

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6377525号
(P6377525)

(45) 発行日 平成30年8月22日(2018.8.22)

(24) 登録日 平成30年8月3日(2018.8.3)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L 75/04
CO8L 67/00	(2006.01)	CO8L 67/00
CO8L 33/16	(2006.01)	CO8L 33/16
CO9D 175/04	(2006.01)	CO9D 175/04
CO9D 167/00	(2006.01)	CO9D 167/00

請求項の数 15 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-523284 (P2014-523284)
 (86) (22) 出願日 平成24年7月24日(2012.7.24)
 (65) 公表番号 特表2014-527556 (P2014-527556A)
 (43) 公表日 平成26年10月16日(2014.10.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/064462
 (87) 国際公開番号 W02013/017470
 (87) 国際公開日 平成25年2月7日(2013.2.7)
 審査請求日 平成27年6月24日(2015.6.24)
 (31) 優先権主張番号 11176624.2
 (32) 優先日 平成23年8月4日(2011.8.4)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 513092877
 ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ
 イタリー エス. ピー. エー.
 イタリア国 イー20021 ミラノ ポ
 ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア
 , 20
 (74) 代理人 100109726
 弁理士 園田 吉隆
 (74) 代理人 100101199
 弁理士 小林 義教
 (72) 発明者 トネッリ, クラウディオ アドルフォ
 ピエトロ
 イタリア国 イー23877 レッコ パ
 デルノ ダッダ, ヴィア ジュゼッペ
 ヴェルディ 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン化フルオロポリマーの組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 反復フッ素化ブロック及び反復官能性ブロックを含有する少なくとも1つのフッ素化イオン化ポリマー(A)であって、前記反復官能性ブロックの各々が、少なくとも1つのイオン化アニオン基を含み、ポリマー(A)において、前記反復官能性ブロックの少なくとも1つが、2つのフッ素化ブロックの間に含まれている、ポリマー(A)と;

b) 反復フッ素化ブロック及び反復官能性ブロックを含有する少なくとも1つのフッ素化イオン化ポリマー(B)であって、前記反復官能性ブロックの各々が、少なくとも1つのイオン化カチオン基を含み、ポリマー(B)において、前記反復官能性ブロックの少なくとも1つが、2つのフッ素化ブロックの間に含まれている、ポリマー(B)とを含むエラストマー状ポリマー組成物において;

前記ポリマー(A)のイオン当量と前記ポリマー(B)のイオン当量の比が、1.1~0.9の範囲であり、

フッ素化イオン化ポリマー(A)及び(B)が、ともにポリウレタンポリマーであるか、ともにポリエステルポリマーであるか、又はともにポリアクリル酸ポリマーであるエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項2】

前記フッ素化ブロックが、(ペル)フルオロポリオキシアルキレン鎖[R_OF鎖]を含む(ペル)フルオロポリエーテルブロックであり、このR_OF鎖が、以下の基:

(i) -CFXO- (式中、Xは、F又はCF₃である);

(i i) - C F ₂ C F X O - (式中、 X は、 F 又は C F ₃ である) ;

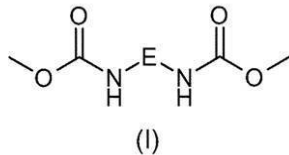
(i i i) - C F ₂ C F ₂ C F ₂ O - ;

(i v) - C F ₂ C F ₂ C F ₂ C F ₂ O - ;

のいずれか 1 つから選択される、 1 つ以上の反復単位 R ° を含む、請求項 1 に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項 3】

前記フッ素化ブロックと、フッ素化イオン化ポリマー (A) 及び (B) 中の前記官能性ブロックとが、式 (I) :

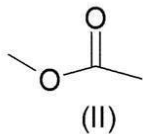


10

(式中、 E は、直鎖若しくは分枝状の、 2 価の炭化水素基であり、任意選択で、 1 つ以上の脂環式若しくは芳香族基及び / 又は 1 つ以上の官能基を含む)

の部分を通じて、

又は、式 (I I) :



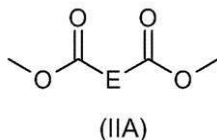
20

の基を含む部分を通じて互いに結合している、請求項 1 又は 2 に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項 4】

前記フッ素化ブロックと前記官能性ブロックとが、式 (I I) の基を含む部分を通じて互いに結合している前記フッ素化イオン化ポリマー (A) 及び (B) が、前記フッ素化ブロックと前記官能性ブロックとが、式 (I I A) :

30



(式中、 E は、上に定義した通りである)

の部分を通じて互いに結合しているポリエステルポリマーである、請求項 3 に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

40

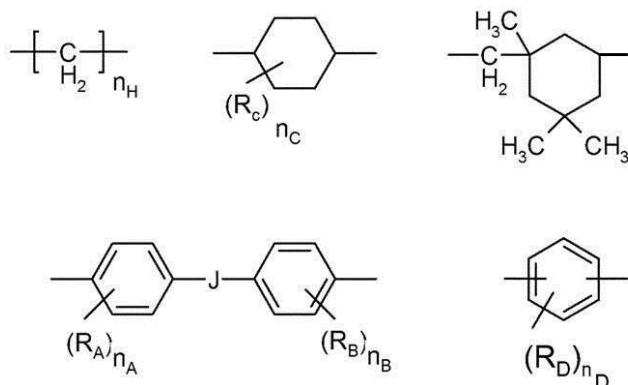
【請求項 5】

ポリマー (A) 及び (B) が、(ペル) フルオロポリエーテルアクリル酸エステルから得られるブロック、イオン化アニオン若しくはカチオン基又はそれらの前駆構造を含有する少なくとも 1 つのアクリル酸エステル及び / 又は 2 - アルキルアクリル酸エステル化合物、並びに任意選択で、さらに別の非イオン化アクリル酸エステル及び / 又は 2 - アルキルアクリル酸エステル化合物を含むポリアクリル酸ポリマーである、請求項 1 に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項 6】

E が、以下 :

50



10

及びこれらの組合せから選択され；
式中、

- n_H は、1 ~ 12 の整数であり；
- J は、単一結合；メチレン基 (-CH₂-)；酸素原子 (-O-)；-C(CH₃)₂-基；-C(CF₃)₂-基；-SO₂-基；-C(O)-基から選択される2価の架橋基であり；
- R_A 、 R_B 、 R_C 及び R_D の各々は、各出現時に同じか若しくは異なり、独立して、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基、並びに、-OR_H、-NR_H、R_H、 \cdot 、-C(O)-R_H、 \cdot (R_H、R_H、 \cdot 、R_H、 \cdot 、及び R_H、 \cdot 、 \cdot は、各出現時に同じか若しくは異なり、独立して、ハロゲン原子又は $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基である) から選択される置換基であり；
- n_A 、 n_B 及び n_D は、独立して、0 ~ 4 に含まれる整数であり；
- n_C は、0 ~ 10 の整数である、

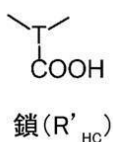
20

請求項3又は4に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項7】

少なくとも1つのイオン化アニオン基を含む前記官能性ブロックが、式：

30



(式中、Tは、直鎖若しくは分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素鎖、 $C_3 \sim C_{12}$ 脂環式基、 $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族若しくは $C_5 \sim C_{12}$ ヘテロ芳香族基から選択される3価の炭化水素基である)

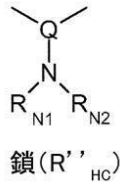
のカルボキシ含有鎖 (R'_{HC}) を含む、請求項3 ~ 6 のいずれか1項に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

40

【請求項8】

少なくとも1つのイオン化カチオン基を含む前記官能性ブロックが、式 (R''_{HC})

：



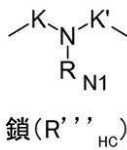
(式中、 R_{N1} 及び R_{N2} は、互いに同じか若しくは異なり、独立して、水素及び炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基から選択され、Q は、直鎖若しくは分枝状 $C_{1} \sim C_{12}$ 炭化水素鎖、 $C_{3} \sim C_{12}$ 脂環式基、 $C_{5} \sim C_{12}$ 芳香族若しくは $C_{5} \sim C_{12}$ ヘテロ芳香族基から選

10

択される 3 価の炭化水素基である)
のアミン含有鎖を含む、請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項 9】

少なくとも 1 つのイオン化カチオン基を含む前記官能性ブロックが、式 ($R' , , ,_{HC}$) :



20

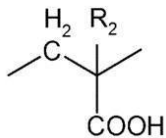
(式中、 R_{N1} は、水素又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、K 及び K' は、炭素数 1 ~ 6 の 2 価の炭化水素基である)

のアミン含有鎖である、請求項 3、4、6 又は 7 のいずれか 1 項に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項 10】

少なくとも 1 つのイオン化アニオン基を含む前記官能性ブロックが、以下の式 :

30

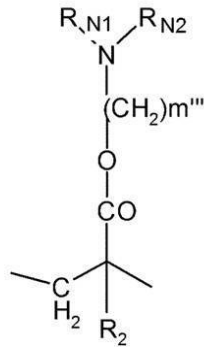


(式中、 R_2 は、水素又は直鎖若しくは分枝状 $C_{1} \sim C_{6}$ 炭化水素鎖である)
に従うカルボキシ含有鎖 (R'_{HC}) である、請求項 5 に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項 11】

少なくとも 1 つのイオン化カチオン基を含む前記官能性ブロックが、式 :

40



10

(式中、 R_{N1} 及び R_{N2} は、互いに同じか若しくは異なり、独立して、水素及び炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基から選択され、 R_2 は、水素又は直鎖若しくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ 炭化水素鎖であり、 m'' は、2 ~ 6 の整数である)

に従うアミン含有鎖 (R'_{HC}) である、請求項 5 に記載のエラストマー状ポリマー組成物。

【請求項 1 2】

請求項 1 に記載のエラストマー状ポリマー組成物を調製する方法であって、

a) 水中又は水及び有機溶媒の混合物中の請求項 1 に記載の少なくとも 1 つのポリマー (A) の分散液と、請求項 1 に記載の少なくとも 1 つのポリマー (B) の分散液を調製する

20

ステップと、

b) ポリマー (A) の前記分散液と、ポリマー (B) の前記分散液を固体ポリマー組成物の完全な沈殿まで、一緒に混合するステップと、

c) 前記沈殿固体ポリマー組成物を濾過して回収するステップと、

d) 前記沈殿ポリマー組成物を洗浄して、乾燥させるステップとを含む方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載のエラストマー状ポリマー組成物を調製する方法であって、請求項 1 に記載の少なくとも 1 つのポリマー (A) と、少なくとも 1 つのポリマー (B) とを加熱混合することを含む方法。

30

【請求項 1 4】

シール剤、ガスケット、膜及びコーティング用の請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のエラストマー状ポリマー組成物の使用。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のエラストマー状ポリマー組成物を含むシール剤、ガスケット、膜又はコーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本出願は、2011年8月4日に出願された欧州特許出願第 1 1 1 7 6 6 2 4 . 2 号明細書に対する優先権を主張する。尚、この文献の全内容はあらゆる目的のために参照として本明細書に組み込むものとする。

【0002】

本発明は、フルオロポリマー組成物、特に、イオン化 (ionisable) フルオロポリマーを含む組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

超分子重合体ポリマー集合体に基づくエラストマー組成物は、例えば、米国特許第 2 0 0 9 0 6 2 5 5 1 号明細書 (ARKEMA FRANCE) から公知である。この出願は

50

、分子量9～9000g/molの少なくとも1つの分子、特に、脂肪酸由来の分子、すわなち、少なくとも5個の炭素原子を含む飽和又は不飽和カルボン酸、例えば、直鎖状若しくは分枝状二酸、及び植物由来の脂肪酸の二量体若しくは三量体を含む材料を開示している。各分子は、分子内結合の形成を可能にする少なくとも3つの会合性官能基を含み；特に、この従来技術の文献は、水素結合を形成することができる会合性官能基を開示する。これらの材料は、特定の温度を超えると、液体になり、冷却すると、ゴム弾性の特性を再び呈示するため、自己修復性であると言われている。米国特許第2009062521号明細書は、分子内イオン結合を形成することができるイオン化基を含む基を開示していない。

【0004】

国際公開第2010/000715号パンフレット(SOLVAY SOLEXIS SPA)は、基質に疎グリース性、疎油性及び疎水性を付与するための組成物を開示しており；この組成物は、少なくとも1つのフッ素化ブロックと、式：



(式中、Eは、2価の炭化水素基であり、これは、任意選択で1つ以上の芳香環を含む)の少なくとも1つのウレタンブロックを含有する少なくとも1つの(ペル)フルオロポリエーテル誘導体を含む。フッ素化ブロックは、スルホン酸基、カルボキシ基又はアミノ基など、少なくとも1つのイオン化基を含む少なくとも1つの官能性ブロックを含有してもよい。この文献は、反対電荷を有する(ペル)フルオロポリエーテル誘導体、すなわち、少なくとも1つのイオン化アニオン基を含有するフッ素化ブロックを含む少なくとも1つの(ペル)フルオロポリエーテル誘導体と、少なくとも1つのイオン化カチオン基を含有するフッ素化ブロックを含む少なくとも1つの(ペル)フルオロポリエーテル誘導体を、規定比のイオン当量で含む組成物については、開示又は示唆していない。さらに、この文献に開示されている組成物は、ゴム状弾性及び/又は自己修復性を備える材料を形成しない。

【0005】

国際公開第2008/138927号パンフレット(SOLVAY SOLEXIS SPA)は、繊維基質に撥水性及び撥油性並びに防汚性を付与するためのフッ素化ポリウレタン組成物に関する。このポリウレタンは、少なくとも1つのフッ素化ブロックと少なくとも1つの官能性ブロックを含む(ペル)フルオロポリエーテルウレタンであり、官能性ブロックは、少なくとも1つのイオン化基を含有する。フッ素化ブロックと官能性ブロックとを互いに結合することによってウレタン部分は、式：



(式中、Eは、2価の炭化水素基であり、これは、任意選択で1つ以上の芳香環を含む)に従う。国際公開第2010/000715号パンフレットと同様、国際公開第2008/138927号パンフレットは、反対電荷を有する官能性ブロックを規定比のイオン当量で含む(ペル)フルオロポリエーテルポリウレタンに基づく組成物を調製することについては、開示又は提案していない。

【0006】

国際公開第2007/102993号パンフレット(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO)は、界面活性ブロックコポリマー、フォーム組成物及び重合フォーム組成物を含む製品の製造におけるそれらの使用に関する。フッ素化ブロックポリマーは、(ペル)フッ素化ブロックを含むが、典型的に、1つ以上の極性基、例えば、カルボキシ、スルホン若しくはアミノ基を有する官能性ブロックを含有してもよい。説明、又は実施例のいずれも、反対電荷を有する官能性ブロックを規定比のイオン当量で含む組成物については具体的に開示又は提案していない。

【0007】

国際公開第2010/028226号パンフレット(ARROWSTAR LLC)は、繊維に撥水性及び撥油性を付与するための組成物を開示しており、この組成物は、複数のイオン化基を有するフッ素化ポリウレタンを含む。この文献は、特に、カチオンフッ素

10

20

30

40

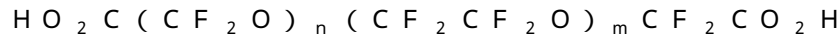
50

化ポリウレタン、すなわち、Fluorolink（登録商標）5032ポリウレタンと、アニオンフッ素化ポリウレタン、すなわち、Fluorolink（登録商標）P56ポリウレタンの混合物を開示し；これら組成物はさらに、アクリルポリマーを含み、液体状である。実施例2は、特に、8.8重量%のFluorolink（登録商標）5032ポリウレタンと30.0重量%のFluorolink（登録商標）P56ポリウレタンを含有する組成物を開示する。出願人の計算によれば、これら2つのポリマーは、反対電荷を有するイオン基の理論当量比で存在しないようである。実際、Fluorolink（登録商標）5032ポリウレタンの当量は、0.25eq/kgであり、Fluorolink（登録商標）P56ポリウレタンの当量は、0.49eq/kgであり；従って、実施例2の組成物では、Fluorolink（登録商標）5032ポリウレタンとFluorolink（登録商標）P56ポリウレタンの当量比は、0.2であると算出されるが、Fluorolink（登録商標）P56ポリウレタンとFluorolink（登録商標）5032ポリウレタンの当量比は、6.7であると算出される。

10

【0008】

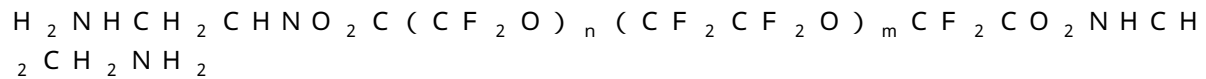
米国特許第5498457号明細書（HITACHI）は、酸性及び塩基性末端基を有するイオンの相互結合したフルオロポリエーテルを含む潤滑剤層を有する磁気記録媒体に関し；好ましくは、各フルオロポリエーテルは、1分子中に、少なくとも2つの酸性末端基又は塩基性末端基を有する。特定の実施形態によれば、酸性末端基を含むフルオロポリエーテルは、式：



（式中、m及びnは、整数である）

20

に従い、また、塩基性末端基を含むペルフルオロポリエーテルは、式：



（式中、m及びnは、整数である）

に従う。米国特許第5,498,457号明細書は、反復フルオロポリエーテルブロックと、反復カチオン若しくはアニオンブロックを含有するフルオロポリエーテルに基づくポリマー混合物であって、カチオン若しくはアニオンブロックの少なくとも1つが、2つのフルオロポリエーテルブロックの間にある混合物を開示又は提案していない。

【発明の概要】

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、以下：

a) 反復フッ素化ブロック及び反復官能性ブロックを含有する少なくとも1つのフッ素化イオン化ポリマー（A）であって、前記反復官能性ブロックの各々が、少なくとも1つのイオン化アニオン基を含み、ポリマー（A）において、前記反復官能性ブロックの少なくとも1つが、2つのフッ素化ブロックの間に含まれている、ポリマー（A）と；

b) 反復フッ素化ブロック及び反復官能性ブロックを含有する少なくとも1つのフッ素化イオン化ポリマー（B）であって、前記反復官能性ブロックの各々が、少なくとも1つのイオン化カチオン基を含み、ポリマー（B）において、前記反復官能性ブロックの少なくとも1つが、2つのフッ素化ブロックの間に含まれている、ポリマー（B）とを含み；

40

ポリマー（A）のイオン当量とポリマー（B）のイオン当量の比が、1.1～0.9の範囲である、組成物に関する。好ましくは、上記の比は1である。

【0010】

本発明の目的のために、「反復フッ素化ブロック」という表現は、フッ素化ブロックが、ポリマー構造において反復することを意味する。同様に、「反復官能性ブロック」という表現は、官能性ブロックが、ポリマー構造において反復することを意味する。本発明の一態様によれば、フッ素化ブロックは、官能性ブロックと交互に位置する。

【0011】

50

少なくとも1つのイオン化アニオン若しくはカチオン基を含む少なくとも1つの官能性ブロックが、2つのフッ素化ブロックの間に含まれる、前述のようなポリマー(A)及び(B)を用いることによって、並びに前記ポリマー(A)及び(B)を前述の比で混合することによって、相互にイオン結合したポリマー網状構造を得ることができ、この網状構造は、イオン化基を含有する官能性ブロックを1つしか含まないものより結合力が高く、しかもゴム状弾性を備えている。

【0012】

本発明のフッ素化ブロックは、好ましくは、少なくとも1つのカテナリーエーテル結合と、少なくとも1つのフルオロカーボン部分を有する反復単位を含む、好ましくはこれらから構成される(ペル)フルオロポリオキシアルキレン鎖[本明細書では、以後、(R_{OF})鎖とも呼ぶ]を含む(ペル)フルオロポリエーテルブロックであり；典型的に、(R_{OF})鎖は、1つ以上のランダムに分布する反復単位R°を含み、これは、以下の基から選択される：

- (i) -CFXO- (式中、Xは、F又はCF₃である)；
- (ii) -CF₂CFXO- (式中、Xは、F又はCF₃である)；
- (iii) -CF₂CF₂CF₂O-；
- (iv) -CF₂CF₂CF₂CF₂O-。

【0013】

好ましくは、反復単位は、-CF₂O-及び-CF₂CF₂O-単位から選択される。さらに好ましくは、(R_{OF})鎖は、-CF₂O-及び-CF₂CF₂O-単位から選択される。

【0014】

-CF₂O-単位と-CF₂CF₂O-単位のモル比は、好ましくは、0.1~10、より好ましくは、0.5~5である。

【0015】

本発明に従う少なくとも1つのイオン化アニオン基を含む官能性ブロックは、好ましくは、任意選択で、1つ以上の芳香族、ヘテロ芳香族、脂環式若しくは複素環脂肪族基を含む炭化水素鎖[本明細書では、以後、鎖(R_H)と称する]を含む、好ましくはこれから構成され、前記鎖(R_H)は、少なくとも1つの官能基を含み、この官能基は、適切なpH条件下で、1つ以上の陰電荷を有するアニオン基を形成する。同様に、少なくとも1つのイオン化カチオン基を含む官能性ブロックは、好ましくは、任意選択で、1つ以上の芳香族、ヘテロ芳香族、脂環式若しくは複素環脂肪族基を含む、炭化水素鎖[本明細書では、以後、鎖(R_H)と称する]を含む、好ましくはこれから構成され、前記鎖(R_H)は、少なくとも1つの官能基を含み、この官能基は、適切なpH条件下で、1つ以上の陽電荷を有するカチオン基を形成する。本明細書の説明では、これら官能性ブロックは、それぞれ、「イオン化アニオンブロック」及び「イオン化カチオンブロック」又は「アニオンブロック」及び「カチオンブロック」と称することもあり、又は、まとめて「イオン化ブロック」と称することもある。

【0016】

「イオン化アニオン基」は、適切なpH条件下で、1つ以上の陰電荷を有するアニオン基を形成する官能基であり、また、「イオン化カチオン基」は、適切なpH条件下で、1つ以上の陽電荷を有するカチオン基を形成する官能基である。

【0017】

本発明の組成物において、ポリマー(A)及びポリマー(B)は、ポリマー(A)中のイオン化アニオン基が有する陰電荷の総数が、ポリマー(B)中のイオン化カチオン基が有する陽電荷の総数より10%低い~10%高いか、又はその逆であるような量で存在する。好ましくは、ポリマー(A)中のイオン化アニオン基が有する陰電荷の総数は、ポリマー(B)中のイオン化カチオン基が有する陽電荷の総数と同じである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

10

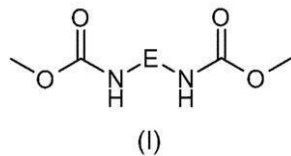
20

30

40

50

本発明の第1の好ましい実施形態は、フッ素化ブロック、好ましくは(ペル)フルオロポリエーテルブロックと官能性ブロックとが、以下の式(I)：

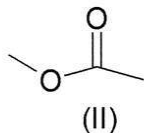


(式中、Eは、2価の炭化水素基、直鎖若しくは分枝状の、典型的には $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素基であり、任意選択で、1つ以上の脂環式、複素環脂肪族、芳香族若しくはヘテロ芳香族基、典型的には、 $C_3 \sim C_{12}$ 脂環式、 $C_3 \sim C_{12}$ 複素環脂肪族、 $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族若しくは $C_5 \sim C_{12}$ ヘテロ芳香族基を含む)

のウレタン部分によって互いに結合している。ヘテロ芳香族基の例として、特に、ホスファゼン、トリアジン及びトリアゾールを挙げることができる。さらに、基Eは、任意選択で、イソシアネート及びカルボキシ基から選択される官能基をさらに含有してもよい。この第1の好ましい実施形態によるポリマーは、以後、ポリウレタン(PU)ポリマーとも称する。

【0019】

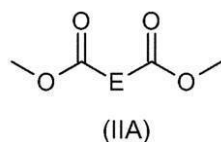
本発明の第2の好ましい実施形態によれば、本組成物は、フッ素化ブロック、好ましくは(ペル)フルオロポリエーテルブロックと官能性ブロックとが、以下の式(II)：



のエステル部分を介して互いに結合している、ポリマーを含む。

【0020】

この第2実施形態の好ましい例として、(ペル)フルオロポリエーテルブロックと官能性ブロックとが、以下の式(IIA)：



(式中、Eは、上に定義した通りである)

の部分を通じて互いに結合している、ポリマーを含む組成物が挙げられる。これらのポリマーは、本明細書において、ポリエステル(PE)ポリマーとも称する。

【0021】

本発明のさらに別の実施形態は、(ペル)フルオロポリエーテルアクリル酸エステルから得られるブロックを含むポリアクリル酸ポリマー(本明細書では、以後、PAポリマーと称する)、イオン化アニオン基若しくはカチオン基又はそれらの前駆構造を含有する少なくとも1つのアクリル酸エステル及び/又は2-アルキルアクリル酸エステル化合物、並びに任意選択で、別の非イオン化アクリル酸エステル化合物を含む組成物によって提供される。

【0022】

(ペル)フルオロポリエーテルブロック中の鎖(R_{OF})は、式(I)又は(II)の部分に結合した末端架橋基を含んでもよく；このような末端架橋基は、式： $-CF_2CH$

10

20

30

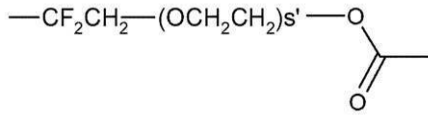
40

50

$2(OCH_2CH_2)_s-$ (式中、 s' は、各ケースについて同じか若しくは異なり、 0 であるか、又は $1 \sim 5$ の整数である) を有する。

【0023】

誤解を避けるために、式 (I) 及び (II) の前記部分での架橋基と $-OC(O)-$ 基の間の架橋を、以下のスキーム:



10

に表す。

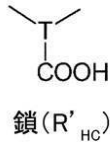
【0024】

本発明の目的のために、好適なイオン化アニオン基は、例えば、式: $-COOH$ のカルボン酸基、式: $-SO_3H$ のスルホン酸基、式: $-OPO_3H_2$ のリン酸基であり、好適なイオン化カチオン基は、窒素含有イオン化基、例えば、アミン基であり、これは、式: $-N(R_N)-$ (式中、 R_N は、 H 及び炭素数 $1 \sim 6$ の炭化水素基から選択される) の鎖 (R_H) 骨格内に含まれるか、又は式: $-N(R_{N1})(R_{N2})$ (式中、 R_{N1} 及び R_{N2} は、互いに同じか、若しくは異なり、独立して、水素及び炭素数 $1 \sim 6$ の炭化水素基から選択される) を有する側基内に含まれる。

20

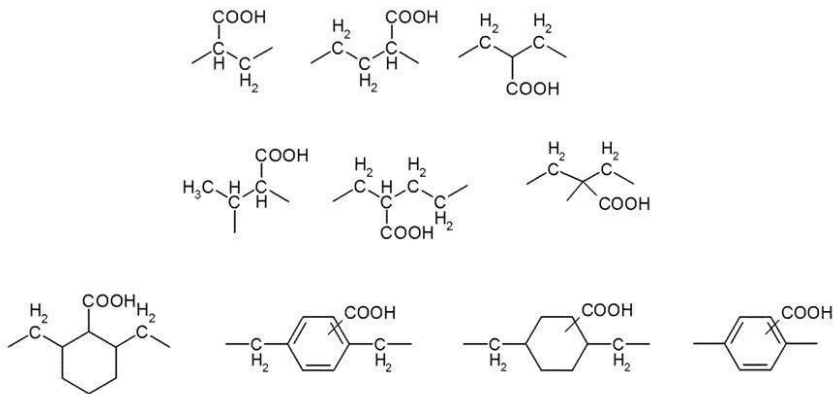
【0025】

好ましくは、イオン化アニオン基を含む鎖 (R_H) は、式 (R'_{HC}):



(式中、 T は、直鎖若しくは分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素鎖、 $C_3 \sim C_{12}$ 脂環式、 $C_3 \sim C_{12}$ 複素環脂肪族、 $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族若しくは $C_5 \sim C_{12}$ ヘテロ芳香族基から選択される 3 価の炭化水素基である) を有する。PU 及び PE ポリマーの場合、鎖 (R'_{HC}) は、好ましくは、以下のいずれか 1 つから選択される。

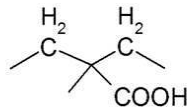
30



40

【0026】

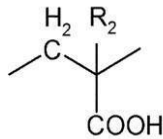
より好ましくは、鎖 (R'_{HC}) は、式:



に従う。

【0027】

PAポリマーの場合、鎖 R'_{HC} は、好ましくは、式：



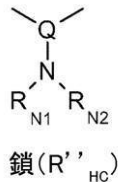
10

(式中、 R_2 は、H又は直鎖若しくは分枝状 $C_1 \sim C_6$ 炭化水素鎖であり；より好ましくは、 R_2 は、水素又はメチルである)

に従う。

好ましくは、カチオン基を形成するイオン化基を含む鎖 (R_H) は、式 (R''_{HC})

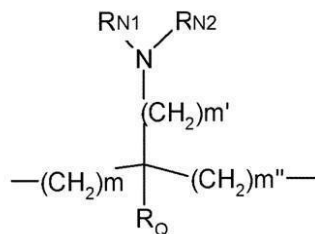
:



20

(R_{N1} 及び R_{N2} は、上に定義したのと同じ意味を有し、Qは、直鎖若しくは分枝状 $C_1 \sim C_{12}$ 炭化水素鎖、 $C_3 \sim C_{12}$ 脂環式、 $C_3 \sim C_{12}$ 複素環脂肪族、 $C_5 \sim C_{12}$ 芳香族若しくは $C_5 \sim C_{12}$ ヘテロ芳香族基から選択される3価の炭化水素基である) のアミン含有鎖である。PUポリマー及びPEポリマーの場合、鎖 (R''_{HC}) は、好ましくは、式：

30



40

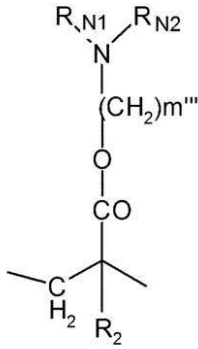
(式中、 R_{N1} 及び R_{N2} は、上に定義したのと同じ意味を有し；より好ましくは、 R_{N1} 及び R_{N2} は、独立して、直鎖若しくは分枝状 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり； m 、 m' 及び m'' は、0であるか、又は1~4の整数であるが、このとき、 m 及び m'' の少なくとも一方は、ゼロではなく、 R_Q は、H又は直鎖若しくは分枝状 $C_1 \sim C_4$ アルキル基である)

に従う。好ましいアミン含有鎖 (R''_{HC}) は、式： $-\text{CH}(\text{CH}_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{CH}_2 -$ 及び $-\text{CH}(\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2) - \text{CH}_2 -$ のそれである。

【0028】

50

PAポリマーの場合、鎖(R''HC)は、好ましくは、式：

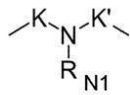


10

(式中、 R_{N1} 、 R_{N2} 及び R_2 は、上に定義した通りであり、 m''' は、1~6の整数である)に従う。さらに好ましい形態では、 R_{N1} 、 R_{N2} 及び R_2 は、メチルであり、 m''' は、2である。

【0029】

別の好ましい形態によれば、PU及びPEポリマーの場合、適切なpH条件下でカチオン基を形成するイオン化基を含む鎖(R_H)は、式($R'''HC$):



鎖($R'''HC$)

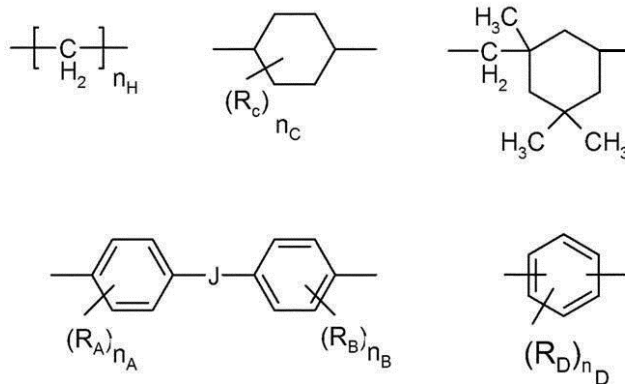
20

(式中、 R_{N1} は、上に定義したのと同じ意味を有し；好ましくは、 R_{N1} は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基から選択され、K及びK'は、炭素数1~6の2価の炭化水素基である)のアミン含有鎖である。

【0030】

PU及びPEポリマーの場合、2価の炭化水素基Eは、好ましくは、以下：

30



40

及びこれらの組合せから選択され；

式中、

- n_H は、1~12の整数であり、好ましくは6に等しく；
- Jは、単一結合；メチレン基(-CH₂-)；酸素原子(-O-)；-C(CH₃)₂-基；-C(CF₃)₂-基；-SO₂-基；-C(O)-基から選択される2価の架橋基であり；好ましくは、Jは、メチレン基であり；

50

- R_A 、 R_B 、 R_C 及び R_D の各々は、各出現時に同じか若しくは異なり、独立して、ハロゲン原子（例えば、 Cl 、 Br 、 F ）、 $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基（例えば、メチル、エチル）、特に、 $-OR_H$ 、 $-NR_H \cdot R_H \cdot \cdot$ 、 $-C(O) \cdot R_H \cdot \cdot \cdot$ (R_H 、 $R_H \cdot$ 、 $R_H \cdot \cdot$ 及び $R_H \cdot \cdot \cdot$ は、各出現時に同じか若しくは異なり、独立して、ハロゲン原子又は $C_1 \sim C_6$ 炭化水素基である) などの置換基であり；
- n_A 、 n_B 及び n_D は、独立して、0 であるか、又は 1 ~ 4 の整数であり；
- n_C は、0 であるか、又は 1 ~ 10 の整数である。

【0031】

本発明の組成物に用いることができる PU 及び PE ポリマーは、少なくとも 1 つのヒドロキシ末端（ペル）フルオロポリオキシアルキレン、及び少なくとも 1 つのイオン化アニオン若しくはカチオン基を含む少なくとも 1 つの官能基化ジオールを、少なくとも 1 つのジイソシアネート又は少なくとも 1 つのジカルボン酸と、任意選択で 1 種以上の連鎖延長剤の存在下で、反応させることによって合成することができる。

10

【0032】

さらに詳しくは、合成は、以下のものを反応させることによって実施することができる：

a) 式 (V)：

式 (V) の $Z-O-R_{OF}-Y$

(式中、 R_{OF} は、上に定義した通りであり、 Z 及び Y は、互いに同じか若しくは異なり、独立して、式： $-CF_2CH_2O(CH_2CH_2O)_s \cdot H$ (s' は、各出現時に同じか若しくは異なり、0 であるか、又は 1 ~ 5 の整数である) の官能ヒドロキシ基である) に従う少なくとも 1 つのヒドロキシ末端（ペル）フルオロポリオキシアルキレン；

20

b) 式： $HO-R_H-OH$ (式中、 R_H は、上に定義したのと同じ意味を有する) を有する少なくとも 1 つのイオン化基を含む、少なくとも 1 つの官能基化ジオール；

c) 式： $OCN-E-NCO$ の少なくとも 1 つのジイソシアネート又は式： $HOOC-E-COOH$ (式中、 E は、上に定義した通りである) の少なくとも 1 つのジカルボン酸又はこれらの反応性誘導体；

d) 任意選択で、式： $HO-R_{dio1}-OH$ のジオール及び / 又は式： $H_2N-R_{diamine}-NH_2$ のジアミン (式中、 R_{dio1} 及び $R_{diamine}$ は、直鎖若しくは分枝状 $C_2 \sim C_{14}$ 炭化水素基から選択され、任意選択で、ヒドロキシル又はアミノ基などの非塩化性官能基を含有する)、分子量 60 ~ 450 g / モルの 1 種以上の連鎖延長剤。ジアミン $H_2N-R_{diamine}-NH_2$ を用いる場合、ジイソシアネート $OCN-E-NCO$ 又はジカルボン酸 $HOOC-E-COOH$ のいずれを用いたかによって、ポリウレタン / ポリアミドポリマー又はポリエステル / ポリアミドポリマーが得られる。さらに、任意選択の連鎖延長剤 $HO-R_{dio1}-OH$ 及び $H_2N-R_{diamine}-NH_2$ 中の R_{dio1} 又は $R_{diamine}$ が、ヒドロキシル又はアミノ基などの非塩化性官能基を含む場合、このような基は、ジイソシアネート $OCN-E-NCO$ 又は酸 $HOOC-E-COOH$ の E 部分に任意選択で存在する官能基と反応して、ポリマー網状構造を形成しうる。

30

【0033】

本発明の目的のために、式： $HOOC-E-COOH$ のジカルボン酸の反応性誘導体は、例えば、塩化、臭化若しくはヨウ化アシル、又はアルキルエステル、典型的には、 $C_1 \sim C_4$ 直鎖若しくは分枝状アルキルエステルである。

40

【0034】

前述した式 (V) のヒドロキシ末端（ペル）フルオロポリオキシアルキレンは、以下の文献に教示されているように、 $-COF$ 末端基を有する対応（ペル）フルオロポリオキシアルキレンを出発材料として調製することができる：英国特許第 1104482 号明細書 (MONTEDISON SPA) 1968 年 2 月 28 日、米国特許第 3715378 号明細書 (MONTEDISON SPA) 1973 年 2 月 6 日、米国特許第 3242218 号明細書 (DUPONT) 1966 年 3 月 22 日、欧州特許出願第 239123A 号

50

明細書 (AUSIMONT SPA) 1987年9月30日、米国特許第5149842 (AUSIMONT SRL (IT)) 1992年9月22日、米国特許第5258110 (AUSIMONT SRL (IT)) 1993年2月11日。ヒドロキシ末端ペルフルオロポリエーテルの好ましい例は、商標 F o m b l i n Z D O L (登録商標)として市販されているものであり；最も好ましくは、分子量4000g/モル又は2000g/モルの F o m b l i n Z D O L (登録商標)ペルフルオロポリエーテルが、本発明の組成物の調製のために用いられる。

【0035】

式：OCN-E-NCOのジイソシアネートは、好ましくは以下に挙げるものから選択する：ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)(H12-MDI)、シクロヘキシル-1,4-ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)又はその異性体、トルエン2,4'-ジイソシアネート(TDI)又はその異性体、キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、p-フェニレン-ジイソシアネート。好ましい実施形態によれば、ジイソシアネートは、イソホロンジイソシアネート(IPDI)である。

10

【0036】

式：HOOC-E-COOHのジカルボン酸は、好ましくは、以下に挙げるものから選択する：C₂~C₂₀アルキレンジカルボン酸、シクロアルキルジカルボン酸、典型的には、C₃~C₁₂シクロアルキルジカルボン酸、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸、好ましくは、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、典型的には、C₅~C₁₂芳香族ジカルボン酸、例えば、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸。

20

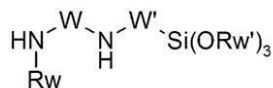
【0037】

連鎖延長剤は、好ましくは脂肪族ジオール又は炭素数2~14の(シクロ)脂肪族ジアミンから選択する。好適な脂肪族ジオールの非限定的な例として、特に、エタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール及びジプロピレングリコールが挙げられる。好適な(シクロ)脂肪族ジアミンの非限定的な例として、特に、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,3-プロピレンジアミン、N-メチル-プロピレン-1,3-ジアミン並びにN,N'-ジメチルエチレンジアミンが挙げられる。

30

【0038】

連鎖延長剤は、また、式：



のシロキサン基を含むジアミンから選択してもよく、

式中：

40

- R_w及びR_{w'}は、互いに同じか若しくは異なり、独立して、水素及び/又はC₁~C₆炭化水素基であり、好ましくは、R_wは、水素であり、R_{w'}は、C₁~C₆炭化水素基から選択され、

- W及びW'は、互いに同じか若しくは異なり、1~12個の炭素原子を有する2価の炭化水素基を表す。

【0039】

本発明の目的に適したシロキサン基を含むジアミンは、特に、欧州特許出願第1559733A号明細書(SOLVAY SOLEXIS SPA)2005年8月3日に開示されるものである。シロキサン含有ジアミンの非限定な例は、特に、以下のものである：

式：H₂N-(CH₂)₂-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₃)₃

50

のN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、

式： $H_2N-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-Si(OCH_3)_3$

のN-(2-アミノエチル)-2-アミノエチルトリメトキシシラン、

式： $H_2N-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$

のN-(3-アミノプロピル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン。

【0040】

さらに詳細には、PUポリマー(A)及び(B)の合成は、例えば、好適な有機溶媒中の前記式(V)のヒドロキシ末端(ペル)フルオロポリオキシアルキレンと、式： $OCN-E-NCO$ (式中、Eは上に定義した通り)のジイソシアネートを、重合触媒、典型的にはジラウリン酸ジブチルスズの存在下で、好適な有機溶媒に溶解させることによって実施する。好適な有機溶媒は、沸点が60超のケトン又は酢酸塩、例えば、メチル-エチル-ケトン及び酢酸ブチル、部分的にフッ素化した溶媒、例えば、H-Galden(登録商標)ヒドロフルオロポリエーテル若しくはヘキサフルオロキシレン(HFX)である。得られる混合物は、通常、反応(本明細書では、以後、重合反応と呼ぶ)が終了するまで、60~70の範囲の温度まで加熱する。その後、式： $HO-R_H-OH$ の官能基化ジオールを、任意選択で、好適な造塩化剤で塩化し、重合反応に用いたのと同じ溶媒中に溶解させたものを添加して、得られた混合物を反応(本明細書では、以後、延長反応と呼ぶ)が終了するまで、60~70の範囲の温度まで再度加熱する。式： $HO-R_H-OH$ の官能基化ジオールに加えて、式： $HO-R_{diol}-OH$ 及び/又は式： $H_2N-R_{diamine}-NH_2$ (式中、 R_{diol} 及び $R_{diamine}$ は、上に定義した通り)の連鎖延長剤をさらに添加することができる。

10

20

【0041】

アニオンポリマー(A)の調製のための造塩化剤は、通常、有機塩基、典型的にはアミンである。好適なアミンの例として、第二級若しくは第三級アルキルアミン(さらに別の官能基を含んでもよい)、例えば、トリエチルアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンがあり；好ましい実施形態によれば、アミンは、トリエチルアミンである。また、NaOH又はKOHなどの無機塩基を用いてもよい。有機又は無機塩基は、ウレタン部分を含むポリマー(A)の合成に添加する必要がある。カチオンポリマー(B)調製のための造塩化剤は、無機又は有機酸でよく；好適な有機酸は、HClのようなハロゲン化物酸であり、好ましいカルボン酸は、酢酸である。

30

【0042】

本発明の組成物に用いようとするポリアクリル酸ポリマーは、上に定義したようなイオン化アニオン若しくはカチオン基を含む少なくとも1つのアクリル酸エステル又は2-アルキルアクリル酸エステル化合物、また任意選択で、別の非イオン化アクリル酸エステル誘導体と、(ペル)フルオロポリエーテルアクリル酸エステルのラジカル重合によって調製することができる。好ましい一実施形態では、重合は、以下：

a')式(VI)：

$Z'-O-R_{OF}-Y'$ (VI)

(式中、

- R_{OF} は、上に定義した通りであり、

- Z' 及び Y' の一方は、式：

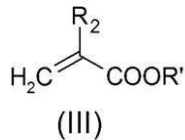
$CF_2CH_2O(CH_2CH_2O)_s \cdot COCHR^1=CH_2$

(式中、 s' 及び R^1 は、上に定義した通りである)に従い、他方は、 CF_3 -若しくは CF_3CF_2 -である)

に従う少なくとも1つの(ペル)フルオロポリエーテル；

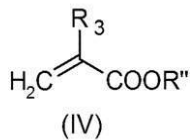
b')式(III)：

40



(式中、R' は、水素又は直鎖若しくは分枝状アルキル鎖、典型的には、C₁ ~ C₄ アルキル鎖、又は式：(CH₂)_m - NR_{N1}R_{N2} の鎖であり、ここで、R₂ は上に定義した通りである)

を有する少なくとも1つのアクリル酸エステル又は 2 - アルキルアクリル酸エステル化合物 ; 並びに、任意選択で c') 式 (IV) :



(式中、R₃ は、C₁ ~ C₆ 直鎖若しくは分枝状アルキル鎖であり、R'' は、C₁ ~ C₁₈ 直鎖状若しくは分枝状、飽和若しくは不飽和炭化水素鎖である)

を有する別の非イオン化アクリル酸エステル又は 2 - アルキルアクリル酸エステル化合物 を用いて、ラジカル重合開始剤の存在下で実施する。

【0043】

R' が、直鎖若しくは分枝状アルキル鎖である式 (III) の化合物を用いる場合、ペルフルオロポリエーテル (IV) と化合物 (III) との反応生成物を、当分野では公知の反応に従い、エステル基の加水分解に付す。

【0044】

本発明のエラストマー組成物は、少なくとも1つのポリマー (A) の水性分散液を少なくとも1つのポリマー (B) の水性分散液と混合する (本明細書では、以後、分散沈殿法と称する) か、又はポリマー (A) とポリマー (B) とを加熱混合する (本明細書では、以後、加熱混合法と称する) かのいずれかによって調製することができる。ポリマー (A) 及びポリマー (B) は、ポリマー (A) のイオン当量とポリマー (B) のイオン当量の比が、1.1 ~ 0.9 の範囲であり、好ましくは1であるような量で混合する。言い換えれば、ポリマー (A) 及びポリマー (B) は、ポリマー (A) 中のイオン化アニオン基が有する陰電荷の総数が、ポリマー (B) 中のイオン化カチオン基が有する陽電荷の総数より10%低い ~ 10% 高いか、又はその逆であるような量である。好ましくは、ポリマー (A) 中のイオン化アニオン基が有する陰電荷の総数は、ポリマー (B) 中のイオン化カチオン基が有する陽電荷の総数と同じである。

【0045】

「少なくとも1つのポリマーの水性分散液」という表現は、水中又は水 / 有機溶媒混合物中のポリマーの分散液を意味する。典型的に、ポリマー分散液は、前述したものから選択される造塩化剤の添加によって得られる。

【0046】

さらに詳細には、分散液沈殿方法は、以下のステップを考慮する：

- 水中又は水 / 有機溶媒混合物中の少なくとも1つのポリマー (A) の塩の分散液及び少なくとも1つのポリマー (B) の塩の分散液を調製するステップ；
- ポリマー組成物の完全な沈殿まで2つの分散液を一緒に混合するステップ；
- 沈殿ポリマー組成物を濾過して回収するステップ；

d) 沈殿したポリマー組成物を洗浄して、乾燥させるステップ。

【0047】

PU及びPEポリマーを含むポリマー組成物の調製のために、ステップa)は、典型的に、油中水分散法に従い、延長反応後に得られた混合物に、水と、重合及び延長反応に用いたものとは異なる有機溶媒を添加することによって達成する。

【0048】

分散液の調製のための有機溶媒は、ポリエーテル、酢酸塩、アルコール、グリコール及びケトン、例えば、エタノール、i-プロパノール、DMP(ジプロピレングリコールモノメチルエーテル)及びNMP(n-メチルピロリドン);好ましい実施形態によれば、溶媒は、i-プロパノールである。

10

【0049】

延長反応に非塩化ジオール $\text{HO}-\text{R}_H-\text{OH}$ を用いる場合には、前述したもののいずれか1つから選択する造塩化剤も添加する。

【0050】

PAポリマーを含むポリマー組成物の調製の場合、重合後、反応混合物に、好ましくは、前述した造塩化剤の水性溶液を添加した後、有機溶媒を蒸発させる。

【0051】

典型的には、水又は水/有機溶媒の量が、分散液中の固形分:10~40重量%、好ましくは20~30重量%であるような量であるとき、ポリマー(A)又は(B)の安定した懸濁液が得られるが、1重量%ほどの低い固形分でも安定した懸濁液が得られる。水又は水/有機溶媒とポリマーの重量比は、1:99~199:1の範囲であってよい。

20

【0052】

好ましくは、ポリマー(A)及び(B)の分散液は、混合前に、固形分が10~15重量%であるような量で水を添加することによって希釈する。前述したものから選択される別の有機溶媒を共溶媒として用いることもできる。組成物の完全な沈殿は、ポリマー(A)のイオン当量とポリマー(B)のイオン当量の比が、1~0.9の範囲であり、好ましくは1であるとき、観察される。

【0053】

濾過により回収したら、ポリマー(A)及び(B)を含有するポリマー組成物を乾燥し、型に流し込み、好適な温度及び圧力でプレス成形することができる。

30

【0054】

加熱混合方法は、通常、40~130の範囲の温度、好ましくは100~120の範囲の温度で、15~60分の範囲の時間にわたりポリマー(A)及び(B)を混合することにより、ポリマー(A)及び(B)の酸-塩基反応が起こるようにすることを含む。塩化ポリマー(A)及び(B)を加熱混合する場合には、より短い時間が求められる。この目的のために、連鎖延長反応又はラジカル重合反応から得られた混合物から、ポリマー(A)及び(B)を分離し、乾燥させる。PU又はPEポリマーを含む組成物の調製の場合には、ポリマー(A)又は(B)中のすべての塩化酸性又は塩基性基を中和するような量で、水性酸又は塩基を添加することにより、連鎖延長反応によって得られた反応混合物から、ポリマー(A)及び(B)を分離する。好適な酸及び塩基は、例えば、造塩化剤として上に挙げたものであるが、選択する酸又は塩基は、連鎖延長反応で用いたものより強力であるものとする。酸又は塩基の添加により、ポリマーの沈殿が起こり、これは、濾過によって回収することができ、乾燥した後、加熱混合し、プレスして、成形材料を得ることができる。

40

【0055】

特に、塩化形態で得られたPUポリマーに関して、これらは、溶媒を除去し、別の有機溶媒、典型的には、部分的にフッ素化した溶媒(例えば、H-Galden(登録商標)PFPEグレードA、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン及びHFE(登録商標)1700ヒドロフルオロエーテル)と非フッ素化極性溶媒、例えば、ケトン、典型的に、エチル-エチル-ケトン、又はアルコール、典型的に、エタノール若しくはイソプロ

50

パノールを、ポリマー溶液が得られるまで、添加することによっても、連鎖延長反応混合物から回収することができ；その後、このポリマー溶液を水性酸又は塩基で洗浄する。洗浄後、ポリマー溶液を乾燥させることにより、中性PUポリマーを取得し、これを加熱混合及びプレス成形に付すことができる。

【0056】

本発明の組成物は、室温でゴム状弾性を備えており、シール剤、ガスケット及び膜の製造、又は、皮革、紙若しくは綿などの基質の機械的性質及び引掻き耐性、耐薬品性及び/若しくは撥水・撥油性を改善するコーティングの製造に用いることができる。

【0057】

また、(ペル)フルオロポリエーテル鎖が類似の分子量を有するアニオン及びカチオン(ペル)フルオロポリエーテルから得られる本発明の特定の組成物は、室温で自己修復性を備えるゴム様の材料である。すなわち、これらの組成物は、融解及び冷却することなく、機械的損傷を修復する固有の能力を有することもみとめられている。

10

【0058】

さらに、本発明の耐薬品性及び機械的性質は、ポリマー(A)及び(B)が個別である場合より有意に高いこともみとめられている。例えば、ポリマー(A)及び(B)はそのままだと、水や酢酸ブチル及びメチル-エチル-ケトンのような有機溶媒中に可溶性であるが、本発明の組成物は、可溶性ではない。

【0059】

以下の非限定的な実施例において、本発明をさらに詳しく説明する。

20

【0060】

万一、参照として本明細書に組み込まれるいずれかの特許、特許出願及び刊行物の開示内容が、ある用語を不明にする程度まで、本願の記載内容と矛盾する場合には、本明細書の記載内容が優先されるものとする。

【実施例】

【0061】

調製例

材料及び方法

アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジラウリン酸ジブチルスズ(DBTDL)、メチル-エチル-ケトン(MEK)、トリエチルアミン(TEA)、ジメチロールプロピオン酸(DMPA)、1,2-プロパンジオール(1,2-PD)、ジエチルアミノ-プロパンジオール(DEAPD)、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、酢酸、AcOEt、i-PrOHは、Aldrichから購入した。これらは、納品された状態のまま使用した。

30

【0062】

Fomblin Z DOL (登録商標) ペルフルオロポリエーテル: $\text{HOCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($m/n=2.0$; MW 4000及び2000)は、Solvayから取得した。

40

【0063】

$\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (MW 585)は、欧州特許出願第0622353B号明細書(AUSIMONT S.P.A.)に開示されている方法に従い、 $\text{CF}_3(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}_2)_n\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (MW 543)とアクリル酸の反応によって調製した。

【0064】

実施例1: Fomblin (登録商標) Z DOL PFPE MW 4000 (分散液1)及びFomblin (登録商標) Z DOL PFPE MW 2000 (分散液2)から取得したアニオンポリウレタンの分散液

50

ステップ1：プレポリマーの調製

ガラス反応器に、IPDI (11.1 g、100 meq)、Fomblin Z DOL (登録商標) ペルフルオロポリエーテル MW4000 (100 g、50 meq) 及び MEK (15 g) を充填した。反応塊を機械的攪拌の下で50 まで温めた後、ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTDL、0.1 ml、AcOEt 中20%固形分) を添加した。55 までの内部温度の自然上昇が観察された。その後、温度を65 まで上昇させ、この値で2時間維持した。反応の終了を¹⁹F NMRによってモニターした。

【0065】

ステップ2：連鎖延長反応

反応塊の内部温度を50 まで低下させ、15 mlのMEKを添加した後、温度を65 10
に再度上昇させ、当量比のトリエチルアミン (TEA) で塩化したジメチロールプロピオン酸 (DMPA、3.3 g、49 meq) を、MEK中の希釈溶液として滴下しながら添加した。

【0066】

典型的な-NCOバンド (2225 cm⁻¹) の消失まで、反応の終了をIRによってモニターした。

【0067】

ステップ3：水分散液

所望のアニオンポリマーを含有する、ステップ2からの反応混合物を、以下の水中油形製法により水中に分散させた。 20

【0068】

10 gのi-PrOHをステップ2からの混合物に添加し、得られた混合物を80 gのi-PrOHを含有する120 gの水に滴下しながら添加し、これと並行して、240 gの水を供給した。固形分が25%の最終的安定分散液を取得した。

【0069】

Fomblin Z DOL (登録商標) ペルフルオロポリエーテル2000 MWに基づくアニオンPU分散液 (分散液2) の合成のために、同様の手順を実施した。

【0070】

実施例2：Fomblin (登録商標) Z DOL PFPE MW4000 (分散液3) 及びFomblin (登録商標) Z DOL PFPE MW2000 (分散液4) から取得したカチオンポリウレタンの分散液 30

ステップ1：プレポリマー

ガラス反応器に、IPDI (11.1 g、100 meq)、Fomblin (登録商標) Z DOL ペルフルオロポリエーテル MW4000 (100 g、50 meq) 及び MEK (15 g) を充填した。反応塊を機械的攪拌の下で50 まで温めた後、DBTDL (0.1 ml、AcOEt 中20%固形分) を添加した。55 までの内部温度の自然上昇が観察された。その後、温度を65 まで上昇させ、この値で2時間維持した。反応の終了を¹⁹F NMRによってモニターした。

【0071】

ステップ2：連鎖延長反応 40

ステップ1からの反応混合物の内部温度を50 まで低下させ、15 mlのMEKを添加した。温度を65 まで再度上昇させ、DEAPD (1.8 g、25 meq) と一緒に、1,2-PD (0.9 g、25 meq) をMEK中の希釈溶液として滴下しながら添加した。

【0072】

典型的な-NCOバンド (2225 cm⁻¹) の消失まで、反応の終了をIRによってモニターした。

【0073】

ステップ3：水分散液

ステップ2からの反応生成物を、以下の水中油形製法により水中に分散させた。 50

【0074】

ステップ2からの反応塊を、10gのi-PrOH及び氷酢酸（アミン当量に対して50%過剰）と一緒に添加した後、これを30で1時間攪拌した。

【0075】

ポリマー塊を、80gのi-PrOHを含有する120gの水に滴下しながら添加し、これと並行して、240gの水を供給した。固形分が25%の最終的安定分散液を取得した。

【0076】

MW2000のFomblin（登録商標）Z-DOLペルフルオロポリエーテルに基づくカチオンPU分散液4の合成のために、同様の手順を実施した。

10

【0077】

実施例3：加熱混合によるポリマー組成物1の調製

実施例1に従って得られたポリウレタン分散液1をHCl水溶液の添加によって沈殿させ、実施例2に従って得られたポリウレタン水分散液3を過剰TEAの添加によって沈殿させた。

【0078】

両方とも沈殿したら、非塩化ポリマーを水で数回洗浄し、80の真空下で12時間乾燥させた後、25.4gのアニオンポリマー及び50.7grのカチオンポリマー（10meq-COOH基：10meqアミノ基；当量比=1）を120の加熱ミキサーにおいて4時間混合した。

20

【0079】

最後に、ポリマー塊を型に流し込み、120のプレスに200パールで30分配置して；自己修復性を有するイオン性ポリマー組成物のゴム様スラブを取得した。

【0080】

実施例4：分散液沈殿によるポリマー組成物2の調製

ポリウレタン分散液2及び4を水で12%w/wまで希釈した後、分散液2中のポリマーの当量と分散液4中の当量の比が、1になるような量で、すなわち、アニオン及びカチオンポリマーの電荷同士が完全な平衡に達するまで、希釈分散液2を希釈分散液4にゆっくりと添加した（酸塩基滴定）。

【0081】

沈殿物が直ちに形成されるが、酢酸トリエチルアンモニウムは、水相に溶解した状態のままである。

30

【0082】

所望のポリマー組成物からなる沈殿物を濾過により単離し、水で数回洗浄した後、80の真空下で乾燥させた。

【0083】

生成物を120のプレスにおいて200パールで30分間成形することにより、自己修復性を有するイオン性ポリマー組成物のゴム様スラブを取得した。

【0084】

実施例5：加熱混合によるポリマー組成物3の調製

実施例3に記載した手順に従い、PU分散液2及びPU分散液3から出発して、組成物を調製した。

40

【0085】

実施例6：加熱混合によるポリマー組成物4の調製

実施例3に記載した手順に従い、PU分散液1及びPU分散液4から出発して、組成物を調製した。

【0086】

実施例7：カチオンポリアクリル酸ポリマーの水性分散液

500mlの丸底フラスコに、窒素雰囲気下で、AIBN（0.28g、0.0017モル）、メタクリル酸ステアリル（50.38g、0.149モル）、式： $CF_3(OC$

50

$F_2CF_2)_m(OCF_2)_nOCF_2CH_2OC(O)CH=CH_2$ のペルフルオロポリエーテル(17.41g、0.0297モル、PM585)、メタクリル酸ジメチルアミノエチル(1.40g、0.009モル)及びMEK(105g)を充填した。得られた混合物を室温で約30分間攪拌した後、温度を70℃まで上昇させ、この温度で混合物をさらに16時間攪拌した。次いで、反応混合物を室温まで冷却させてから、酢酸の水溶液(163gの水に0.54g)を滴下により2時間かけて添加した。添加終了後、溶媒を蒸発させると、乾燥ポリマー100g当たり12.8ミリモルの量の塩化基(N+として表す)と、乾燥ポリマーに対して14.94重量%の量のフッ素を含む、30重量%ポリマー含有の水分散液が得られた。

10

【0087】

実施例8：アニオンポリアクリル酸ポリマーの水性分散液

500mlの丸底フラスコに、窒素雰囲気下で、AIBN(0.28g)、メタクリル酸ステアリル(50.66g)、式： $CF_3(OCF_2CF_2)_m(OCF_2)_nOCF_2CH_2O(O)CH=CH_2$ のペルフルオロポリエーテル(17.41g、PM585)、アクリル酸(0.65g)及びMEK(105g)を充填した。得られた混合物を室温で約30分間攪拌した後、温度を70℃まで上昇させ、この温度で混合物をさらに16時間攪拌した。次いで、反応混合物を室温まで冷却させてから、激しく攪拌しながら、TEAの水溶液(163gの水に0.91g)を滴下により2時間かけて添加した。添加終了後、溶媒を蒸発させると、12.8ミリモル/100gの量の塩化基(COO-として表す)と、15.02%(gF/gポリマー)のフッ素含量を含む、30重量%ポリマー含有の水分散液が得られた。

20

【0088】

実施例9：分散液沈殿によるポリマー組成物5の調製

実施例7及び8の水性分散液を水の添加により12重量%まで希釈した後、実施例8からの希釈分散液を実施例7からの希釈分散液100gにゆっくりと添加した。アニオン及びカチオンアクリルポリマーのポリマー組成物からなる沈殿物の形成が直ちに観察された。カチオンポリマーとアニオンポリマーの当量比が1になるまで、すなわち、アニオン及びカチオンポリマーの反対電荷が完全な平衡に達するまで、アニオンポリマーの添加を継続した(酸塩基滴定)。次に、沈殿した組成物を濾過し、水で入念に洗浄した後、80℃の真空下で乾燥させた。この乾燥組成物を型に流し込み、120℃、200バーで30分間プレス成形することにより、自己修復性を有するイオン性ポリマー組成物のゴム様スラブを取得した。

30

【0089】

評価試験

試験1 - 耐薬品性

実施例3及び4に従って得られた組成物1及び2について、これらの水中での膨潤率(%)を、米国特許出願公開第2009/0062551号明細書に従って得られた組成物の膨潤率(%)並びにポリマー(A)及びポリマー(B)単独の膨潤率(%)と比較することによって、耐薬品性を評価した。結果を以下の表1に示すが、これによって、組成物1及び2のより高い耐薬品性が確認される。

40

【0090】

【表 1】

表1

材料	時間	H20 (%)
組成物 1	24	1.2
組成物 2	24	5.5
米国特許出願公開 第2009/0062551号 明細書による組成物	24	42
分散液2から単離した アニオンPU	24	30
分散液1から単離した アニオンPU	24	6.8
分散液3から単離した カチオンPU	24	42
分散液4から単離した カチオンPU	24	42

10

【0091】

試験 2 - 熱量的挙動

組成物 2 及び 3 並びに米国特許出願公開第 2009 / 0062551 号明細書に従う組成物に対する DSC 分析によって得られた熱量的挙動を以下の表 2 に記載する。より高い Tg 値のために、室温で可塑性材料のように挙動する米国特許出願公開第 2009 / 0062551 号明細書の組成物とは異なり、組成物 2 及び 3 は、フッ素化非晶相のために、より低い Tg 値を示し、これは、室温よりはるかに低く；その結果、これらは、室温でエラストマーのように挙動する。ポリマー (A) 及びポリマー (B) 単独に対する比較データは得られていない。これは、これらの材料が寸法的に安定しておらず、有意な引張応力を有していないからである。

20

【0092】

【表 2】

表2

材料	T _{gF} (°C)	T _{gH} (°C)
組成物1		
組成物2	-107 (0.10 J/g C)	26 (0.26 J/g C)
組成物3	-112 (0.18 J/g C)	14 (0.17 J/g C)
米国特許出願公開 第2009/0062551号 明細書による組成物	-	28

30

【0093】

試験 3 - 引張挙動

DIN 53504 に従い、組成物 1 ~ 4 の引張挙動を評価した (試験片 S 2 ; 速度 200 mm / 分) ; 結果を以下の表 3 にまとめて示す。

40

【0094】

【表 3】

表3

組成物	50% ひずみでの 応力 [Mpa]	100% ひずみでの 応力 [Mpa]	200% ひずみでの 応力 [Mpa]	最大応力 [Mpa]	破壊応力 [Mpa]	破壊ひずみ [%]
組成物1	-	-	-	0.2	0.07	800
組成物2	3.8	4	4.5	9.4(0.2)	9.4(0.2)	766 (23)
組成物3	1.7	2	2.4	3.4	3.4	522 (44)
組成物4	1.1	1.3	1.5	3.2(0.1)	3.2(0.1)	794 (26)

10

【0095】

試験 4 - 熱安定性

組成物 1 ~ 4 の熱安定性を 10 mg のサンプルに対する TGA によって評価した。最初のランは、30 の等温条件下、乾燥空気流 (50 cc / 分) 中で 5 分間実施した。次に、10 / 分で温度を 800 まで上昇させて、第 2 等温ランを 800 で 15 分間実施した。1%、2%、10% 及び 50% 重量損失温度を用いて、重量損失曲線を取得した。

【0096】

以下の表 4 に示す結果から、全組成物について、2% の重量損失は、230 以上の温度でしかみとめられないことがわかる。

20

【0097】

【表 4】

表5

	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4
1%重量損失が 観察される温度	206	215	214	189
2%重量損失が 観察される2%温度	247	239	239	230
10%重量損失が観 察される温度	289	269	270	273
50%重量損失が観 察される温度	333	301	312	312

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 9 D 133/16	(2006.01)	C 0 9 D	133/16	
C 0 9 K 3/10	(2006.01)	C 0 9 K	3/10	D
C 0 8 G 18/08	(2006.01)	C 0 9 K	3/10	Z
		C 0 9 K	3/10	E
		C 0 8 G	18/08	0 0 9
		C 0 8 G	18/08	0 1 9

(72)発明者 バルビエリ, ソランジュ
 イタリア国 イ - 2 0 0 2 1 ミラノ バランツァテ, ヴィア ナザーリオ サウロ ニーメロ
 7 9

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 米国特許出願公開第2010/0063197(US, A1)
 特表2010-526926(JP, A)
 特表2011-526537(JP, A)
 特表2013-502331(JP, A)
 特開2002-020451(JP, A)
 特開2001-262115(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
 C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 C 0 9 K 3 / 1 0
 C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)