を有する含フッ素樹脂架橋体の製造方法、成形体の製造方法および含フッ素樹脂組成物を提供する。

[1] 酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方に由来するカルボン酸イオンと、2価以上の金属イオンとがイオン結合してなる架橋構造を有する含フッ素樹脂架橋体の製造方法であって、酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方を有する含フッ素樹脂(A)と架橋構造形成用化合物(B)とを含む含フッ素樹脂組成物を、前記含フッ素樹脂(A)の融点以上に加熱して、前記架橋構造を形成し、前記カルボン酸イオンが酸無水物基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)、または、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)であり、前記カルボン酸イオンがカルボキシ基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)、または、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)であることを特徴とする、含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

(B1) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含み、かつ酸無水物基を開環し得る化合物。

(B2) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含む化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

(B3) 酸無水物基を開環し得る化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

[2] 前記含フッ素樹脂組成物における、前記含フッ素樹脂(A)が有する前記酸無水物基および前記カルボキシ基のモル濃度ならびに前記架橋構造形成用化合物(B)が有する金属のモル濃度が、下式(1)を満たす、[1]の含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

$$0.01 \leq (Z \times n) / (X + 2Y) \leq 1, \quad (1)$$

[式(1)において、Zは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記架橋構造形成用化合物(B)が有する金属のモル濃度(mol/g)であり、nは前記金属が前記金属イオンとなった場合の価数であり、Xは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂(A)が有する前記カルボキシ基のモル濃度(mol/g)であり、Yは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂(A)が有する前記酸無水物基のモル濃度(mol/g)である。]

[3] 前記含フッ素樹脂(A)がフルオロオレフィンに基づく単位を有する、[1]または[2]の含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

[4] 前記含フッ素樹脂(A)がさらにオレフィンに基づく単位またはペルフルオロビニ

10

20

30

40

50

ルエーテルに基づく単位を有する、[3]の含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

[5]前記含フッ素樹脂(A)がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、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)共重合体および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群から選ばれる少なくとも1種である、[1]~[4]のいずれかの含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

[6]前記含フッ素樹脂組成物を溶融混練することによって前記架橋構造を形成する、[1]~[5]のいずれかの含フッ素樹脂架橋体の製造方法。

【0007】

[7]前記[1]~[6]のいずれかの含フッ素樹脂架橋体の製造方法により、含フッ素樹脂架橋体を溶融成形して成形体を得ることを特徴とする、成形体の製造方法。

[8]前記成形体が電線用被覆材である、[7]の成形体の製造方法。

[9]酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方に由来するカルボン酸イオンと、2価以上の金属イオンとがイオン結合してなる架橋構造を有する含フッ素樹脂架橋体の製造に用いる含フッ素樹脂組成物であって、酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方を有する含フッ素樹脂(A)と架橋構造形成用化合物(B)とを含み、前記カルボン酸イオンが酸無水物基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)、または、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)であり、前記カルボン酸イオンがカルボキシ基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)、または、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)であることを特徴とする含フッ素樹脂組成物。

(B1)2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含み、かつ酸無水物基を開環し得る化合物。

(B2)2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含む化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

(B3)酸無水物基を開環し得る化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

[10]前記含フッ素樹脂(A)が有する前記酸無水物基および前記カルボキシ基のモル濃度ならびに前記架橋構造形成用化合物(B)が有する金属のモル濃度が、下式(1)を満たす、[9]の含フッ素樹脂組成物。

$$0.01 \leq (Z \times n) / (X + 2Y) \leq 1, \quad 0.00 \leq \dots \leq (1)$$

[式(1)において、Zは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記架橋構造形成用化合物(B)が有する金属のモル濃度(mol/g)であり、nは前記金属が前記金属イオンとなった場合の価数であり、Xは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂(A)が有する前記カルボキシ基のモル濃度(mol/g)であり、Yは前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂(A)が有する前記酸無水物基のモル濃度(mol/g)である。]

[11]前記含フッ素樹脂(A)がエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、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)共重合体および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群から選ばれる少なくとも1種である、[9]または[10]の含フッ素樹脂組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、簡便な方法で含フッ素樹脂を架橋でき、得られる成形体のクリープ変位が小さくかつ機械的強度が高い、含フッ素樹脂架橋体の製造方法、成形体の製造方法および含フッ素樹脂組成物を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書において「モノマー」とは、ラジカル重合性不飽和基を有する化合物を意味する。「含フッ素モノマー」とは、フッ素原子を有するモノマーを意味する。「非含フッ素

10

20

30

40

50

モノマー」とは、フッ素原子を有しないモノマーを意味する。

「単位」とは、重合体中に存在して重合体を構成する、単量体に由来する部分を意味する。炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体の付加重合により生じる、該単量体に由来する単位は、該不飽和二重結合が開裂して生じた2価の単位である。また、ある単位の構造を重合体形成後に化学的に変換したのも単位という。なお、以下、場合により、個々の単量体に由来する単位をその単量体名に「単位」を付した名称と呼ぶ。

「含フッ素樹脂」とは、含フッ素モノマーに基づく単位を含有する樹脂である。

「酸無水物基」とは、同一分子内にある2つのカルボキシ基が脱水縮合して形成された基である。

【0010】

10

[含フッ素樹脂組成物]

本発明の含フッ素樹脂組成物は、酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方に由来するカルボン酸イオンと、2価以上の金属イオンとがイオン結合してなる架橋構造を有する含フッ素樹脂架橋体の製造に用いるものである。

該含フッ素樹脂組成物は、酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方を有する含フッ素樹脂(A)と架橋構造形成用化合物(B)とを含む。ただし、前記カルボン酸イオンが酸無水物基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)、または、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)および下記化合物(B3)である。また、前記カルボン酸イオンがカルボキシ基に由来する場合は、前記架橋構造形成用化合物(B)が、下記化合物(B1)、下記化合物(B2)、または、下記化合物(B1)および下記化合物(B2)である。

20

(B1) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含み、かつ酸無水物基を開環し得る化合物。

(B2) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含む化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

(B3) 酸無水物基を開環し得る化合物(ただし、前記化合物(B1)を除く)。

以下、各成分について説明する。

【0011】

(含フッ素樹脂(A))

30

含フッ素樹脂(A)は、酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方(以下、「官能基(I)」ともいう。)を有する。

【0012】

含フッ素樹脂(A)中の官能基(I)由来のカルボニル基の含有量は、含フッ素樹脂(A)の主鎖炭素数 1×10^6 個に対し10~60, 000個が好ましく、100~50, 000個がより好ましく、100~10, 000個が特に好ましい。

含フッ素樹脂(A)中の官能基(I)由来のカルボニル基の含有量が上記範囲の下限值以上であると、含フッ素樹脂(A)が架橋反応性に優れ、上記範囲の上限値以下であると、得られる含フッ素樹脂架橋体の耐熱性に優れる。

なお、「主鎖炭素数」とは、樹脂分子中の最長炭素鎖における炭素原子の数を意味する。

40

【0013】

官能基(I)の含有量は、核磁気共鳴(NMR)分析、赤外吸収スペクトル分析等の方法により、測定できる。例えば、特開2007-314720号公報に記載のように赤外吸収スペクトル分析等の方法を用いて、含フッ素樹脂(A)を構成する全単位中の官能基(I)を有する単位の割合(モル%)を求め、該割合から、官能基(I)の含有量を算出することができる。

なお、含フッ素樹脂(A)中の官能基(I)由来のカルボニル基の含有量は、該官能基(I)のうち酸無水物基に係る部分は、官能基(I)の含有量の2倍量として算出される。含フッ素樹脂(A)中の官能基(I)由来のカルボニル基の含有量は、該官能基(I)

50

のうちカルボキシ基に係る部分は、官能基（I）の含有量の等倍量として算出される。含フッ素樹脂（A）中に官能基（I）として酸無水物基およびカルボキシ基の両方が存在する場合の含フッ素樹脂（A）中の官能基（I）由来のカルボニル基の含有量は、それぞれを別々に算出し、両値を足して求められる。

【0014】

含フッ素樹脂（A）は、フッ素原子を有し、官能基（I）を有していれば、特に限定されない。官能基（I）は、主鎖末端に有していてもよく、側鎖に有していてもよい。主鎖末端には、製造時に用いられる、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できる。

含フッ素樹脂（A）は、耐熱性に優れる点から、テトラフルオロエチレン（以下、「TFE」ともいう。）、クロロトリフルオロエチレン（以下、「CTFE」ともいう。）、ビニルフルオリド、ビニリデンフルオリド（以下、「VdF」ともいう。）、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」ともいう。）等のフルオロオレフィンに基づく単位を有することが好ましい。成形性と耐熱性に優れる点から、さらにエチレン、プロピレン等のオレフィンに基づく単位（以下、「オレフィン単位」ともいう。）またはペルフルオロビニルエーテルに基づく単位を有することが好ましい。

【0015】

含フッ素樹脂（A）としては、例えば、ETFE、TFE-ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（以下、「PFA」ともいう。）、TFE-HFP共重合体（以下、「FEP」ともいう。）、TFE-HFP-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（以下、「EFE」ともいう。）、ポリクロロトリフルオロエチレン（以下、「PCTFE」ともいう。）系共重合体、エチレン-CTFE共重合体（以下、「ECTFE」ともいう。）、ポリビニリデンフルオリド（以下、「PVdF」ともいう。）系共重合体、ポリビニルフルオリド（以下、「PVF」ともいう。）系共重合体、TFE-HFP-VdF共重合体（以下、「THV」ともいう。）等のうち、官能基（I）を有するものが挙げられる。

中でも、成形性と耐熱性に優れる点から、ETFE、PFAおよびFEPからなる群から選ばれる少なくとも1種でかつ官能基（I）を有する重合体が好ましく、官能基（I）を有するPFAが特に好ましい。

【0016】

含フッ素樹脂（A）の具体例としては、TFEおよび/またはCTFEに基づく単位（a）と、カルボキシ基を有するモノマーまたは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、「環状炭化水素モノマー」ともいう。）に基づく単位（b）と、その他のモノマー（ただし、TFE、CTFE、カルボキシ基を有するモノマーおよび環状炭化水素モノマーを除く。）に基づく単位（c）とを含有する共重合体が挙げられる。

ここで、単位（b）の有するカルボキシ基または酸無水物基が、上述の官能基（I）に相当する。

【0017】

カルボキシ基を有するモノマーは、カルボキシ基およびラジカル重合性不飽和基を有する化合物をいう。

カルボキシ基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸およびこれらの塩等が挙げられる。

【0018】

環状炭化水素モノマーは、1つ以上の5員環または6員環からなる環状炭化水素であって、しかもカルボキシ基または酸無水物基と環内重合性不飽和基と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

10

20

30

40

50

た環状炭化水素、また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。

【0019】

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。

環状炭化水素モノマーはさらに酸無水物基(-CO-O-CO-)を有する。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、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。

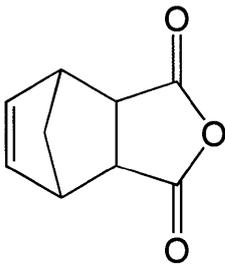
10

【0020】

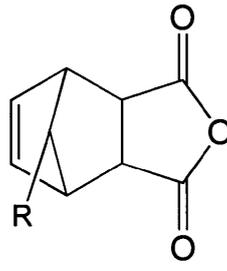
環状炭化水素モノマーの具体例としては、式(2)~(9)のいずれかで表される化合物、無水マレイン酸等が挙げられる。ここで、式(3)、(6)~(9)におけるRは、炭素数1~6の低級アルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子からなる群から選ばれるハロゲン原子、前記低級アルキル基中の水素原子がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキル基を示す。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0021】

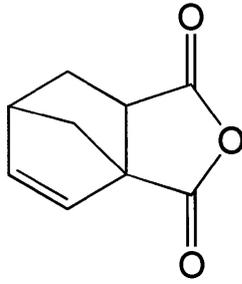
【化 1】



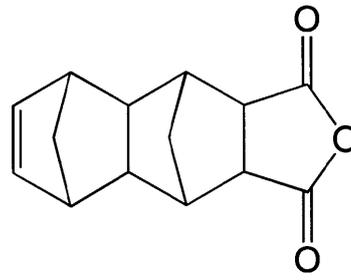
式 (2)



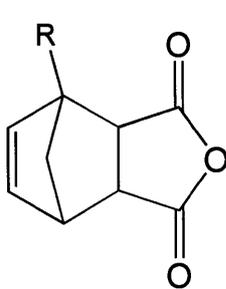
式 (3)



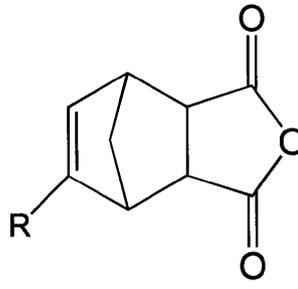
式 (4)



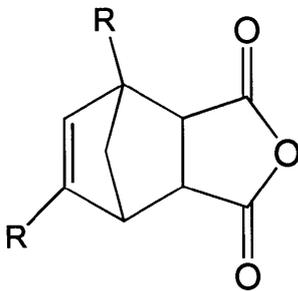
式 (5)



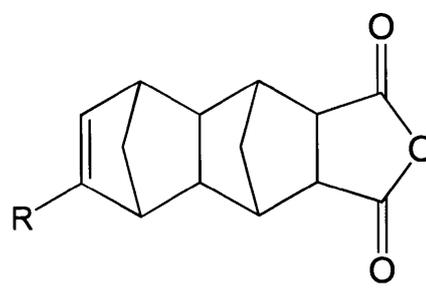
式 (6)



式 (7)



式 (8)



式 (9)

【0022】

上式(2)～(9)の環状炭化水素モノマーは公知化合物であり、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、市販品を使用できる。

【0023】

環状炭化水素モノマーとしては、中でも、無水イタコン酸(以下、「IAH」ともいう。)、無水シトラコン酸(以下、「CAH」ともいう。)および5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(以下、「NAH」ともいう。)からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。IAH、CAHおよびNAHからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いると、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(特開平11-

10

20

30

40

50

193312号公報参照。)を用いることなく、酸無水物基を有する含フッ素樹脂(A)を簡便に製造できる。

【0024】

単位(c)を形成するその他のモノマー(ただし、TFE、CTFE、カルボキシ基を有するモノマーおよび環状炭化水素モノマーを除く。)は、含フッ素モノマー(ただし、TFEおよびCTFEを除く。)でもよく、非含フッ素モノマー(ただし、カルボキシ基を有するモノマーおよび環状炭化水素モノマーを除く。)でもよく、これらの混合物でもよい。

【0025】

単位(c)を形成する含フッ素モノマーとしては、重合性二重結合を1つ有する含フッ素化合物が好ましく、例えば前述したフルオロオレフィン(ただし、TFEおよびCTFEを除く。)、 $CF_2 = CFOR^{f1}$ (ただし、 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。)、 $CF_2 = CFOR^{f2}SO_2X^1$ (ただし、 R^{f2} 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レン基、 X^1 はハロゲン原子または水酸基。)、 $CF_2 = CFOR^{f3}CO_2X^2$ (ただし、 R^{f3} 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レン基、 X^2 は炭素数3以下のアルキル基。)、 $CF_2 = CF(CF_2)_pOCF = CF_2$ (ただし、pは1または2。)、 $CH_2 = CX^3(CF_2)_qX^4$ (ただし、 X^3 は水素原子またはフッ素原子、qは2~10の整数、 X^4 は水素原子またはフッ素原子。)およびペルフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)等が挙げられる。

10

20

【0026】

これら含フッ素モノマーの中でも、VdF、HFp、 $CF_2 = CFOR^{f1}$ および $CH_2 = CX^3(CF_2)_qX^4$ からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、HFpおよび $CF_2 = CFOR^{f1}$ が特に好ましい。

$CF_2 = CFOR^{f1}$ としては、 $CF_2 = CFOCF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_8F$ 等が挙げられ、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_3$ (以下、「PPVE」ともいう。)が好ましい。

$CH_2 = CX^3(CF_2)_qX^4$ 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、 $CH_2 = CH(CF_2)_4F$ および $CH_2 = CH(CF_2)_2F$ が好ましい。

30

【0027】

単位(c)を形成する非含フッ素モノマー(ただし、カルボキシ基を有するモノマーおよび環状炭化水素モノマーを除く。)としては、重合性二重結合を1つ有する非含フッ素化合物が好ましく、例えば前述したオレフィン、酢酸ビニル等のビニルエステル等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

中でも、エチレン、プロピレンおよび酢酸ビニルが好ましく、エチレンが特に好ましい。

40

【0028】

含フッ素樹脂(A)としては、下記の含フッ素樹脂(A1)または含フッ素樹脂(A2)が好ましい。

含フッ素樹脂(A1): TFEおよび/またはCTFEに基づく単位(a)と、カルボキシ基を有するモノマーまたは環状炭化水素モノマーに基づく単位(b)と、含フッ素モノマー(ただし、TFEおよびCTFEを除く。)に基づく単位(c1)とを含有する共重合体。

含フッ素樹脂(A2): TFEおよび/またはCTFEに基づく単位(a)と、カルボキシ基を有するモノマーまたは環状炭化水素モノマーに基づく単位(b)と、非含フッ素モノマー(ただし、カルボキシ基を有するモノマーおよび環状炭化水素モノマーを除く。)

50

)に基づく単位(c2)とを含有する共重合体。

【0029】

含フッ素樹脂(A1)は、単位(a)、単位(b)および単位(c1)以外の他の単位をさらに有してもよい。他の単位としては、例えば非含フッ素モノマー(ただし、カルボキシ基を有するモノマーおよび環状炭化水素モノマーを除く。)に基づく単位(c2)が挙げられる。

含フッ素樹脂(A1)としては、単位(a)として少なくともTFEに基づく単位を有し、含フッ素モノマー(c1)として少なくとも $CF_2 = CFOR^{f-1}$ に基づく単位を有するPFAが特に好ましい。

【0030】

含フッ素樹脂(A1)の好ましい具体例としては、TFE/PPVE/NAH共重合体、TFE/PPVE/IAH共重合体、TFE/PPVE/CAH共重合体、TFE/HFP/NAH共重合体、TFE/HFP/IAH共重合体、TFE/HFP/CAH共重合体、TFE/VdF/IAH共重合体、TFE/VdF/CAH共重合体、TFE/PPVE/HFP/NAH共重合体等が挙げられる。

【0031】

含フッ素樹脂(A2)は、単位(a)、単位(b)および単位(c2)以外の他の単位をさらに有してもよい。他の単位としては、例えば含フッ素モノマー(ただし、TFEおよびCTFEを除く。)に基づく単位(c1)が挙げられる。

含フッ素樹脂(A2)としては、単位(a)として少なくともTFEに基づく単位を有し、非含フッ素モノマー(c2)として少なくともエチレンに基づく単位を有するETFEが特に好ましい。

【0032】

含フッ素樹脂(A2)の好ましい具体例としては、 $TFE/CH_2 = CH(CF_2)_4 F/NAH/エチレン$ 共重合体、 $TFE/CH_2 = CH(CF_2)_4 F/IAH/エチレン$ 共重合体、 $TFE/CH_2 = CH(CF_2)_4 F/CAH/エチレン$ 共重合体、 $TFE/CH_2 = CH(CF_2)_2 F/NAH/エチレン$ 共重合体、 $TFE/CH_2 = CH(CF_2)_2 F/IAH/エチレン$ 共重合体、 $TFE/CH_2 = CH(CF_2)_2 F/CAH/エチレン$ 共重合体、 $CTFE/CH_2 = CH(CF_2)_4 F/NAH/エチレン$ 共重合体、 $CTFE/CH_2 = CH(CF_2)_4 F/IAH/エチレン$ 共重合体、 $CTFE/CH_2 = CH(CF_2)_4 F/CAH/エチレン$ 共重合体、 $CTFE/CH_2 = CH(CF_2)_2 F/NAH/エチレン$ 共重合体、 $CTFE/CH_2 = CH(CF_2)_2 F/IAH/エチレン$ 共重合体、 $CTFE/CH_2 = CH(CF_2)_2 F/CAH/エチレン$ 共重合体等が挙げられる。

【0033】

含フッ素樹脂(A)は、単位(a)と単位(b)と単位(c)とを含有し、かつ単位(a)と単位(b)と単位(c)との合計モル量に対する単位(b)の割合が0.01~5モル%であることが好ましく、0.1~3モル%がより好ましく、0.1~2モル%が特に好ましい。

単位(b)の含有量が上記範囲内であると、含フッ素樹脂(A)が有する官能基(I)の量が適切な量となり、架橋性がより優れる。

【0034】

なお、含フッ素樹脂(A)が単位(a)と単位(b)と単位(c)とからなる場合、単位(b)の含有量が、単位(a)と単位(b)と単位(c)との合計モル量に対して0.001モル%とは、該含フッ素樹脂(A)中の官能基(I)の含有量が含フッ素樹脂(A)の主鎖炭素数 1×10^6 個に対して10個であることに相当する。単位(b)の含有量が、単位(a)と単位(b)と単位(c)との合計モル量に対して6モル%とは、該含フッ素樹脂(A)中の官能基(I)の含有量が含フッ素樹脂(A)の主鎖炭素数 1×10^6 個に対して60,000個であることに相当する。

【0035】

10

20

30

40

50

含フッ素樹脂 (A 1) は、単位 (a) と単位 (b) と単位 (c 1) との合計モル量に対して、単位 (a) が 50 ~ 99.89 モル% で、単位 (b) が 0.01 ~ 5 モル% で、単位 (c 1) が 0.1 ~ 49.99 モル% であることが好ましく、単位 (a) が 50 ~ 99.4 モル% で、単位 (b) が 0.1 ~ 3 モル% で、単位 (c 1) が 0.5 ~ 49.9 モル% であることがより好ましく、単位 (a) が 50 ~ 98.9 モル% で、単位 (b) が 0.1 ~ 2 モル% で、単位 (c 1) が 1 ~ 49.9 モル% であることが特に好ましい。

各単位の含有量が上記範囲内であると、成形性と耐熱性がより優れる。

特に、単位 (b) の含有量が上記範囲内であると、含フッ素樹脂 (A) が有する官能基 (I) が適切な量となり、架橋性がより優れる。

また、単位 (c 1) の含有量が上記範囲内であると、成形性と耐熱性がより優れる。

10

【0036】

含フッ素樹脂 (A 1) が単位 (c 2) を有する場合、単位 (c 2) の含有量は、単位 (a) と単位 (b) と単位 (c 1) との合計モル量を 100 モルとした際に、5 ~ 90 モルが好ましく、5 ~ 80 モルがより好ましく、10 ~ 65 モルが特に好ましい。

【0037】

含フッ素樹脂 (A 1) の全単位の合計モル量を 100 モル% とした際に、単位 (a) と単位 (b) と単位 (c 1) の合計モル量は 60 モル% 以上が好ましく、65 モル% 以上がより好ましく、68 モル% 以上が特に好ましい。好ましい上限値は、100 モル% である。

【0038】

20

含フッ素樹脂 (A 2) は、単位 (a) と単位 (b) と単位 (c 2) との合計モル量に対して、単位 (a) が 30 ~ 70 モル% で、単位 (b) が 0.3 ~ 4.0 モル% で、単位 (c 2) が 70 ~ 30 モル% であることが好ましく、単位 (a) が 40 ~ 60 モル% で、単位 (b) が 0.5 ~ 3.5 モル% で、単位 (c 2) が 40 ~ 60 モル% であることがより好ましく、単位 (a) が 50 ~ 60 モル% で、単位 (b) が 0.5 ~ 2.5 モル% で、単位 (c 2) が 40 ~ 50 モル% であることが特に好ましい。

各単位の含有量が上記範囲内であると、含フッ素樹脂 (A 2) が耐熱性、耐薬品性により優れ、これを含む含フッ素樹脂組成物が高温での弾性率に優れる。

特に、単位 (b) の含有量が上記範囲内であると、含フッ素樹脂 (A) が有する官能基 (I) の量が適切な量となり、架橋性がより優れる。

30

単位 (c 2) の含有量が上記範囲内であると、成形性がより優れる。

【0039】

含フッ素樹脂 (A 2) が単位 (c 1) を有する場合、単位 (c 1) の含有量は、単位 (a) と単位 (b) と単位 (c 2) との合計モル量を 100 モルとした際に、0.3 ~ 4.0 モルが好ましく、0.5 ~ 3.5 モルがより好ましく、0.7 ~ 3.0 モルが特に好ましい。

【0040】

含フッ素樹脂 (A 2) の全単位の合計モル量を 100 モル% とした際に、単位 (a) と単位 (b) と単位 (c 2) の合計モル量は 96 モル% 以上が好ましく、97 モル% 以上がより好ましく、98 モル% 以上が特に好ましい。好ましい上限値は、100 モル% である。

40

【0041】

単位の含有量は、含フッ素樹脂 (A) の溶融 NMR 分析、フッ素原子含有量分析および赤外吸収スペクトル分析等により算出できる。

【0042】

含フッ素樹脂 (A) の融点は、200 ~ 320 が好ましい。

含フッ素樹脂 (A) が含フッ素樹脂 (A 1) である場合、その融点は、260 ~ 320 が好ましく、265 ~ 320 がより好ましく、280 ~ 315 が特に好ましい。含フッ素樹脂 (A 1) の融点が上記範囲の下限値以上であると耐熱性に優れ、上記範囲の上限値以下であると、成形性に優れる。

50

含フッ素樹脂(A)が含フッ素樹脂(A2)である場合、その融点は、200~280が好ましく、200~260が特に好ましい。含フッ素樹脂(A2)の融点が上記範囲の下限値以上であると耐熱性がより優れ、上記範囲の上限値以下であると、成形性に優れる。

含フッ素樹脂(A)の融点は、当該含フッ素樹脂(A)を構成する単位の種類や含有割合、分子量等によって調整できる。例えば後述する単位(a)の割合が多くなるほど、融点が増える傾向がある。

【0043】

含フッ素樹脂(A)は、溶融成形が可能である。「溶融成形が可能」であるとは、溶融流動性を示すことを意味する。

本発明の好ましい態様において、含フッ素樹脂(A)の、該含フッ素樹脂(A)の融点よりも20以上高い温度にて49Nの荷重下で測定される溶融流れ速度(メルトフローレート(Melt Flow Rate):以下、「MFR」ともいう。)は、0.1~1,000g/10分が好ましく、0.5~100g/10分がより好ましく、1~30g/10分がさらに好ましく、5~25g/10分が特に好ましく、5~20g/10分が最も好ましい。MFRが上記範囲の下限値以上であると、該含フッ素樹脂(A)の成形性や、該含フッ素樹脂(A)から形成された成形体は、表面平滑性、外観に優れ、上記範囲の上限値以下であると、該含フッ素樹脂(A)を含有する成形体は、機械的強度により優れる。

【0044】

本発明の他の好ましい態様において、含フッ素樹脂(A)の、該含フッ素樹脂(A)の融点よりも20以上高い温度にて49Nの荷重下で測定されるMFRは、0.5~30g/10分が好ましく、1~25g/10分がより好ましく、5~20g/10分がさらに好ましく、5~15g/10分が特に好ましく、5~13g/10分が最も好ましい。MFRが前記上限値以下であると、機械的強度に優れ、一方、前記下限値以上であると、成形性に優れる。

【0045】

前記のMFRの測定温度は、例えば、含フッ素樹脂(A)が含フッ素樹脂(A1)である場合は、通常、372が採用される。含フッ素樹脂(A)が含フッ素樹脂(A2)である場合は、通常、297が採用される。

MFRは、含フッ素樹脂(A)の分子量の目安であり、MFRが大きいと分子量が低く、小さいと分子量が大きいことを示す。含フッ素樹脂(A)の分子量、ひいてはMFRは、含フッ素樹脂(A)の製造条件によって調整できる。例えばモノマーの重合時に重合時間を短縮すると、MFRが大きくなる傾向がある。また、重合反応により得られた含フッ素樹脂(A)を熱処理すると、架橋構造が形成され、分子量が大きくなってMFRが小さくなる傾向がある。

【0046】

含フッ素樹脂(A)は、常法により製造できる。例えば、
(1)重合反応で含フッ素樹脂(A)を製造する際に、官能基(I)を有するモノマーを使用する方法、
(2)官能基(I)を有するラジカル重合開始剤や連鎖移動剤を用いて、重合反応で含フッ素樹脂(A)を製造する方法、
(3)官能基(I)を有しない含フッ素樹脂を加熱して、該含フッ素樹脂を部分的に熱分解することで、カルボキシ基を生成させ、官能基(I)を有する含フッ素樹脂(A)を得る方法、
(4)官能基(I)を有しない含フッ素樹脂に、官能基(I)を有するモノマーをグラフト重合して、該含フッ素樹脂に官能基(I)を導入する方法、等が挙げられる。

含フッ素樹脂(A)の製造方法としては、(1)の方法が好ましい。

【0047】

重合反応で含フッ素樹脂(A)を製造する場合、重合方法としては、特に制限はないが

10

20

30

40

50

、例えばラジカル重合開始剤を用いる重合方法が好ましい。

該重合方法としては、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、水性媒体と必要に応じて適当な有機溶剤とを使用する懸濁重合、水性媒体と乳化剤とを使用する乳化重合が挙げられ、中でも溶液重合が好ましい。

【0048】

ラジカル重合開始剤としては、その半減期が10時間である温度が、0～100 である開始剤が好ましく、20～90 である開始剤が特に好ましい。

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ルキルペルオキシド、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、 $(Z(CF_2)_rCOO)_2$ (ここで、Zは水素原子、フッ素原子または塩素原子であり、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ルキルペルオキシド、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。

【0049】

重合時には、連鎖移動剤を使用してもよく、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。

【0050】

ラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の少なくとも一方として、上述したように、官能基(I)を有する化合物を用いてもよい。これにより、製造される含フッ素樹脂(A)の主鎖末端に、官能基(I)を導入することができる。

このようなラジカル重合開始剤としては、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート等が挙げられ、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。

【0051】

単位(b)を有する含フッ素樹脂(A)を重合する場合、カルボキシ基を有するモノマーおよび環状炭化水素モノマーの重合中の濃度は、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、0.1～2モル%が特に好ましい。該モノマーの濃度が上記範囲にあると、製造時の重合速度が適度で、該モノマーの濃度が高すぎると、重合速度が低下する傾向がある。

重合中、カルボキシ基を有するモノマーおよび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または断続的に重合槽内に供給し、該カルボキシ基を有するモノマーおよび環状炭化水素モノマーの濃度を上記範囲内に維持することが好ましい。

【0052】

(架橋構造形成用化合物(B))

架橋構造形成用化合物(B)は、含フッ素樹脂(A)が有する酸無水物基およびカルボキシ基に由来するカルボン酸イオンから選ばれるカルボン酸イオンの2つ以上と、2価以上の金属イオンとがイオン結合してなる架橋構造を形成するための化合物である。

架橋構造形成用化合物(B)は、具体的には下記(B1)～(B3)で表される化合物のいずれかである。

(B1) 2つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る2価以上の金属イオン源を含み、かつ酸無水物基を開環し得る化合物(本明細書では、単に「化合物(B1)」ともい

10

20

30

40

50

う。)。

(B 2) 2 つ以上のカルボン酸イオンとイオン結合し得る 2 価以上の金属イオン源を含む化合物 (ただし、前記化合物 (B 1) を除く) (本明細書では、単に「化合物 (B 2) 」ともいう。)。

(B 3) 酸無水物基を開環し得る化合物 (ただし、前記化合物 (B 1) を除く) (本明細書では、単に「化合物 (B 3) 」ともいう。)。

含フッ素樹脂組成物に、架橋構造形成用化合物 (B) として、化合物 (B 1) ~ (B 3) のいずれを含ませるか、含フッ素樹脂 (A) が有する酸無水物基に由来するカルボン酸イオンとカルボキシ基に由来するカルボン酸イオンのいずれを架橋するかにより決められる。

10

【 0 0 5 3 】

後述する含フッ素樹脂架橋体の製造方法において、含フッ素樹脂組成物を融点以上に加熱する際、含フッ素樹脂 (A) が有する官能基 (I) と架橋構造形成用化合物 (B) とが作用して、架橋構造が形成される。具体的には、含フッ素樹脂 (A) が有する酸無水物基からは、まず架橋構造形成用化合物 (B) のうち酸無水物基を開環し得る化合物の触媒作用によりカルボキシ基が生成され、次いで、該カルボキシ基が架橋構造形成用化合物 (B) のうち 2 価以上の金属イオン源を含む化合物と反応することにより、架橋構造が形成される。一方、含フッ素樹脂 (A) が有するカルボキシ基からは、該触媒作用を要することなく、該カルボキシ基が架橋構造形成用化合物 (B) のうち 2 価以上の金属イオン源を含む化合物と反応することにより、架橋構造が形成される。

20

【 0 0 5 4 】

例えば、酸無水物基に由来するカルボン酸イオンを架橋する場合、架橋構造形成用化合物 (B) は、化合物 (B 1)、化合物 (B 1) および化合物 (B 2)、化合物 (B 2) および化合物 (B 3)、または、化合物 (B 1)、化合物 (B 2) および化合物 (B 3) である。

また、カルボキシ基に由来するカルボン酸イオンを架橋する場合、架橋構造形成用化合物 (B) は、化合物 (B 1)、化合物 (B 2)、または、化合物 (B 1) および化合物 (B 2) である。

なお、効率的に含フッ素架橋体を得られる点から、カルボン酸イオンが酸無水物基に由来する場合は、架橋構造形成用化合物 (B) が、化合物 (B 1)、化合物 (B 1) および化合物 (B 2)、または、化合物 (B 2) および化合物 (B 3) が好ましい。カルボン酸イオンがカルボキシ基に由来する場合は、架橋構造形成用化合物 (B) が、化合物 (B 1) または化合物 (B 2) が好ましい。

30

ここで、カルボン酸イオンとして、酸無水物基に由来するカルボン酸イオンとカルボキシ基の両方に由来するカルボン酸イオンとが共存する場合は、架橋構造形成用化合物 (B) は、化合物 (B 1)、化合物 (B 1) および化合物 (B 2)、化合物 (B 2) および化合物 (B 3)、または、化合物 (B 1)、化合物 (B 2) および化合物 (B 3) であることが好ましく、化合物 (B 1)、化合物 (B 1) および化合物 (B 2)、または、化合物 (B 2) および化合物 (B 3) が特に好ましい。

以下、化合物 (B 1) ~ (B 3) の具体例を示す。

40

【 0 0 5 5 】

< 化合物 (B 1) >

化合物 (B 1) としては、酢酸マグネシウム四水和物、酢酸亜鉛二水和物、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の有機酸と 2 価以上の金属との塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸と 2 価以上の金属との塩が挙げられる。

中でも、架橋反応性に優れる点から、粒径が小さい化合物、または含フッ素樹脂組成物の混練温度より低い融点を有する化合物が好ましい。具体的な好適例としては、融点含フッ素樹脂組成物の混練温度よりも低い点から、酢酸塩、ステアリン酸塩が好ましい。

【 0 0 5 6 】

50

< 化合物 (B 2) >

化合物 (B 2) としては、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化銅、酸化鉄、酸化鉛等の金属酸化物が挙げられる。

中でも、架橋反応性に優れる点から、粒径が小さい化合物、または含フッ素樹脂組成物の混練温度より低い融点を有する化合物が好ましい。

【 0 0 5 7 】

< 化合物 (B 3) >

化合物 (B 3) としては、ステアリン酸ナトリウム等の有機酸と 1 価の金属との塩、炭酸水素ナトリウム等の炭酸と 1 価の金属との塩、テトラフェニルホスホニウムプロミド等の有機塩、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン等が挙げられる。

10

中でも、架橋反応性に優れる点から、粒径が小さい化合物、または含フッ素樹脂組成物の混練温度における熱安定性に優れる化合物が好ましい。具体的な好適例としては、混練温度における熱安定性に優れる点から、有機酸と 1 価の金属との塩、テトラフェニルホスホニウムプロミド等の有機塩が好ましい。

【 0 0 5 8 】

化合物 (B 1) ~ (B 3) には、水和物を形成できるものであれば、水和物が含まれる。

架橋構造形成用化合物 (B) は、含フッ素樹脂 (A) が有する酸無水物基に由来するカルボン酸イオンを架橋する場合、含フッ素樹脂 (A) が有するカルボキシ基に由来するカルボン酸イオンを架橋する場合のそれぞれの場合において必要とされる化合物のみを用いてもよく、該必要とされる化合物以外の化合物 (B 1) ~ (B 3) を組合せて用いてもよい。

20

【 0 0 5 9 】

含フッ素樹脂 (A) が有する酸無水物基に由来するカルボン酸イオンを架橋する場合、架橋構造形成用化合物 (B) は、成形体のクリープ変位が小さい点から、酢酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、および酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機酸金属塩、または前記有機酸金属塩と酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛のいずれか一方もしくは両方の金属酸化物との組合せが特に好ましい。

30

含フッ素樹脂 (A) が有するカルボキシ基に由来するカルボン酸イオンを架橋する場合、架橋構造形成用化合物 (B) は、成形体のクリープ変位が小さい点から、酢酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムおよび酢酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機酸金属塩と、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛のいずれか一方もしくは両方の金属酸化物との組合せが好ましい。

【 0 0 6 0 】

含フッ素樹脂組成物においては、含フッ素樹脂 (A) が有する酸無水物基およびカルボキシ基のモル濃度ならびに架橋構造形成用化合物 (B) が有する金属のモル濃度が、下式 (1) を満たすことが好ましい。

$$0.01 \leq (Z \times n) / (X + 2Y) \leq 1, 000 \dots (1)$$

40

[式 (1) において、Z は前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記架橋構造形成用化合物 (B) が有する金属のモル濃度 (mol / g) であり、n は前記金属が前記金属イオンとなった場合の価数であり、X は前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂 (A) が有する前記カルボキシ基のモル濃度 (mol / g) であり、Y は前記含フッ素樹脂組成物に含まれる前記含フッ素樹脂 (A) が有する前記酸無水物基のモル濃度 (mol / g) である。]

含フッ素樹脂 (A) が有する酸無水物基およびカルボキシ基のモル濃度ならびに架橋構造形成用化合物 (B) が有する金属のモル濃度が式 (1) を満たせば、架橋反応性に優れる。

式 (1) における「 $(Z \times n) / (X + 2Y)$ 」は、0.1 以上 100 以下がより好ま

50

しく、0.1以上50以下がさらに好ましく、0.1以上30以下が特に好ましい。この範囲であれば、架橋反応性により優れる。

【0061】

(他の樹脂)

含フッ素樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、含フッ素樹脂(A)以外の他の樹脂を含有してもよい。

他の樹脂としては、誘電率や誘電正接が低く、電気特性に優れることから、含フッ素樹脂(ただし含フッ素樹脂(A)を除く。)が好ましい。

他の樹脂としての含フッ素樹脂(以下、「含フッ素樹脂(B)」ともいう。)としては、例えば、前記単位(a)と、前記単位(c)とを含有し、前記単位(b)を含有しない共重合体が挙げられる。

10

【0062】

含フッ素樹脂(B)の具体例としては、例えば、ETFE、PFA、FEP、PCTFE、ECTFE、PVdF等のうち、官能基(I)を有しないものが挙げられる。

【0063】

含フッ素樹脂組成物が含フッ素樹脂(B)を含有する場合、含フッ素樹脂組成物中の含フッ素樹脂(B)の含有量は、含フッ素樹脂(A)と含フッ素樹脂(B)との合計量(100質量%)に対して、10~90質量%が好ましい。含フッ素樹脂(B)の含有量が前記範囲の下限値以上であると耐熱性がさらに向上し、前記範囲の上限値以下であると架橋反応に寄与する樹脂が全体に対して充分量存在することにより含フッ素樹脂(A)の架橋反応性が損なわれない。

20

【0064】

(添加剤)

含フッ素樹脂組成物は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、表面調整剤、顔料分散剤、難燃剤、可塑剤、フィラー、増粘剤、密着改良剤、つや消し剤等の添加剤を含有してもよい。

【0065】

(用法)

含フッ素樹脂組成物は、液体媒体に溶解または分散してコーティング液として用いてもよい。該コーティング液は、例えば、基板等にウェットコーティングにより塗布して用いることができる。

30

液体媒体としては、国際公開第2010/044421号の段落[0035]~[0062]、国際公開第2010/044425号の段落[0037]~[0038]に記載された含フッ素芳香族化合物；国際公開第2010/044425号の段落[0042]~[0048]に記載されたカルボニル基を有する鎖状の炭化水素化合物等が挙げられる。

【0066】

[含フッ素樹脂架橋体の製造方法]

本発明の含フッ素樹脂架橋体の製造方法は、酸無水物基およびカルボキシ基のいずれか一方または両方に由来するカルボン酸イオンと、2価以上の金属イオンとがイオン結合してなる架橋構造を有する含フッ素樹脂架橋体の製造方法である。

40

【0067】

該製造方法は、官能基(I)を有する含フッ素樹脂(A)と架橋構造形成用化合物(B)とを含む含フッ素樹脂組成物を、該含フッ素樹脂(A)の融点以上に加熱して、該架橋構造を形成することを特徴とする。ただし、架橋構造形成用化合物(B)の好ましい種類や組み合わせは前述の通りである。

【0068】

融点以上に加熱するタイミングは、特に限定されず、成形体を得るまでの間であっても、成形体を得る際であってもよい。成形体を得るまでの間で融点以上に加熱する方法としては、例えば溶融混練、焼成等が挙げられる。

50

具体的な方法としては、含フッ素樹脂組成物の溶融混練時に、融点以上に加熱する方法、含フッ素樹脂組成物が粉体の状態である場合、該粉体（含フッ素樹脂（A）の粉体と架橋構造形成用化合物（B）の粉体を必須成分とし、必要に応じて他の樹脂の粉体および添加剤の粉体含む。）を基材に塗布して、焼成時に融点以上に加熱する方法、含フッ素樹脂組成物が液体媒体に溶解または分散されたコーティング液を用いる場合、該コーティング液を基板にウェットコーティングした後、該液体媒体を加熱等により除去して得られる含フッ素樹脂組成物の焼成時に、融点以上に加熱する方法等が挙げられる。中でも、反応性に優れる点から、含フッ素樹脂組成物の溶融混練時に、融点以上に加熱する方法が好ましい。

【0069】

加熱温度は、用いる含フッ素樹脂（A）の融点以上であれば特に限定されない。加熱温度は、（含フッ素樹脂（A）の融点+5）～（含フッ素樹脂（A）の融点+100）が好ましく、（含フッ素樹脂（A）の融点+10）～（含フッ素樹脂（A）の融点+80）がより好ましく、（含フッ素樹脂（A）の融点+20）～（含フッ素樹脂（A）の融点+70）が特に好ましい。

加熱温度が前記下限値以上であれば、含フッ素樹脂（A）と架橋構造形成用化合物（B）とが架橋反応しやすく、一方、前記上限値以下であれば、含フッ素樹脂（A）の熱分解による機械的強度低下や、分解物による成形時の発泡が抑えられる。

【0070】

[成形体]

本発明の成形体は、上述の含フッ素樹脂架橋体の製造方法により得られた含フッ素樹脂架橋体を、用途毎の形状に溶融成形して得ることができる。

成形体の用途は、特に限定されない。中でも、耐熱性、高温での機械的強度が求められる、航空機電線、自動車用電線等の電線、太陽電池等の半導体機器に用いることが好ましい。電線に用いる場合、成形体は電線用被覆材に用いられることが好ましい。

【0071】

(製造方法)

成形体の製造は、公知の成形方法により行えばよい。また、上述の含フッ素樹脂架橋体の製造方法と連続して行ってもよい。成形方法は、特に制限されず、押出成形、金型成形、インフレーション成形、射出成形等が挙げられる。

具体的には、まず、上述の含フッ素樹脂架橋体の製造方法に従い、含フッ素樹脂組成物の溶融混練時に融点以上に加熱して含フッ素樹脂架橋体のペレットを製造し、次いで、該ペレットを用いて成形を行うことにより、成形体を製造する方法が挙げられる。該方法においては、ペレットの製造後、連続して成形体を製造してもよく、成形体の製造を開始するまで該ペレットを保管しておき、必要に応じて保管していたペレットを用いて成形体を製造してもよい。

【0072】

連続して成形体を製造する方法としては、ダイス等が接続された押出機を用いる方法が挙げられる。具体的には、該押出機内で融点以上に加熱しながら含フッ素樹脂組成物を溶融混練して含フッ素樹脂架橋体を製造しつつ、該含フッ素樹脂架橋体がダイス等に送られ、該ダイス等からフィルム状やチューブ状となって突出され、冷却されて、成形体が製造される。

例えば、成形体が電線用被覆材である場合の製造方法としては、上述の含フッ素樹脂組成物から上述の方法で得た含フッ素樹脂架橋体のペレットを溶融し、ダイスの吐出口から芯線のまわりに押し出して、芯線のまわりに被覆層を形成する方法が挙げられる。

芯線の材質としては、銅が好ましい。芯線には、錫、銀等のメッキが施されていてもよい。

電線の製造に用いる装置としては、電線ダイスクロスヘッドが設けられた押出機等が挙げられる。

芯線の径は、10 μm～3 mmが好ましい。被覆層の厚さは、5 μm～2 mmが好まし

10

20

30

40

50

い。電線の径は、 $20\ \mu\text{m} \sim 5\ \text{mm}$ が好ましい。

【0073】

成形温度は、(含フッ素樹脂(A)の融点+5)~(含フッ素樹脂(A)の融点+100)が好ましく、(含フッ素樹脂(A)の融点+10)~(含フッ素樹脂(A)の融点+80)がより好ましく、(含フッ素樹脂(A)の融点+20)~(含フッ素樹脂(A)の融点+70)が特に好ましい。

成形時間は、0.1~30分間が好ましく、1~20分間がより好ましく、1~10分間が特に好ましい。前記範囲の下限値以上であると十分に架橋でき、前記範囲の上限値以下であると含フッ素樹脂架橋体が分解しにくい。

【0074】

[作用効果]

本発明においては、含フッ素樹脂組成物を融点以上に加熱する際、含フッ素樹脂(A)が有する官能基(I)と架橋構造形成用化合物(B)とが作用して、架橋構造が形成される。該官能基(I)のうち酸無水物基からは、まず架橋構造形成用化合物(B)のうち酸無水物基を開環し得る化合物の触媒作用によりカルボキシ基が生成され、次いで、該カルボキシ基が架橋構造形成用化合物(B)のうち金属イオン源を含む化合物と反応することにより、架橋構造が形成される。該官能基(I)のうちカルボキシ基からは、該触媒作用を要することなく、該カルボキシ基が架橋構造形成用化合物(B)のうち金属イオン源を含む化合物と反応することにより、架橋構造が形成される。

したがって、本発明によれば、このようなメカニズムにより、簡便に架橋処理を施すことができ、成形体のクリープ変位が小さくかつ機械的強度が高い。

【実施例】

【0075】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。後述する例1~12においては、例3、5~8および10~12が実施例、例1、2、4および9が比較例である。

【0076】

[材料]

含フッ素樹脂(A2-1)：後述する製造例1で製造した酸無水物基含有ETFE。TFEに基づく単位/CH₂=CH(CF₂)₂Fに基づく単位/IAHに基づく単位/エチレンに基づく単位=93.5/5.7/0.8/62.9(モル比)、MFR:23g/10分、融点:230、IAH由来のカルボニル基含有量:含フッ素樹脂の主鎖炭素数 1×10^6 個に対して 9.8×10^3 個。

含フッ素樹脂(A1-1)：後述する製造例2で製造した酸無水物基含有PFA。TFEに基づく単位/NAHに基づく単位/PPVEに基づく単位=97.9/0.1/2.0(モル比)、MFR17.6g/10分、融点:300、NAH由来のカルボニル基含有量:含フッ素樹脂の主鎖炭素数 1×10^6 個に対して 2.0×10^3 個。

化合物(B1-1)：酢酸マグネシウム四水和物(和光純薬社製)

化合物(B1-2)：ステアリン酸マグネシウム(和光純薬社製)

化合物(B1-3)：酢酸亜鉛二水和物(純正化学社製)

化合物(B2-1)：酸化亜鉛(堺化学社製、商品名:FINEX30)

化合物(B2-2)：酸化マグネシウム(堺化学社製、商品名:500A)

化合物(B3-1)：ステアリン酸ナトリウム(和光純薬社製)

【0077】

[評価方法]

(含フッ素樹脂(A)の評価)

<共重合組成>

共重合組成を溶融NMR分析、フッ素原子含有量分析および赤外吸収スペクトル分析により算出した。

【0078】

10

20

30

40

50

<含フッ素樹脂における官能基（I）の含有量>

まず、以下の赤外吸収スペクトル分析によって、含フッ素樹脂における官能基（I）を有するモノマー（IAHまたはNAH）に基づく単位の割合を求めた。

含フッ素樹脂をプレス成形して厚さ200 μ mのフィルムを得た。赤外吸収スペクトルにおいて、含フッ素樹脂中のIAH、NAHに基づく単位における吸収ピークはいずれも1,778 cm^{-1} に現れる。該吸収ピークの吸光度を測定し、 $M = aL$ の関係式を用いてIAHまたはNAHに基づく単位の含有量M（モル%）を決定した。ここで、Lは1,778 cm^{-1} における吸光度で、aは係数である。aとしては、IAHをモデル化合物として決定した $a = 0.87$ を用いた。

そしてM（モル%）から、含フッ素樹脂の主鎖炭素数 1×10^6 個に対する官能基（I）（酸無水物基）の個数は、 $[M \times 10^6 / 100]$ 個と算出される。

また、含フッ素樹脂の主鎖炭素数 1×10^6 個に対する官能基（I）（酸無水物基）由来のカルボニル基の個数は、 $[2 \times M \times 10^6 / 100]$ 個と算出される。

【0079】

<含フッ素樹脂のMFR（g/10分）>

テクノセブン社製メルトインデクサーを用い、下記の条件で、直径2mm、長さ8mmのノズルから10分間（単位時間）に流出する含フッ素樹脂（A）の質量（g）を測定し、その値をMFR（g/10分）とした。

含フッ素樹脂（A2-1）：ASTM D3159に準拠して、荷重49N、297にて測定。

含フッ素樹脂（A1-1）：ASTM D3307に準拠して、荷重49N、372にて測定。

【0080】

<融点（ ）>

セイコー電子社製の示差走査熱量計（DSC装置）を用い、含フッ素樹脂（A）を10/分の速度で昇温したときの融解ピークを記録し、極大値に対応する温度（ ）を融点とした。

【0081】

（含フッ素樹脂架橋体の評価）

動的粘弾性測定および粘度測定は、含フッ素樹脂架橋体のペレットを用いて行った。引張試験、IR測定およびクリーブ試験は、該ペレットから得た成形体（厚さ100 μ mの含フッ素樹脂架橋体フィルム）を用いて行った。

【0082】

<動的粘弾性測定>

動的粘弾性測定は、アイティー計測制御株式会社製の動的粘弾性測定装置パイロンを使用し、温度分散モードでの測定を行った。室温から昇温速度5/分で測定を行った。ETFEに関しては300、PFAに関しては330における10Hzでの貯蔵弾性率 E_r （Pa）により高温での剛性を評価した。

【0083】

<引張試験>

ASTM D1822-Lに従い、スーパーダンベルカッター（ダンベル社製SDMK-100L）を用い、成形体からダンベルを打抜き、試験片とした。テンシロン万能試験機（エー・アンド・デイ社製）にて、10mm/分の速度で引張試験を行い、N数（試料数）=3での最大点応力（MPa）を求めた。

【0084】

<IR測定>

以下のようにして、IR分析により酸無水物基反応率を算出した。

成形体を用いて、赤外吸収スペクトル分析（IR分析）を行った。いずれの場合も、1,870 cm^{-1} に現れたピーク（IAH（無水イタコン酸）に基づく単位におけるC=O伸縮振動の吸収ピークに対応する）の吸光度を測定し、2,200 cm^{-1} に見られる

10

20

30

40

50

CF倍音の吸収ピークで規格化し、架橋構造形成用化合物(B)未添加の含フッ素樹脂に対する酸無水物の減少率を算出した。該減少率を酸無水物基反応率(%)とした。

また、 $1,650\text{ cm}^{-1}$ 付近のカルボン酸金属塩のピークが表れるか否かにより、架橋の有無を判定した。

【0085】

<粘度測定>

含フッ素樹脂架橋体のペレットをキャピログラフ(東洋精機製作所社製CAPIROGRAPH 1C)を用いて、所定温度で10分間予熱し、 10 mm/分 の速度(せん断速度 15.2 s^{-1})で、L(キャピラリー長さ)= 10 mm 、D(直径) 2 mm のダイ穴から押し出して、粘度を測定した。N数(試料数)=3で粘度値(Pa·s)を得た。ETFEに関しては300で、PFAに関しては330で測定を行った。粘度値が高いほど粘度が高いことを示す。

10

【0086】

<クリープ試験>

ASTM D1822-Lに従い、スーパーダンベルカッター(ダンベル社製SDMK-100L)を用い、成形体からダンベルを打抜き、試験片とした。テンシロン万能試験機(エー・アンド・デイ社製)にて、例1~8に関しては試験片に 30 MPa の応力を、例9~12に関しては試験片に 20 MPa の応力をかけて20分間保持した時の変位を評価した。応力調整の移動速度は 5 mm/分 に設定し測定は室温下で行った。N数(試料数)=3での試験結果を平均してクリープ変位(%)を算出した。クリープ変位が小さいほど耐クリープ性に優れることを示す。

20

【0087】

[製造例1:含フッ素樹脂(A2-1)(酸無水物基含有ETFE)の製造]

内容積が 94 L の攪拌機付き重合槽を脱気し、1-ヒドロトリデカフルオロヘキサンの 71.3 kg 、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 20.4 kg 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ の 562 g 、IAHの 4.45 g を仕込み、重合槽内を 66 に昇温し、ETFEのモル比で $89/11$ のガスで 1.5 MPa/G まで昇圧した。重合開始剤としてtert-ブチルペルオキシピバレートの 0.7% 1-ヒドロトリデカフルオロヘキサン溶液の 1 L を仕込み、重合を開始させた。重合中圧力が一定になるようにETFEの $59.5/40.5$ モル比のモノマー混合ガスを連続的に仕込んだ。また、重合中に仕込むTFEとエチレンの合計モル数に対して 3.3% に相当する量の $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{F}$ と 0.8% に相当する量のIAHを連続的に仕込んだ。重合開始9.9時間後、モノマー混合ガスの 7.28 kg を仕込んだ時点で、重合槽内温を室温まで降温すると共に常圧までパージし、スラリ状の含フッ素共重合体1を得た。

30

【0088】

得られたスラリ状の含フッ素共重合体1を、水の 77 kg を仕込んだ 200 L の造粒槽に投入し、攪拌下 105 まで昇温して溶媒を留出除去しながら造粒し、造粒物を得た。得られた造粒物を 150 で15時間乾燥することにより、 6.9 kg の含フッ素樹脂(A2-1)を得た。

40

【0089】

[製造例2:含フッ素樹脂(A1-1)(酸無水物基含有PFA)の製造]

内容積が 430 L の攪拌機付き重合槽内を脱気した後、該重合槽内に、AK225cbの 369 kg と、フッ素モノマーであるPPVEの 30 kg とを仕込んだ。次いで、該重合槽内を 50 に昇温し、さらにTFEの 50 kg を仕込んだ後、該重合槽内の圧力を 0.89 MPa/G まで昇圧した。次いで、(ペルフルオロブチリル)ペルオキシドを 0.36 質量%となるようにAK225cbに溶解した重合開始剤溶液を調製し、前記重合槽中に、該重合開始剤溶液の 3 L を1分間に 6.25 mL の速度で連続的に添加しながら重合を行った。重合中は、重合槽内の圧力が 0.89 MPa/G に維持されるようにTFEを連続的に仕込んだ。また、環状炭化水素モノマーであるNAHを 0.3 質量%となるよ

50

うに A K 2 2 5 c b に溶解した溶液を、重合中に仕込む T F E と共に連続的に仕込んだ。この重合中における N A H の仕込み量は、重合中に共に仕込む T F E のモル数に対して 0 . 1 モル% に維持するようにした。重合開始から 8 時間後、重合中に連続的に仕込んだ T F E 量が 3 2 k g となった時点で、重合槽内の温度を室温まで降温すると共に、圧力を常圧までパージし、スラリ状の含フッ素共重合体 2 を得た。

【 0 0 9 0 】

得られたスラリ状の含フッ素共重合体 2 を A K 2 2 5 c b から固液分離した後、1 5 0 で 1 5 時間乾燥することにより、3 3 k g の含フッ素樹脂 (A 1 - 1) を得た。

【 0 0 9 1 】

[例 1 および 3 ~ 1 2]

10

(含フッ素樹脂架橋体の製造)

東洋精機製作所社製ラボプラストミル・ミキサーに、表 1 に示す組成で各成分を投入し、毎分 2 0 回転で 1 分間の予備混練 (予備混練時の混練温度は、表 1 に記載の溶融混練時の温度と同じ。) の後、毎分 5 0 回転で、表 1 に示す混練温度および混練時間で溶融混練を行った。次いで、ラボプラストミル・ミキサーから内容物を取り出して放置し、常温 (2 0 ~ 2 5) まで冷却し、カッターで切断して、含フッ素樹脂架橋体のペレットを得た。

【 0 0 9 2 】

(成形体の製造)

厚さ 1 0 0 μ m 、 1 0 0 m m 角の S U S 3 1 6 製金型に得られた含フッ素樹脂架橋体のペレットを充填し、所定温度に設定したプレス機 (東洋精機製作所社製ミニテストプレス M P - W C L) にセットし、1 5 0 m m x 1 5 0 m m の S U S 3 1 6 製鏡面板を蓋として用いた。5 分間の予熱の後、面圧 8 . 7 M P a で 5 分間圧縮成形を行い、面圧 8 . 7 M P a で 5 分間冷却し、金型のサイズで成形された厚さ 1 0 0 μ m のフィルムを得た。

20

【 0 0 9 3 】

[例 2]

含フッ素樹脂架橋体のペレットの代わりに製造例 1 で得た含フッ素樹脂 (A 2 - 1) を用いて、例 1 と同様にして厚さ 1 0 0 μ m のフィルムを得た。次いで、フィルムに、2 4 M r a d の電子線を照射して、例 2 の成形体を得た。

表 1 に例 1 ~ 1 2 における、各成分の含有量、製造条件および評価結果を示す。

30

【 0 0 9 4 】

【表 1】

例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
含フッ素樹脂 (A)	含フッ素樹脂 (A2-1)	質量	100.0	100.0	98.5	97.0	99.1	98.7	88.0	98.5	-	-	-		
		%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100.0	99.8	99.6	99.6
含フッ素樹脂 組成物	架橋構造形成用 化合物(B)	化合物(B1-1)	-	-	-	-	0.36	-	-	-	-	-	-	-	
		化合物(B1-2)	-	-	1.0	-	-	1.0	3.6	-	-	-	-	-	
		化合物(B1-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	
		化合物(B2-1)	-	-	0.5	3.0	0.55	-	8.4	-	-	0.12	0.24	0.24	
		化合物(B2-2)	-	-	-	-	-	-	0.27	-	-	-	-	-	
		化合物(B3-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		合計	0.0	0.0	1.5	3.0	0.9	1.3	12.0	1.5	0.0	0.2	0.4	0.4	
		化合物(B1-1)	-	-	-	-	0.8	-	-	-	-	-	0.2	0.4	-
		化合物(B1-2)	-	-	0.8	-	-	0.8	3.1	-	-	-	-	-	-
		化合物(B1-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2	-	-	-	-
溶解混練 条件	(Z×n)/(X+2Y)	化合物(B2-1)	-	-	3.2	17.7	3.2	-	53.8	-	-	0.7	1.4	1.4	
		化合物(B2-2)	-	-	-	-	-	-	3.2	-	-	-	-	-	
		化合物(B3-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
照射条件	電子線照射強度	温度	280	-	280	280	280	280	280	280	340	340	340		
		時間	10	-	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
評価結果	動的粘弾性測定	貯蔵弾性率Er	Pa	0.0	8.2×10 ⁵	2.0×10 ⁶	0.0	2.7×10 ⁶	9.4×10 ⁵	4.4×10 ⁶	2.5×10 ⁶	0.0	7.7×10 ⁵	1.2×10 ⁶	7.9×10 ⁵
		引張試験	MPa	48.3	40.0	63.0	51.2	58.3	56.2	55.3	57.6	33.4	33.6	33.6	33.8
	IR測定	酸無水物残基反応率	%	0.0	0.0	36.1	0.0	49.2	29.4	72.2	41.3	0.0	27.4	43.0	41.1
		架橋の有無	-	無	無	有	無	有	有	有	有	無	有	有	有
	クリープ試験	粘度測定	Pa・s	2.5×10 ³	-	3.6×10 ⁴	3.4×10 ³	2.4×10 ⁴	1.6×10 ⁴	3.8×10 ⁴	1.5×10 ⁴	6.3×10 ³	1.1×10 ⁴	1.7×10 ⁴	1.2×10 ⁴
		クリープ変位	%	531	386	373	506	377	371	177	413	472	442	419	408

表 1 に示すように、動的粘弾性測定および I R 測定の結果から、例 3、5 ~ 8、10 ~ 12 においては、含フッ素樹脂が金属イオンにより架橋されていることが確認できた。

例 3 および 5 ~ 8 で得た成形体は、例 1 で得た成形体に比べて、最大点応力が高く、クリープ変位が小さかった。これは、架橋によって機械的強度および耐クリープ性が向上したと考えられる。

【0096】

例 3 および 5 で得た成形体は、架橋構造形成用化合物 (B) の配合量 (m m o l %) が近い例 8 で得た成形体に比べて、クリープ変位が小さかった。これは、例 8 は架橋構造形成用化合物 (B) として化合物 (B 1) のみを使用しているのに対し、例 3 および 5 は、化合物 (B 1) と化合物 (B 2) とを併用しているためと考えられる。架橋構造形成用化合物 (B) として化合物 (B 1) のみを使用する場合には、化合物 (B 1) が金属イオン源として消費されるため、化合物 (B 1) による酸無水物基を開環する触媒作用が低下する。一方、架橋構造形成用化合物 (B) として化合物 (B 1) と化合物 (B 2) とを併用する場合には、金属イオン源として化合物 (B 2) が存在するため、化合物 (B 1) のみの場合に比べ化合物 (B 1) が消費されにくく、化合物 (B 1) による酸無水物基を開環する触媒作用が低下しにくく、架橋が進みやすい。

10

例 11 で得た成形体は、例 10 で得られた成形体に比べ、クリープ変位が小さかった。これは、架橋構造形成用化合物 (B) の含有量が多いほど、クリープ変位が小さくなり、高温に対する耐性がより高くなることを示している。

例 1、9 で得た成形体は、含フッ素樹脂組成物が架橋構造形成用化合物 (B) を含まないため、含フッ素樹脂 (A) 中の酸無水物基は架橋反応していなかった。

20

例 4 では、含フッ素樹脂組成物が化合物 (B 2) を含むものの、化合物 (B 1) および化合物 (B 3) を含まないため、含フッ素樹脂 (A) 中の酸無水物が開環できず、含フッ素樹脂 (A) 中の酸無水物基は架橋反応していなかった。

【0097】

電子線照射による架橋反応を行った例 2 では、酸無水物基は架橋反応していなかった。

例 2 で得た成形体は、架橋反応を行っていない例 1 で得た成形体に比べ、最大点応力が低かった。これは、電子線照射により、機械的強度が低下したことを示している。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明により得られる成形体はクリープ変位が小さくかつ機械的強度が高いため、航空機電線、自動車用電線等の電線、太陽電池等の半導体機器に使用できる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 小寺 省吾

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

(72)発明者 林 知弘

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J100 AA02P AC26P AC26Q AC27Q AE39Q AJ02R CA03 CA04 CA05 HA53
HC28 HE17