

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5866375号  
(P5866375)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 27/12 (2006.01)** CO8L 27/12  
**CO8F 259/08 (2006.01)** CO8F 259/08

請求項の数 4 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-544803 (P2013-544803)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成23年12月16日 (2011.12.16)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2013-545880 (P2013-545880A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成25年12月26日 (2013.12.26)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/065339		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02012/083107		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成24年6月21日 (2012.6.21)		ム センター
審査請求日	平成26年11月17日 (2014.11.17)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	61/424, 109		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成22年12月17日 (2010.12.17)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

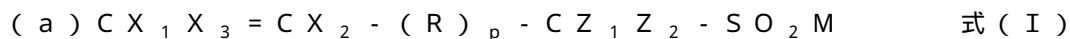
(54) 【発明の名称】 スルフィネート含有分子を含むフッ素含有ポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

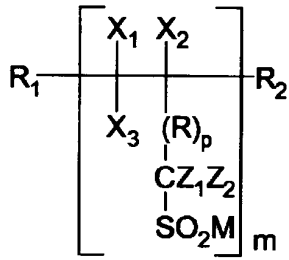
組成物であって、

モノマーと用いられるモノマーの総重量を基準として1重量%以下のスルフィネート含有分子との重合により誘導されるフッ素含有ポリマーを含み、前記スルフィネート含有分子が、



(b)

## 【化1】



式(II)

10

及び

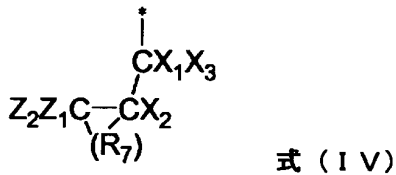
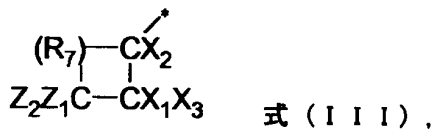
(c) これらの組み合わせ

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基及び  $C_1 \sim C_4$  フッ素化アルキル基から独立して選択され、R は直鎖連結基であり、 $Z_1$  及び  $Z_2$  は、F、 $CF_3$  及びペルフルオロアルキル基から独立して選択され、 $R_1$  及び  $R_2$  は末端基であり、 $p$  は0又は1であり、 $m$  は少なくとも2であり、M は陽イオンである) からなる群から選択される、組成物。

20

## 【請求項2】

## 【化2】



30

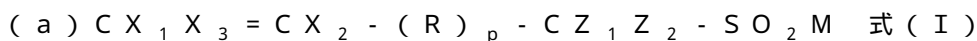
及びこれらの組み合わせ

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基及び  $C_1 \sim C_4$  フッ素化アルキル基から独立して選択され、 $R_7$  は、少なくとも2つ以上のカテナリー原子を含む直鎖連結基であり、 $Z_1$  及び  $Z_2$  は、F、 $CF_3$  及びペルフルオロアルキル基から独立して選択される) から選択される構造を有する末端基を含むポリマー。

40

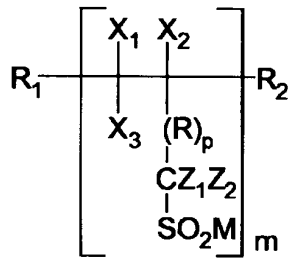
## 【請求項3】

(i) モノマー及びスルフィネート含有分子を提供する工程であって、前記スルフィネート含有分子が、



(b)

【化3】



式(11)

10

及び

(c) これらの組み合わせ

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基及び $C_1 \sim C_4$ フッ素化アルキル基から独立して選択され、Rは直鎖連結基であり、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、F、 $CF_3$ 及びペルフルオロアルキル基から独立して選択され、 $R_1$ 及び $R_2$ は末端基であり、pは0又は1であり、mは少なくとも2であり、Mは陽イオンである)からなる群から選択される、工程と、

20

(ii) 前記モノマーを、用いるモノマーの総重量を基準として1重量%以下の前記スルフィネート含有分子の存在下で重合させる工程と、を含むフッ素含有ポリマーの作製方法。

【請求項4】

請求項1記載の組成物を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2010年12月17日に出願された米国特許仮出願第61/424109号の優先権を主張するものであり、その全容が参照により本明細書に組み込まれる。

30

【0002】

(発明の分野)

本開示は、モノマーとスルフィネート含有分子との重合により誘導されたフッ素含有ポリマーを含む組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

フッ素含有ポリマーは長い間既知であり、耐熱性、耐化学性、耐候性、UV安定性などのないいくつかの望ましい特性のために、種々の用途で用いられてきた。

【0004】

更に、ポリマー中の分枝が所望の特性をもたらすことが既知である。例えば、それらのポリマーは、それらの直鎖の対応物と比較して、好ましいレオロジー特性を有する場合がある。

40

【0005】

二官能モノマー及びハロゲン化モノマーは、重合中にフルオロポリマーを分枝させるために使用されてきた。例えば米国特許第5,585,449号(Arcellaら)は、長鎖の分枝を達成するためのビスオレフィンの使用を開示している一方、米国特許第7,375,157号(Amosら)は、重合中にフルオロポリマーを分枝させるためのハロゲン化オレフィンの使用を開示している。

【発明の概要】

50

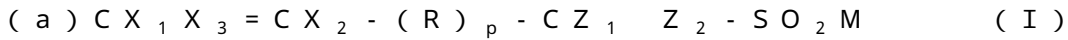
【課題を解決するための手段】

【0006】

分枝状ポリマーを作製するための新しいフッ素含有ポリマー構造及び/又は代替的プロセスが必要とされている。

【0007】

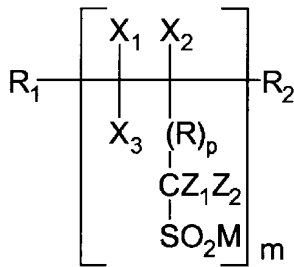
一態様では、モノマーとスルフィネート含有分子との重合により誘導されるフッ素含有ポリマーを含む組成物について記載し、スルフィネート含有分子は、



(b)

【0008】

【化1】



式 (II)

【0009】

及び

(c) これらの組み合わせ

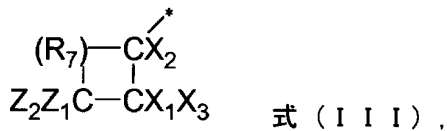
(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基及び $C_1 \sim C_4$ フッ素化アルキル基から独立して選択され、Rは連結基であり、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、F、 $CF_3$ 及びペルフルオロアルキル基から独立して選択され、 $R_1$ 及び $R_2$ は末端基であり、pは0又は1であり、mは少なくとも2であり、Mは陽イオンである)からなる群から選択される。

【0010】

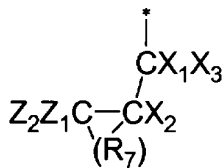
別の態様では、

【0011】

【化2】



式 (III),



式 (IV)

【0012】

及びこれらの組み合わせ

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基及び $C_1 \sim C_4$ フッ素化アルキル基から独立して選択され、 $R_7$ は、少なくとも2つ以上のケタナリ原子を含む連結基であり、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、F、 $CF_3$ 及びペルフルオロアルキル

10

20

30

40

50

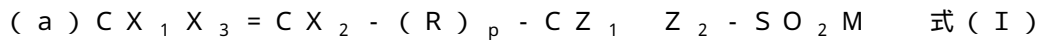
基から独立して選択される) からなる群から選択される構造を有する末端基を含むポリマーについて記載する。

【0013】

更なる別の態様では、上述した組成物を含む物品を記載する。

【0014】

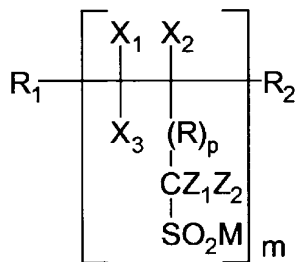
尚に別の態様では、(i)モノマー及びスルフィネート含有分子を提供する工程であって、スルフィネート含有分子が、



(b)

【0015】

【化3】



式(II)

【0016】

及び

(c)これらの組み合わせ

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基及び $C_1 \sim C_4$ フッ素化アルキル基から独立して選択され、Rは連結基であり、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、F、 $CF_3$ 及びペルフルオロアルキル基から独立して選択され、 $R_1$ 及び $R_2$ は末端基であり、pは0又は1であり、mは少なくとも2であり、Mは陽イオンである) からなる群から選択される、工程と、(ii)モノマーをスルフィネート含有分子の存在下で重合させる工程と、を含む作製方法を記載する。

【0017】

上記の概要は、各実施形態を説明することを目的とするものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。他の特徴、目的、及び利点は、説明文及び特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書において使用するところの用語、

「a」、「an」、及び「the」は、互換可能なものとして使用され、1つ以上を意味する。

【0019】

「及び/又は」は、記載される事例の一方又は両方が起こりうることを示すために使用され、例えば、A及び/又はBは、(A及びB)と(A又はB)とを含む。

【0020】

「オリゴマー」は、20,000g/mol未満、15,000g/mol未満、10,000g/mol未満、5,000g/mol未満、2,000g/mol未満、1,000g/mol未満、更には500g/mol未満を意味する。

【0021】

「連結基」は、二価の連結基を意味する。一実施形態において、連結基は、少なくとも1つの炭素原子(いくつかの実施形態には、少なくとも2、4、8、10、又は更には20個の炭素原子)を含む。連結基は、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってもよく

10

20

30

40

50

、かつ場合により硫黄、酸素及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み、並びに/又は、場合によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、炭酸塩、ウレタン、尿素及びカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を含んでもよい、直鎖又は分枝鎖の環式又は非環式構造であってもよい。別の実施形態では、連結基は、炭素原子を含まず、酸素、硫黄又は窒素などのカテナリーヘテロ原子である。

## 【0022】

「スルフィネート」は、スルフィン酸及びスルフィン酸塩の両方を示すように使用される。

## 【0023】

本明細書においては更に、端点によって表わされる範囲には、その範囲内に含まれる全ての数値が含まれる(例えば、1~10には、1.4、1.9、2.33、5.75、9.98などが含まれる)。

## 【0024】

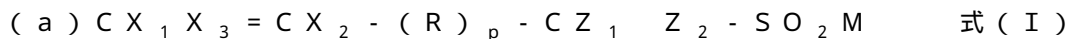
本明細書においては更に、「少なくとも1」の記載には、1以上の全ての数値が含まれる(例えば、少なくとも2、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100など)。

## 【0025】

最近、懸垂スルフィン酸及びその塩を含む独特のモノマー及びオリゴマーが発見されている。全て参照により本明細書に組み込まれ、全て2011年12月17日に出願された、米国特許仮出願第61/492885号、同第61/424138号、同第61/424109号、同第61/424107号、同第61/424146号及び同第61/424153号を参照されたい。本開示は、モノマーとスルフィネート含有分子との重合により誘導されたフッ素含有ポリマーを含む組成物に関する。

## 【0026】

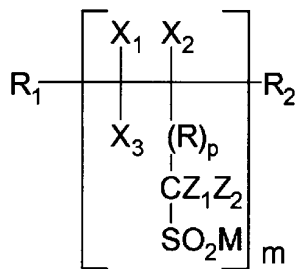
本開示のスルフィネート含有分子は、



(b)

## 【0027】

## 【化4】



式(II)

## 【0028】

及び

(c) これらの組み合わせ

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ はそれぞれ、H、F、 $C1$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基及び $C_1 \sim C_4$ フッ素化アルキル基から独立して選択され、Rは連結基であり、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、F、 $CF_3$ 及びペルフルオロアルキル基から独立して選択され、 $R_1$ 及び $R_2$ は末端基であり、pは0又は1であり、mは少なくとも2であり、Mは陽イオンである)からなる群から選択される。

## 【0029】

一実施形態において、Rは、非フッ素化、部分フッ素化又はペルフッ素化されていてもよい。いくつかの実施形態において、Rの水素原子は、フッ素以外のハロゲン、例えば塩

10

20

30

40

50

素などで置き換えられてもよい。Rは、二重結合を含んでも含まなくてもよい。Rは、置換又は非置換、直鎖又は分枝鎖、環式又は非環式であってもよく、場合により官能基（例えば、エステル、エーテル、ケトン、アミン、ハロゲン化物など）を含んでもよい。一実施形態において、Rは、酸素、硫黄又は窒素などのカテナリーヘテロ原子である。

【0030】

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、オリゴマー化の間に生成する末端基である。これらの末端基は、水素、ヨウ素、臭素、塩素、直鎖又は分枝鎖アルキル、及び直鎖又は分枝鎖フルオロアルキル基から独立して選択され、場合によりカテナリーヘテロ原子を含む。いくつかの実施形態において、アルキル又はフルオロアルキル基は、20個までの炭素原子を有する。これらの末端基は、使用される反応開始剤又は連鎖移動剤、及びオリゴマーの形成に使用される反応条件に基づいて決定される。例えば、非フッ素化反応開始剤が使用された場合、式(II)のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>として、水素原子が存在し得る。一実施形態において、例えばペルフッ素化反応開始剤が使用された場合など、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、ペルフッ素化される。

10

【0031】

本明細書で使用される時、Mは陽イオンを表す。本開示に有用な例示的な陽イオンとしては、H<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、PH<sub>4</sub><sup>+</sup>、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>及びCu<sup>2+</sup>、並びに/又はN(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>、NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>、N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>、NH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>、NH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>、(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>P<sup>+</sup>を含むがこれらに限定されない有機陽イオン、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0032】

本明細書に開示した式(II)は、オリゴマーであり、これは式(II)が20,000グラム/モル、15,000グラム/モル、10,000グラム/モル、5,000グラム/モル、2,000グラム/モル、1000グラム/モル、又は更には500グラム/モル以下の数平均分子量を有することを意味する。一実施形態において、mは、少なくとも1、2、3、4、6、8、10、又は更には少なくとも15である。

【0033】

一実施形態において、式(I)のスルフィネート含有分子、Rは、-(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-、-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-、-O(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-、-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-[O-(CF<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>c</sub>-、-O(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-[O-(CF<sub>2</sub>)<sub>b</sub>]<sub>c</sub>-、-[O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O]<sub>b</sub>-[O-(CF<sub>2</sub>)<sub>c</sub>-O]<sub>d</sub>-、-O[O-(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O]<sub>b</sub>-[O-(CF<sub>2</sub>)<sub>c</sub>-O]<sub>d</sub>-、-O-[CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O]<sub>a</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-、及びこれらの組み合わせ(式中、a、b、c及びdは、独立して、少なくとも1、2、3、4、10、20などである)から選択される。

30

【0034】

一実施形態において、式(I)のスルフィネート含有分子は、CF<sub>2</sub>=CF-O(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>M；CF<sub>2</sub>=CF-O[CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O]<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>)-SO<sub>2</sub>M；CH<sub>2</sub>=CH-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>M；及びこれらの組み合わせ(式中、nは少なくとも1であり、oは少なくとも1であり、Mは陽イオンである)からなる群から選択される。

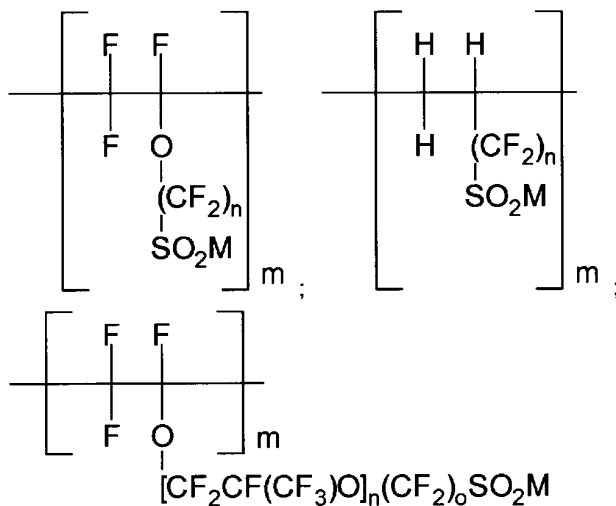
40

【0035】

一実施形態において、式(II)のスルフィネート含有分子は、

【0036】

## 【化5】



10

## 【0037】

及びこれらの組み合わせ（式中、 $n$ は少なくとも1であり、 $m$ は少なくとも1であり、 $o$ は少なくとも1であり、 $M$ は陽イオンである）からなる群から選択されるセグメントを含む。

20

## 【0038】

本開示のオリゴマー及びモノマーは、米国特許仮出願第61/492885号、同第61/424138号、同第61/424109号、同第61/424107号、同第61/424146号及び同第61/424153号に開示されている方法を用いて作製することができる。

## 【0039】

本開示では、フッ素含有ポリマーは、モノマーとスルフィネート含有分子との重合から誘導される。モノマーは、非フッ素化、部分フッ素化及び完全フッ素化モノマーから選択されてもよい。

30

## 【0040】

一実施形態において、モノマーは、ジエン（非フッ素化、部分フッ素化及びペルフッ素化ジエン、例えば  $\text{CH}_2 = \text{CHR}_f\text{CH} = \text{CH}_2$ （式中、 $R_f$ は、例えば2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12個の炭素原子を含んでもよいペルフッ素化アルキレン基である）を含む）、ハロゲン化アルケン、フルオロアルキル置換エチレン、ヨウ化アリル、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、オレフィン、アクリレート、スチレン、ビニルエーテル、及びこれらの組み合わせから選択される。

## 【0041】

例示的なモノマーとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ブromotriフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHBr}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFI}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$ 、及び当技術分野にて既知のその他が挙げられる。

40

## 【0042】

50



本開示では、スルフィン酸又はその塩を含むオリゴマー又はモノマーは、ポリマーの重合反応に使用されてもよい。理論に束縛されるものではないが、フッ素化スルフィネート陰イオン ( $RfSO_2^-$ )、電子供与体として作用して、酸化剤に対する一電子移動 (SET) によってフッ素化ラジカル ( $Rf\cdot$ ) を形成し、又は  $SO_2$  - 脱離後に電子受容体として作用して  $Rf-SO_2\cdot$  を生成すると考えられる。それ故、スルフィネート化合物は、ラジカル重合反応にて反応開始剤として作用し、重合中、理論的に消費され、ポリマー鎖に組み込まれ得る。理論に束縛されるものではないが、フッ素化スルフィネート陰イオンの、 $(NH_4)_2S_2O_8$  などの強力な酸化剤又は強力な電子受容体との急速な SET 反応によるフッ素化ラジカルの形成によって、これらの反応開始剤化合物を使用して作製されたポリマーは、酸化剤から生成される極性末端基が低減され又は存在しない場合があり、このことは得られたポリマーの安定性を補助し得るとも考えられる。フッ素化スルフィネートと酸化剤との組み合わせの、共開始剤としての適用は、米国特許第 5,285,002 号 (Groovert) などに示されている。

10

## 【0043】

本明細書に開示したスルフィネート含有分子は、重合中、ポリマーの分枝を与えることもできる。一実施形態において、式 (I) のスルフィネート含有分子は、二重結合及びスルフィネート官能基の両方を含み、これらは両方ともフリーラジカル重合下で反応することができ、ビニル基は、伝統的な任意のビニル基が反応するように作用し、スルフィネート基は上述したように反応する。別の実施形態では、式 (II) のスルフィネート含有分子 (例えば、オリゴマー) は、多数のスルフィネート残基を含み、そのスルフィネート残基のそれぞれは、ラジカル種の生成後、分枝鎖を形成することができる。

20

## 【0044】

分枝又は非直線性の程度は、長鎖分枝指数 (LCBI) によって特徴付けることができる。LCBI は、R. N. Shroff, H. Mavridis; *Macromol.*, 32, 8464 ~ 8464 (1999) & 34, 7362 ~ 7367 (2001) に記載されるように、次の等式に従って決定され得る。

## 【0045】

## 【数1】

$$LCBI = \frac{\eta_{0,br}^{1/a}}{[\eta]_{br}} \cdot \frac{1}{k^{1/a}} - 1$$

等式1

30

## 【0046】

上記の等式では、分枝状ポリマーが溶解され得る溶媒中で、 $\eta_{0,br}$  は、温度 T で測定された分枝状ポリマーのゼロ剪断粘度 (単位 Pa's) であり、 $[\eta]_{br}$  は、温度 T' における分枝状ポリマーの固有粘度 (単位 mL/g) であり、a 及び k は定数である。これらの定数は、次の等式から決定される：

## 【0047】

## 【数2】

$$\eta_{0,lin} = k \cdot [\eta]_{lin}^a$$

等式2

40

## 【0048】

式中、 $\eta_{0,lin}$  及び  $[\eta]_{lin}$  はそれぞれ、対応する直鎖ポリマーの、それぞれ同じ温度 T 及び T' 並びに同じ溶媒中で測定されたゼロ剪断粘度及び固有粘度を表す。したがって、当然のことながら、同一の溶媒及び温度を等式 1 及び 2 で使用することを条件

50

とする限り、LCBIは、選ばれた測定温度及び溶媒の選択とは無関係である。ゼロ剪断粘度及び固有粘度は、典型的には、凍結固化ポリマーに関して決定される。

【0049】

いくつかのフルオロポリマーに関する値 a 及び k を、試験条件と共に以下の表に列挙する。

【0050】

【表1】

ポリマー	試験条件	a 値	k 値
TFE <sub>39</sub> /HFP <sub>11</sub> /VDF <sub>50</sub>	A	5.8	2.4 10 <sup>-8</sup>
TFE <sub>24.5</sub> /HFP <sub>23</sub> /VDF <sub>52.5</sub>	A	5.8	5.5 10 <sup>-8</sup>
VDF <sub>78</sub> /HFP <sub>22</sub>	A	5.8	1.5 10 <sup>-8</sup>
ポリフッ化ビニリデン	B	5.8	1.2 10 <sup>-8</sup>
ポリフッ化ビニリデン	C	5.8	2.2 10 <sup>-8</sup>

10

【0051】

上記の表において、ポリマー中のモノマー単位のインデックスは、モル%によるそれぞれの単位の量を示しており、また試験条件は次のようである：

A：265 での剪断粘度及び35 でのメチルエチルケトン中の固有粘度

B：230 での剪断粘度及び23 でのジメチルホルムアミド中の固有粘度

C：230 での剪断粘度及び110 でのジメチルホルムアミド中の固有粘度。

【0052】

定数 a 値は、試験したポリマーと無関係であると思われ、k 値は、ポリマーの組成及び使用した試験条件により異なることが上記の表から観察することができる。

【0053】

使用するポリマーのLCBIは、少なくとも0.2の値を有する必要がある。一般に、ポリマーが溶融欠陥 (melt defect) を低減する効果は、同様のゼロ剪断速度粘度 ( ) を有するポリマーのLCBIの値の増大と共に増大するであろう。しかしながら、分枝 (したがって、LCBI値) のレベルが大き過ぎる場合、ポリマーは、有機溶媒に溶解できないゲル分率を有する場合がある。当業者は、日常的な実験によってLCBIの適切な値を容易に決定することができる。一般に、LCBIは、0.2~5、好ましくは0.5~1.5であろう。一実施形態において、LCBIは、0.2、0.5、1、1.5、2、2.5、4、又は更には6を超える。

30

【0054】

本開示の一実施形態において、本開示の組成物は、ハロゲン化オレフィンなどの代替分枝剤を用いて調製した同一のポリマーと比較して高いLCBI値を含む。

【0055】

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及びX<sub>3</sub> の原子、並びにモノマーの選択は、ポリマーのフッ素化 (即ち、ペルフルッ素化、部分フッ素化又は非フッ素化) を決定するであろう。一実施形態において、本開示のポリマーは、ペルフルッ素化されている。換言すれば、ポリマー主鎖中の全てのC-H結合は、C-F結合で置き換えられているが、末端基は、フッ素化されていても、又はされていないともよい。一実施形態において、本開示のポリマーは、高度にフッ素化されており、これはポリマー主鎖中の80%、90%、95%、又は更には99%のC-H結合が、C-F結合で置き換えられていることを意味する。別の実施形態では、本開示のポリマーは、部分フッ素化されており、これはポリマー主鎖 (末端基は除く) が、少なくとも1つのC-H結合及び少なくとも1つのC-F結合を含むことを意味する。別の実施形態では、本開示のポリマーは、非フッ素化されており、これはポリマーがポリマー主鎖

40

50

中に C - F 結合を全く含まないが、末端基は、フッ素化されていても、又はされていなくてもよいことを意味する。

【 0 0 5 6 】

得られた本開示のポリマーは、非晶質、即ちポリマーが融点を有さず、若しくは融点を殆ど示さず、又は半結晶質、即ち明らかに検出可能な融点を有するポリマーであり、又は更には結晶質であってもよい。

【 0 0 5 7 】

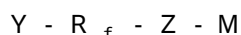
スルフィネート含有分子は、一般に、かなり低い濃度で使用されて、重合中の大量の分枝を回避する必要がある。重合中、フルオロポリマーの所望の量の分枝を生じるように、一般に使用されるスルフィネート含有分子の量は、使用される調節剤の性質と、例えば反応時間、温度、及びスルフィネート含有分子の添加のタイミングなどの重合条件とに依存する。使用されるスルフィネート含有分子の量は、所望の L C B I 値が得られるように選択される。スルフィネート含有分子の最適量は、当業者が容易に決定できるが、一般に、重合に供給されるモノマーの総重量を基準にして、1重量%以下であり、例えば0.7重量%又は0.5重量%以下である。有用な量は、0.01重量%～1重量%、都合よくは0.05～0.5重量%、あるいは0.01～0.3重量%、又は0.05重量%～0.25重量%であってもよい。スルフィネート含有分子は、重合の開始時に添加することができ、並びに/又は、重合中に連続的な方法で及び/若しくは一部ずつ添加してもよい。スルフィネート含有分子は、重合物に連続的に供給されることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

ポリマーは、溶液重合、懸濁液重合、及び超臨界 CO<sub>2</sub> 中の重合を含む、任意の既知の重合技術により得ることができる。ポリマーは、水性乳化重合プロセスを介して作製されることが好ましく、このプロセスは、バッチ、セミバッチ、又は連続重合技術を含む既知の様式で行うことができる。水性乳化重合プロセスに使用するための反応槽は、典型的には、重合反応中に内部圧力に耐えることができる加圧可能な槽である。典型的には、反応槽は機械的攪拌器を含み、これは反応装置内容物と熱交換システムとの完全な混合を生み出す。任意の量のモノマー（一種又は複数種）及びスルフィネート含有分子を反応槽に入れてもよい。モノマー及び/又はスルフィネート含有分子は、バッチ式で、又は連続的若しくは半連続の様式で入れてもよい。半連続的とは、重合の過程中、モノマー及び/又は及びスルフィネート含有分子の複数のバッチが、槽に入れられることを意味する。モノマー及び/又はスルフィネート含有分子がケトルに添加される独自の速度は、特定のモノマー及び/又はスルフィネート含有分子の消費速度に依存するであろう。好ましくは、モノマー及び/又はスルフィネート含有分子の添加速度は、モノマーの消費速度、即ち、モノマーのポリマーへの転換、及び/又はスルフィネート含有分子の消費速度と等しいであろう。

【 0 0 5 9 】

反応ケトルに水を入れる。水相には、一般にフッ素化界面活性剤、典型的には非テロゲン性 (non-telogenic) フッ素化界面活性剤も添加されるが、フッ素化界面活性剤を添加しない水性乳化重合も実施され得る。使用する場合、フッ素化界面活性剤は、典型的には、0.01重量%～1重量%の量で使用される。好適なフッ素化界面活性剤には、水性乳化重合で一般的に用いられる任意のフッ素化界面活性剤も挙げられる。特に好ましいフッ素化界面活性剤は、次の一般式に対応するものである：

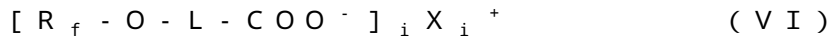


式中、Yは、水素、Cl又はFを表し、R<sub>f</sub>は、4～10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキレンを表し、Zは、COO<sup>-</sup>又はSO<sub>3</sub><sup>-</sup>を表し、Mは、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを表す。例示的な乳化剤には、ペルフルオロオクタン酸やペルフルオロオクタンスルホン酸などのペルフルオロアルカン酸のアンモニウム塩が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

本明細書に記載したポリマーの調製には、次の一般式の乳化剤も検討される。

## 【0061】



式中、Lは、直鎖状部分フッ素化若しくは完全フッ素化アルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表し、 $R_f$ は、直鎖状部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基又は1つ以上の酸素原子で中断された直鎖状部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基を表し、 $X_i^+$ は、価数*i*を有する陽イオンを表し、*i*は、1、2及び3である。特定の例は、例えば、米国特許公開第2007/0015937号(Hintzerら)に記載されている。例示的な乳化剤には、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $CHF_2(CF_2)_5COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_6COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CH_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCH_2CF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2CH_2(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF(CF_3)CF_2)OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF_2CF_2)_4OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2COOH$ 、及びこれらの塩類が挙げられる。一実施形態において、乳化剤の分子量は、1500、1000、又は更には500グラム/モル未満である。

10

## 【0062】

これらの乳化剤は、単独で使用されてもよく、又は2つ以上の混合物として組み合わせて使用されてもよい。乳化剤の量は、一般に、使用される水の質量を基準にして、250 ~ 5,000 ppm(パーツ・パー・ミリオン)、好ましくは250 ~ 2000 ppm、より好ましくは300 ~ 1000 ppmの範囲内で臨界ミセル濃度よりかなり低い。

20

## 【0063】

連鎖移動剤は、ポリマーの分子量を制御して、所望のゼロ切断速度粘度を得るのに使用され得る。有用な連鎖移動剤には、エタンのような $C_2 \sim C_6$ 炭化水素、アルコール、エーテル、脂肪族カルボン酸エステル及びマロン酸エステルを含むエステル、ケトン及びハロカーボンを含むエステルが挙げられる。特に有用な連鎖移動剤は、ジアルキルエーテル、例えばジメチルエーテル及びメチル第3級ブチルエーテルである。

## 【0064】

一実施形態において、重合は、最初にモノマー及び/又はスルフィネート含有分子を入れた後、反応開始剤又は反応開始剤系を水相に添加することにより開始する。例えば、過酸化物をフリーラジカル反応開始剤として使用することができる。過酸化物反応開始剤の具体例としては、過酸化水素、ジアシルペルオキシド、例えばジアセチルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジブチリルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルアセチルペルオキシド、ジグルタル酸ペルオキシド及びジラウリルペルオキシド、並びに更なる水溶性過酸、及び例えばアンモニウム、ナトリウム、又はカリウム塩のようなそれらの水溶性塩が挙げられる。過酸の例としては、過酢酸が挙げられる。過酸のエステルも同様に用いることができ、これらの例としては、tert-ブチルペルオキシアセテート及びtert-ブチルペルオキシピバレートが挙げられる。使用され得る反応開始剤の更なる部類は、水溶性アゾ化合物である。反応開始剤として使用するために好適なレドックス系には、例えば、ペルオキシ二硫酸塩と亜硫酸水素塩若しくは二亜硫酸塩との組み合わせ、チオ硫酸とペルオキシ二硫酸塩との組み合わせ、又はペルオキシ二硫酸塩とヒドラジンの組み合わせが挙げられる。例示的な過リン酸塩としては、ペルオキシ二硫酸塩ナトリウム、ペルオキシ二硫酸塩カリウム、ペルオキシ二硫酸塩アンモニウムが挙げられる。

30

40

## 【0065】

更なる別の実施形態では、第2のフルオロアルキルスルフィネートが酸化剤と共に使用されて、重合を開始させてもよい。例示的な第2のフルオロアルキルスルフィネートとしては、 $C_4F_9SO_2M$ (式中、Mは陽イオンである)が挙げられる。使用され得る更なる反応開始剤は、過硫酸塩、過マンガン酸又はマンガン酸若しくはマンガン酸類のアンモ

50

ニウム塩、アルカリ塩、又はアルカリ土類塩である。用いられる反応開始剤の量は、典型的には、重合混合物の総重量を基準にして0.03～2重量%、好ましくは0.05～1重量%である。反応開始剤の全量が重合の開始時に添加されてもよく、又は反応開始剤は、重合中に連続的な方式で70～80%の変換まで重合に添加され得る。また反応開始剤の一部を開始時に添加し、重合中に残りを1回の又は別々の追加分として添加することができる。また、例えば鉄、銅及び銀の水溶性塩のような促進剤が添加されてもよい。

## 【0066】

重合反応の開始中、密閉した反応ケトル及びその内容物は、都合良く反応温度まで予熱される。重合温度は、20～150、好ましくは30～110、最も好ましくは40～100である。重合圧力は、典型的には4～30bar(0.4～3MPa)、特に8～20bar(0.8～2MPa)である。水性乳化重合システムは更に、緩衝剤及び錯体形成剤のような助剤を含んでもよい。

10

## 【0067】

重合の終了で取得することができるポリマー固体の量は、典型的には10重量%～45重量%、好ましくは20重量%～40重量%であり、得られるフルオロポリマーの平均粒径は、典型的には50nm～500nmである。

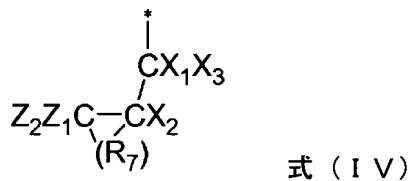
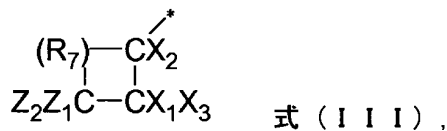
## 【0068】

一実施形態において、式III及びIVによる末端基を含むポリマーを得ることができ、末端基は、

## 【0069】

## 【化6】

20



30

## 【0070】

及びこれらの組み合わせ

(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>及びX<sub>3</sub>はそれぞれ、H、F、Cl、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基及びC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>フッ素化アルキル基から独立して選択され、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、F、CF<sub>3</sub>及びペルフルオロアルキル基から独立して選択される)の構造を有する。R<sub>7</sub>は、飽和又は不飽和、置換又は非置換であってもよく、かつ場合により硫黄、酸素及び窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含み、並びに/又は、場合によりエステル、アミド、スルホンアミド、カルボニル、カーボネート、ウレタン、尿素及びカルバメートからなる群から選択される1つ以上の官能基を含んでもよい、直鎖又は分枝鎖の環式又は非環式構造であってもよい連結基である。R<sub>7</sub>は、少なくとも2つ以上のカテナリー原子を含むため、最小5員環が達成される。本明細書で使用されるとき、アステリスク(\*)は、ポリマー鎖を指定するように使用される。

40

## 【0071】

一実施形態において、これら式(III)及び/又は(IV)の末端基は、スルフィネート含有分子、例えば式(I)のビニルスルフィネートモノマーの分子内環化に由来し得る。

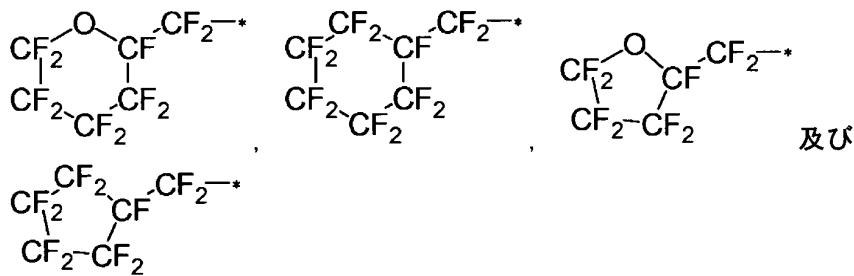
## 【0072】

例示的な末端基には、

50

【 0 0 7 3 】

【 化 7 】



10

【 0 0 7 4 】

が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

しかしながら、スルフィネート含有分子から誘導される他の末端基も検討することができる。

【 0 0 7 6 】

一実施形態では、式 I I I 及び I V による末端基を含むポリマーは、更に、モノマーの内部重合単位 (interpolymerized unit) を含んでもよい。そのようなモノマーは、ジエン (非フッ素化、部分フッ素化及びペルフッ素化ジエン、例えば  $\text{CH}_2 = \text{CHR}_f \text{CH} = \text{CH}_2$ 、(式中、 $R_f$  は、例えば 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 個の炭素原子を含んでもよいペルフッ素化アルキレン基である) を含む)、ハロゲン化アルケン、フルオロアルキル置換エチレン、ヨウ化アリル、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、オレフィン、アクリレート、スチレン、ビニルエーテル、及びこれらの組み合わせから選択されてもよい。

20

【 0 0 7 7 】

例示的なモノマーとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、プロモトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、 $\text{CF}_3 \text{CH} = \text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4 \text{F}_9 \text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHBr}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{Br}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2 \text{Br}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2 \text{CF}_2 \text{Br}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHI}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFI}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2 \text{CF}_2 \text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2 \text{CF}_2 \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2 \text{CH}_2 \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2 \text{CF}_2 \text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_6 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2 \text{CF}_2 \text{CH}_2 \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCH}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3 \text{OCF}_2 \text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHBr}$ 、及び当技術分野にて既知のその他が挙げられる。

30

【 0 0 7 8 】

本開示のフッ素含有ポリマーは、ガスケット、シール、フィルム又はホースとして使用することができる。

40

【 実施例 】

【 0 0 7 9 】

本開示の利点及び実施形態を以降の実施例によって更に例示するが、これら実施例において列挙される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に制限するものと解釈されるべきではない。これらの実施例では、全ての比率、割合及び比は、特に断らない限り重量に基づいたものである。

【 0 0 8 0 】

材料はいずれも、例えば、Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI) から市販されているものが、あるいは特に断らない又は明らかでない限り、当業者には既知のものである。

50

## 【0081】

以下の実施例では、これらの略語が使用される。g = グラム、hr = 時間、kg = キログラム、min = 分、cm = センチメートル、mm = ミリメートル、mL = ミリリットル、dL = デシリットル、L = リットル、mol = モル、kPa = キロパスカル、MPa = メガパスカル、FT-IR = フーリエ変換赤外分光法、psig = ポンド/平方インチゲージ、[ ] = 固有粘度、rad/s = ラジアン/秒、角速度のSI単位、MV = ムーニー粘度、MI = g/10分@190 及び重量2.6kgにおけるメルト・インデックス、並びにwt = 重量、LCBI = 長鎖分枝指数。

## 【0082】

方法

10

ムーニー粘度

ムーニー粘度は、ASTM D1646 - 06 Part Aに従って、MV 2000装置(Alpha Technologies, Akron, OHから入手可能)で、大型ローター(ML 1+10)を用いて121にて測定した。結果はムーニー単位で報告されている。

## 【0083】

メルトフローインデックス:

g/10分で報告されるメルトフローインデックス(MFI)は、DIN EN ISO 1133に従って、温度265で、5.0kgの支持重量で測定された。MFIは、2.095mmの直径及び8.0mmの長さの標準化された押出成形型を用いて得られた。

20

## 【0084】

融点:

フッ素樹脂の溶融ピークは、ASTM 4591に従って、Perkin-Elmer DSC 7.0を用いて、窒素を流しながら、また10/分の加熱速度で決定された。示された融点は、溶融ピーク極大に合致している。

## 【0085】

剪断溶融レオロジーの特徴付け:

200gまでのフォース範囲を有する、2KFRT 200フォースリバランストランスデューサー(RheoService, Reichelsheim, Germanyより供給される)装備、Rheometric Scientific/TA Instruments(Alzenau, Germany)の歪み制御ARESレオメーター(Advanced Rheological Expansion System; 3ARES-13; Firmwareバージョン4.04.00)を使用して、溶融フルオロポリマーに関して振動剪断流測定を実行した。25mmの平行平板配置と265の温度とを使用した周波数掃引実験において、窒素雰囲気中で動的機械的データを記録した。炉の熱制御は、試料/ツール熱素子を使用して操作された。Pa·sで報告されるゼロ剪断粘度 $\eta_0$ は、12%歪みで行われた応力緩和実験より抽出された。ゼロ剪断粘度は、オーケストラレーターソフトウェアの「変換」機能により提供される応力緩和統合手順により得られた。

30

40

## 【0086】

粒径測定:

ラテックス粒径測定が、ISO/DIS 13321に従って、Malvern Zetasizer 1000 HSAによる動的光散乱を用いて実施された。報告された平均粒径は、z-平均である。測定前に、重合から得られたポリマーラテックスを0.001mol/L KCl溶液で希釈し、測定温度は、全ての場合において20であった。

## 【0087】

溶液粘度:

希釈されたポリマー溶液の溶液粘度が、DIN EN ISO 1628-1に従って、35でメチルエチルケトン(MEK)中の0.16%ポリマー溶液について測定され

50

た。ISO/DIS 3105及びASTM D 2515を満たすConnon-Fenske-Routine-Viskosimeter (Fa. Schott, Mainz/Germany)が測定のために使用され、Hagenbach補正が適用された。かように得られた減少した粘度  $\eta_{red}$  を、Huggins等式 ( $\eta_{red} = [\eta] + k_H \times [\eta]^2 \times c$ ) 及びHuggins定数  $k_H = 0.34$  を使用して固有粘度  $[\eta]$  に変換した。長鎖分枝指数LCBIを、本明細書に記載したように、また溶液粘度からの  $[\eta]$  と、溶融レオロジー研究からの  $\eta_0$  とを使用して、下記の等式 (米国特許第7,375,157号から参照) により評価した。

【0088】

【数3】

$$LCBI = \frac{\eta_{0,br.}^{1/a}}{[\eta]_{br.}} \cdot \frac{1}{k^{1/a}} - 1$$

10

【0089】

溶融加工可能ポリマー組成物中に使用されてもよいフルオロポリマーのいくつかについて、試験条件と共にa及びkの値が、次の表中に示される。米国特許第7,375,157号は、更にパラメーター「k」及び「a」の微分を記載している。

【0090】

【表2】

20

ポリマー	試験条件	a 値	k 値
TFE <sub>39</sub> /HFP <sub>11</sub> /VDF <sub>50</sub>	A	5.3	$2.5 \times 10^{-7}$
TFE <sub>24.5</sub> /HFP <sub>23</sub> /VDF <sub>52.5</sub>	A	5.3	$3.8 \times 10^{-7}$
VDF <sub>78</sub> /HFP <sub>22</sub>	A	5.3	$1.3 \times 10^{-7}$
ポリフッ化ビニリデン	B	5.3	$1.2 \times 10^{-7}$
ポリフッ化ビニリデン	C	5.3	$2.2 \times 10^{-7}$

30

【0091】

上記の表において、ポリマー中のモノマー単位のインデックスは、モル%によるそれぞれの単位の量を示しており、試験条件は次のようである：

A：265 での剪断粘度及び35 でのメチルエチルケトン中の固有粘度

B：230 での剪断粘度及び23 でのジメチルホルムアミド中の固有粘度

C：230 での剪断粘度及び110 でのジメチルホルムアミド中の固有粘度。

【0092】

定数aは、試験したフルオロポリマーと無関係であると思われ、k値は、フルオロポリマーの組成及び使用した試験条件により異なることが上記の表から観測することができる。

40

【0093】

MV4SO<sub>2</sub>H及びMV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>の合成

50g (0.13mol) のMV4S及び150mLの試薬等級エタノールを、1リットルの三口丸底フラスコに加えた。溶液を攪拌し、0 に冷却した。3.4g (0.09mol) のNaBH<sub>4</sub>を一部ずつ30分かけて加え、発熱温度が一部当たり5 上昇した。NaBH<sub>4</sub>を添加している間、反応を10 未満に保った。フラスコを20 に温め、スラリーを30分間攪拌した。200gの水中の26gの濃H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>をゆっくり加えた結果、温度が32 に上昇した。31gの未反応MV4Sからなる下部のフルオロケミカル相を回収した。透明な上部溶液を110gのメチル-t-ブチルエーテル(MTBE)

50



で抽出し、真空ストリッピングして28gの半固体材料を回収した。半固体材料は尚、幾分かの水、エタノール及び塩を含んでいた。NMRは、反応したMV4Sに基づいて、所望のMV4SO<sub>2</sub>Hを収率86%で提示した。水酸化アンモニウムによる滴定により、アンモニウム塩MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を作製した。

【0094】

CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Hの合成

600mLのPARR圧力反応容器内で、198.4g (MW=404、0.491mol)のI(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Iを、15.4g (MW=28、0.55mol)のCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>と、4.58gの「VAZO-67」(E. I. du Pont de Nemours & Co, Wilmington, DE)の存在下、60psig (414kPa)以下にて60で24時間反応させた(一部ずつ入れた)。蒸留により、1mm-Hgで54~62の沸点を有する95gのICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Iを得た。<sup>19</sup>F NMR分析により、NMR純度が~98%であり、少量の未反応I(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>I及びビス-付加生成物、I(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>I(単離収率:~44.8%)を有した。<sup>19</sup>F NMR分析は、生成物を確認した:-58ppm(txt, 2F, -CF<sub>2</sub>I), -113(txt, 2F), -114(m, 2F); ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Iの<sup>1</sup>H NMR:3.5ppm(m, 2H), 3.0(m, 2H, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)。

10

【0095】

43.5g (MW=432、0.1mol)の上記の蒸留ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Iを、50gのCH<sub>3</sub>CN及び68gのH<sub>2</sub>O中の26gのNa<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MW=174、91%、0.136mol)及び13gのNaHCO<sub>3</sub> (MW=84、0.154mol)を用いて、窒素下にて室温で2時間処理した。反応溶液の<sup>19</sup>F NMR分析では、-CF<sub>2</sub>I(-67ppm)が完全に変換されて、~-130ppmの対応する-CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Naが形成され、所望のICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Naを得たことが示された。混合物を濾過して、固体を除去した。濾過された溶液は2相を示し、<sup>19</sup>F NMR分析に基づいて、上部相のみがフッ素化生成物を示した。上部相を分離し、溶媒を回転蒸発により除去して、48gの湿潤固体を与えた。この湿潤固体を水に溶解し、その後の化学シフトを記録し、意図した生成物を確認した。ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Naの<sup>19</sup>F NMR:-115ppm(dxtxt, 2F, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), -124(m, 2F), -130(t, 2F, -CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>M); ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Naの<sup>1</sup>H NMR:3.2ppm(txm, 2H, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 2.5-3.0(m, 2H, -CH<sub>2</sub>I)。

20

30

【0096】

上記のICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Naの湿潤固体をエタノールに溶解し、8.7gのKOH (MW=56、85%、0.132mol)を用いて室温で処理した後、混合物を50で8時間反応させて固体(KI)を沈殿させた。反応混合物を20に冷却し、濾過して固体を除去した。<sup>19</sup>F NMRの有意な変化は観察されなかった。溶媒をストリッピングし、得られた固体を2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いてpH<2に酸性化した。酸性化溶液をt-ブチルメチルエーテル(3回、各100mL)で抽出し、一緒にしたエーテル溶液をMgSO<sub>4</sub>上で乾燥した。最後に、溶液を濾過し、溶媒をストリッピングして、21.5g (MW=242、88.8mmol)の所望の半固体生成物、CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Hを得た。これは水に可溶である。生成物の構造をNMR分析により確認した。<sup>19</sup>F NMR、-115(dxt, 2F, =CHCF<sub>2</sub>-), -125(txm, 2F), -127(t, 2F, -CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>H)。<sup>1</sup>H NMR、4.4~5.6(m)ppm、ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-シグナルがもはや存在しないことを示す。単離収率は、ICH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>Iからの~88.8%である。

40

【0097】

MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>の合成

600mLのPARR反応容器内に200gのMV4S及び20gのLUPEROX

50

575を入れ、65で20時間反応させることにより、 $CF_2=CF-O-C_4F_8-SO_2F$  (MV4S) のオリゴマー化を行った。真空蒸留は低沸点カッターを除去し、ポット内に残留する生成物は、5mm真空において220を超える沸点を有した。100gのテトラヒドロフラン (THF) 中、6gのNaBH<sub>4</sub>を用いて、25gのオリゴマーMV4S (o-MV4S) の還元を65で1時間行った。混合物を冷却し、200gの水中の14gの濃硫酸を加えた。生成物の上部相を真空ストリッピングして溶媒を除去し、生成物を50gのメタノールに溶解し、濾過し、真空ストリッピングして、25gのオリゴマーマルチスルフィン酸 (oligomeric multisulfinic acid) (o-MV4SO<sub>2</sub>H) を得、これを50%水溶液とした。5gの試料を27%水酸化アンモニウムで中和し、真空乾燥して固体とし、フルオロオリゴマーマルチスルフィン酸のアンモニウム塩 (o-MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>) を得た。

10

【0098】

【表3】

## 材料

物質名	説明
MV4S	$CF_2=CF-O-C_4F_8-SO_2F$ 、米国特許第6,624,328号 (Guerra) の実施例 (A~C節) に記載されているように作製
MV4SO <sub>2</sub> H/MV4SO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	$CF_2=CFOC_4F_8SO_2H$ 及び アンモニウム塩、「MV4SO <sub>2</sub> H及びMV4SO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> の合成」の通りに合成
I (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> I	米国特許第6,002,055号の実施例6の反応混合物から蒸留精製により得ることができる
CF <sub>3</sub> OCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> OCF <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	乳化剤、米国特許第7,754,795号の「化合物1の調製」の通りに調製
o-MV4SO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	$R-[CF_2CF(OC_4F_8SO_2NH_4)]_n-R$ 、(式中、n=2~5であり、RはC <sub>4</sub> F <sub>9</sub> 、I、H、C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 及び/又はC <sub>7</sub> H <sub>15</sub> であってもよい)「MV4SO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> の合成」の通り

20

【0099】

(実施例1)

4リットルの反応容器に、2,250gの水、1.7gのマロン酸ジエチル (DEM)、5.2gの過硫酸アンモニウム (APS、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) を含む水溶液、及び5.0gのリン酸二カリウム (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) を入れた。そこから固体試薬を加えた容器を濯ぎ、全部で350gの濯ぎ水を反応容器に加えた。反応容器を排気し、真空を破り、25psig (0.17MPa) になるまで容器に窒素を圧入した。この排気及び加圧サイクルを3回繰り返した。酸素の除去後、反応容器を73.3に加熱し、22gのヘキサフルオロプロピレン (HFP) を圧入した。次いで、反応容器に139gのフッ化ビニリデン (VDF) 及び109gのヘキサフルオロプロピレン (HFP) を入れた。反応容器を650rpmで攪拌した。重合反応でモノマーが消費されて反応容器の圧力が低下するのに伴い、HFP及びVDFを反応容器に連続的に供給して、圧力を160psig (1.11MPa) に維持した。HFPとVDFとの重量比は、0.651であった。同時に、15gのモノマー (75gの溶液) が重合の過程にわたって供給されるように、MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub> ビニルスルフィネートモノマーの20% w/w溶液を連続的に供給した。750gのVDFが導入された後、モノマー供給を中止し、反応容器を冷却した。得られた分散液は、固形物含有率31.1重量%及びpH 3.4を有した。ラテックスの平均粒径は259nmであり、分散液の総量は約3,880gであった。

30

40

【0100】

固化のために、上述したように作製した3000gの分散液を、3038gのMgCl<sub>2</sub>の1.25重量%水溶液に加えた。固化物をチーズクロスを通して濾過することによ

50

て、かつゆっくりと絞って余分な水を除去することによってクラムを回収した。クラムを固化用容器へ戻し、脱イオン水にて全4回濯いだ。最後の濯ぎ及び濾過の後で、クラムを130の炉内で16時間にわたって乾燥させた。得られたフルオロエラストマー未加工ゴムは、121にて55のムーニー粘度を有した。

【0101】

FT-IR分析によると、フルオロエラストマーは、79.7mol%の、VDFの共重合化単位及び20.3mol%のHFPを含有していた。フッ素含有率は65.6重量%であった。

【0102】

(実施例2~7)

重合の過程中に導入したMV4SO2NH4ビニルスルフィネートモノマーの量が10gに低減され、反応の温度及び圧力が表1に示したように変化したこと以外は、実施例1の通りに重合を行った。

【0103】

(実施例8~10)

MV4SO2NH4ビニルスルフィネートモノマーを部分フッ素化非エーテルビニルスルフィネートモノマー、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{H}$  (「 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{H}$ の合成」で記載したように作製したモノマー)で置き換えた以外は、実施例1の通りに重合を行った。反応圧力を、表1に示した通りに変化させた。

【0104】

比較例1

配合表にビニルスルフィネートモノマーが存在しなかったこと以外は、実施例1の通りに重合を行った。表1を参照されたい。

【0105】

(実施例11)

4Lの反応容器に、2,250gの水、1.8gのマロン酸ジエチル(DEM)、及び100gの水中に9.7gの過硫酸アンモニウム(APS、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、5.3gのリン酸二カリウム( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )及び5.0gのMV4SO2NH4ビニルスルフィネートモノマーを含む水溶液を入れた。そこから固体試薬を加えた容器を濯ぎ、全部で325gの濯ぎ水を反応容器に加えた。次いで反応容器を排気し、真空を破った後、25psig(0.17MPa)になるまで容器に窒素を圧入した。この排気及び加圧サイクルを3回繰り返した。酸素の除去後、反応容器を71.1に加熱し、40psig(0.27MPa)になるまでヘキサフルオロプロピレン(HFP)を圧入した。次いで、反応容器にフッ化ビニリデン(VDF)と、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)と、テトラフルオロエチレン(TFE)との混合物を入れて、反応容器内の重合条件160psig(1.11MPa)に到達させた。重量によるVDFに対するHFPの昇圧下での比は、3.24であり、VDFに対するTFEの昇圧下での比は、1.00であった。反応容器を650rpmで攪拌した。重合反応でモノマーが消費されて反応容器の圧力が低下するのに伴い、HFP、VDF及びTFEを反応容器に連続的に供給して、圧力を160psig(1.11MPa)に維持した。重量によるHFPとVDFとの比は、1.24に維持されると共に、TFEとVDFとの比は0.73に維持された。425グラムのVDFを導入した後、モノマー供給を中止し、反応容器を冷却した。得られた分散液は、固形物含有率33.1重量%及びpH 2.8を有した。ラテックスの平均粒径は63nmであり、分散液の総量は約4,010グラムであった。

【0106】

固化のために、上述したように作製した3000gの分散液を、3038gの $\text{MgCl}_2$ の1.25重量%水溶液に加えた。固化物をチーズクロスを通して濾過することによって、かつゆっくりと絞って余分な水を除去することによってクラムを回収した。クラムを固化用容器へ戻し、脱イオン水にて全4回濯いだ。最後の濯ぎ及び濾過の後で、クラムを130の炉内で16時間にわたって乾燥させた。得られたフルオロエラストマー未加工

10

20

30

40

50

ゴムは、121にて83のムーニー粘度を有した。

【0107】

FT-IR分析によると、フルオロエラストマーは、53.2mol%の、VDFの共重合化単位、19.5mol%のTFE、及び27.3mol%のHFPを含有していた。フッ素含有率は70.0重量%であった。

【0108】

(実施例12)

4リットルの反応容器に、2.250gの水、1.8gのマロン酸ジエチル(DEM)、9.7gの過硫酸アンモニウム(APS、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )を含む水溶液、及び5.3gのリン酸二カリウム( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )を入れた。そこから固体試薬を加えた容器を濯ぎ、全部で375gの濯ぎ水を反応容器に加えた。次いで反応容器を排気し、真空を破った後、25psig(0.17MPa)になるまで容器に窒素を圧入した。この排気及び加圧サイクルを3回繰り返した。酸素の除去後、反応容器を71.1に加熱し、40psig(0.27MPa)になるまでヘキサフルオロプロピレン(HFP)を圧入した。次いで、反応容器にフッ化ビニリデン(VDF)と、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)と、テトラフルオロエチレン(TFE)との混合物を入れて、反応容器内の重合条件160psig(1.11MPa)に到達させた。重量によるVDFに対するHFPの昇圧下での比は、3.24であり、VDFに対するTFEの昇圧下での比は、1.00であった。反応容器を650rpmで攪拌した。重合反応でモノマーが消費されて反応容器の圧力が低下するのに伴い、HFP、VDF及びTFEを反応容器に連続的に供給して、圧力を160psig(1.11MPa)に維持した。重量によるVDFとHFPとの比は、1.24に維持されると共に、TFEとVDFとの比は0.73に維持された。同時に、5gのモノマー(50gの溶液)が重合の過程にわたって供給されるように、MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>ビニルスルフィネートモノマーの10% w/w溶液を連続的に供給した。425gのVDFが導入された後、モノマー供給を中止し、反応容器を冷却した。得られた分散液は、固形物含有率33.2重量%及びpH 2.6を有した。ラテックスの平均粒径は307nmであり、分散液の総量は約3,900gであった。

【0109】

固化のために、上述したように作製した3000gの分散液を、3038gのMgCl<sub>2</sub>の1.25重量%水溶液に加えた。固化物をチーズクロスを通して濾過することによって、かつゆっくりと絞って余分な水を除去することによってクラムを回収した。クラムを固化用容器へ戻し、脱イオン水にて全4回濯いだ。最後の濯ぎ及び濾過の後で、クラムを130の炉内で16時間にわたって乾燥させた。得られたフルオロエラストマー未加工ゴムは、121にて96のムーニー粘度を有した。

【0110】

FT-IR分析によると、フルオロエラストマーは、52.1mol%の、VDFの共重合化単位、20.8mol%のTFE、及び27.1mol%のHFPを含有していた。フッ素含有率は70.1重量%であった。

【0111】

(実施例13~15)

ビニルスルフィネートモノマーの量を表1に示すように変化させたこと以外は、実施例12の通りに重合を行った。

【0112】

比較例2

配合表にビニルスルフィネートモノマーが存在しなかったこと以外は、実施例11の通りに重合を行った。表1を参照されたい。

【0113】

(実施例16)

4Lの反応容器に、2,250gの水、1.5gのマロン酸ジエチル(DEM)、1.0gのo-MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>、及び50gの水中に6.0gの過硫酸アンモニウム(A

10

20

30

40

50

PS、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )及び5.0gのMV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>ビニルスルフィネートモノマーを含む水溶液を入れた。そこから固体試薬を加えた容器を濯ぎ、全部で375gの濯ぎ水を反応容器に加えた。次いで反応容器を排気し、真空を破った後、25psig(0.17MPa)になるまで容器に窒素を圧入した。この排気及び加圧サイクルを3回繰り返した。酸素の除去後、反応容器を80に加熱し、22グラムのヘキサフルオロプロピレン(HFP)を加えることにより真空を破った。次いで、反応容器にフッ化ビニリデン(VDF)と、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)と、テトラフルオロエチレン(TFE)との混合物を入れて、反応容器内の重合条件160psig(1.11MPa)に到達させた。重量によるVDFに対するHFPの昇圧下での比は、5.4であり、VDFに対するTFEの昇圧下での比は、2.7であった。反応容器を650rpmで攪拌した。重合反応でモノマーが消費されて反応容器の圧力が低下するのに伴い、HFP、VDF及びTFEを反応容器に連続的に供給して、圧力を160psig(1.11MPa)に維持した。重量によるHFPとVDFとの比は、0.63に維持されると共に、TFEとVDFとの比は、1.83に維持された。232グラムのVDFを導入した後、モノマー供給を中止し、反応容器を冷却した。得られた分散液は、固形物含有率21.0重量%及びpH 2.0を有した。ラテックスの平均粒径は115nmであり、分散液の総量は約3,340グラムであった。

10

## 【0114】

固化のために、上述したように作製した3000gの分散液を、3038gのMgCl<sub>2</sub>の1.25重量%水溶液に加えた。固化物をチーズクロスを通して濾過することによって、かつゆっくりと絞って余分な水を除去することによってクラムを回収した。クラムを固化用容器へ戻し、脱イオン水にて全4回濯いだ。最後の濯ぎ及び濾過の後で、クラムを105の炉内で16時間にわたって乾燥させた。

20

## 【0115】

## (実施例17)

4Lの反応容器に、2,250gの水、1.5gのマロン酸ジエチル(DEM)、1.0gのo-MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>、及び50gの水中に6.0gの過硫酸アンモニウム(APS、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ )を含む水溶液を入れた。そこから固体試薬を加えた容器を濯ぎ、全部で325gの濯ぎ水を反応容器に加えた。次いで反応容器を排気し、真空を破った後、25psig(0.17MPa)になるまで容器に窒素を圧入した。この排気及び加圧サイクルを3回繰り返した。酸素の除去後、反応容器を80に加熱し、加圧し、22gのヘキサフルオロプロピレン(HFP)を加えることにより真空を破った。次いで、反応容器にフッ化ビニリデン(VDF)と、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)と、テトラフルオロエチレン(TFE)との混合物を入れて、反応容器内の重合条件160psig(1.11MPa)に到達させた。重量によるVDFに対するHFPの昇圧下での比は、5.4であり、VDFに対するTFEの昇圧下での比は、2.7であった。反応容器を650rpmで攪拌した。重合反応でモノマーが消費されて反応容器の圧力が低下するのに伴い、HFP、VDF及びTFEを反応容器に連続的に供給して、圧力を160psig(1.11MPa)に維持した。重量によるHFPとVDFとの比は、0.63に維持されると共に、TFEとVDFとの比は、1.83に維持された。同時に、5gのモノマー(50gの溶液)が重合の過程にわたって供給されるように、MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>ビニルスルフィネートモノマーの10% w/w溶液を連続的に供給した。232gのVDFを導入した後、モノマー供給を中止し、反応容器を冷却した。得られた分散液は、固形物含有率15.3重量%及びpH 2.0を有した。ラテックスの平均粒径は105nmであり、分散液の総量は約3,091gであった。

30

40

## 【0116】

固化のために、上述したように作製した3000gの分散液を、3038gのMgCl<sub>2</sub>の1.25重量%水溶液に加えた。固化物をチーズクロスを通して濾過することによって、かつゆっくりと絞って余分な水を除去することによってクラムを回収した。クラムを固化用容器へ戻し、脱イオン水にて全4回濯いだ。最後の濯ぎ及び濾過の後で、クラムを

50

105 の炉内で16時間にわたって乾燥させた。

【0117】

(実施例18~19)

MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>ビニルスルフィネートモノマーの量を表1に示すように変化させたこと以外は、実施例17の通りに重合を行った。

【0118】

比較例3

配合表にビニルスルフィネートモノマーが存在しなかったこと以外は、実施例16の通りに重合を行った。表1を参照されたい。

【0119】

【表4】

10

表1

実施例	ビニルスルフィネートモノマー (g)	ポリマー及び重合タイプ バッチ (B) 連続 (C)	温度 (°C)	圧力 (psig (MPa))	Rxn時間 (分)	固体 (%)	ムーニー粘度
EX1	<sup>1</sup> VM1 (15)	ジポリマー (C)	73.3	160 (1.11)	182	31.1	55
EX2	VM1 (10)	ジポリマー (C)	73.3	160 (1.11)	175	30.8	61
EX3	VM1 (10)	ジポリマー (C)	61.7	160 (1.11)	286	29.7	88
EX4	VM1 (10)	ジポリマー (C)	50.0	160 (1.11)	496	20.6	99
EX5	VM1 (10)	ジポリマー (C)	73.3	130 (0.90)	229	30.5	51
EX6	VM1 (10)	ジポリマー (C)	80.0	130 (0.90)	270	31.0	48
EX7	VM1 (10)	ジポリマー (C)	61.7	130 (0.90)	378	31.2	66
CE1	(0)	ジポリマー	73.3	160 (1.11)	170	30.3	88
EX8	<sup>2</sup> VM2 (10)	ジポリマー (C)	80.0	130 (0.90)	370	19.1	36
EX9	VM2 (10)	ジポリマー (C)	80.0	160 (1.11)	283	24.0	50
EX10	VM2 (10)	ジポリマー (C)	80.0	190 (1.31)	247	30.3	63
EX11	VM1 (5)	ターポリマー (B)	71.1	160 (1.11)	164	33.1	83
EX12	VM1 (5)	ターポリマー (C)	71.1	160 (1.11)	156	33.2	96
EX13	VM1 (10)	ターポリマー (C)	71.1	160 (1.11)	138	34.3	76
EX14	VM1 (15)	ターポリマー (C)	71.1	160 (1.11)	151	33.9	60
EX15	VM1 (20)	ターポリマー (C)	71.1	160 (1.11)	160	32.8	41
CE2	(0)	ターポリマー	71.1	160 (1.11)	189	32.4	85
EX16	VM1 (5)	THV (B)	80.0	160 (1.11)	342	21.0	NA
EX17	VM1 (5)	THV (C)	80.0	160 (1.11)	260	15.3	NA
EX18	VM1 (10)	THV (C)	80.0	160 (1.11)	197	13.2	NA
EX19	VM1 (15)	THV (C)	80.0	160 (1.11)	170	11.3	NA
CE3	(0)	THV	80.0	160 (1.11)	360	21.2	NA

20

30

【0120】

1. VM1 = MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>

2. VM2 = CH<sub>2</sub>=CH(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>H

NA = データなし

(実施例20)

熱可塑性TFE<sub>39</sub>/HF<sub>11</sub>/VDF<sub>50</sub>ターポリマーをパイロットプラント反応容器内で調製した。ここで長鎖分枝の制御量は、MV4SO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>塩を分枝調節剤として使用することによってポリマー主鎖に導入された。

【0121】

総容積48.5Lを有する、インペラ攪拌システムを備えた無酸素の重合反応容器に、29Lの脱イオン水、230gの乳化剤CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の30%溶液、2.0gのシュウ酸及び12.0gのシュウ酸アンモニウムを入れた。次いで、反応容器を60℃まで加熱した。攪拌システムを240rpmに設定し、ケ

40

50

トルに1.7 bar (0.17 MPa)の分圧を有するエタンを入れた。その後、936 gのヘキサフルオロプロピレン(HFP)を8.6 bar (0.86 MPa)の絶対反応圧力まで、264 gのフッ化ビニリデン(VDF)を12.9 bar (1.29 MPa)の絶対反応圧力まで、405 gのテトラフルオロエチレン(TFE)を16.8 bar (1.68 MPa)の絶対反応圧力まで入れた。

【0122】

次いで、50 mLの0.6%過マンガン酸カリウム水溶液の添加により重合を開始させた。続いて、この反応開始剤溶液を、120 mL/時間の供給速度で連続的に供給した。反応が開始したとき、反応温度は維持され、TFE、VDF及びHFPを気相に、0.8204のVDF(kg)/TFE(kg)の供給比及び0.4231のHFP(kg)/TFE(kg)の供給比で供給することにより、16.8 bar (1.68 MPa)の絶対反応圧力も維持された。分枝調節剤MV4SO2NH4塩は、30%水溶液中に存在し、これも0.0673の調節剤(kg)/TFE(kg)の供給比で反応容器内に供給された。216分で6584 gのTFEの総供給量が到達した際、モノマー弁を閉鎖することによりモノマーの供給を中断した。10分以内で、モノマー気相は、12.3 bar (1.23 MPa)のケトル圧になるまで反応した。次いで、反応容器を通気し、窒素で3サイクル、フラッシュした。

【0123】

かように得られた、固形物含有率34.4%を有する43.7 kgのポリマー分散液を、反応容器の底に回収した。これは、動的光散乱により105 nmの直径を有するラテックス粒子からなり、重合物中に、凝塊は目に見えては形成されなかった。

【0124】

1.0 Lのこのポリマー分散液を、冷凍室内で一晩、凍結固化させた。材料を解凍した後、かように得られたスポンジ状未加工ポリマーを脱塩水で5回洗浄し、ポリマーを水から濾過し、90の炉内で36時間乾燥した。白色ポリマー粉末は、以下に列挙する物理的特性を有した。

【0125】

【表5】

MFI (265/5)	9.1 g/10分
融点 [°C]	119 (第1の加熱) / 120 (第2の加熱)
265°Cでのゼロ剪断粘度	2.3e4 Pa*s
減少した粘度 (MEK、35°C)	65 mL/g
固有粘度 (MEK、35°C)	63 mL/g
LCBI	0.93

【0126】

MV4SO2NH4塩の不在下で調製されたTFE<sub>39</sub>/HFP<sub>11</sub>/VDF<sub>50</sub>ターポリマーに関する直鎖比較物 (comparatives) は、Auhlら、Macromolecules, Vol. 39, No. 6, 2006及びStangeら、Macromolecules, Vol. 40, No. 7, 2007に記載されている。

【0127】

(実施例21)

実施例1の分枝状フルオロエラストマーを1次元(1D)及び2次元(2D)<sup>1</sup>H-NMR並びに<sup>19</sup>F-NMR交差積分(cross integration)スペクトル分析に供して、フルオロエラストマー組成を決定し、様々な末端基及び懸垂基の部分構造単位を特徴付けた。MV4SO2NH4コモノマー出発材料に関連し得る、任意のフルオロエラストマー部分構造基を検出及び定量することに特に重点を置いた。

## 【 0 1 2 8 】

5 mgの実施例1の分枝状フルオロエラストマーを、0.7~0.8 mLの重水素化アセトン(アセトン-d<sub>6</sub>)に完全に溶解した後、NMR分析のために、溶液を少量の1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン(p-HFX)、重水素化酢酸(CD<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D)及びCFCl<sub>3</sub>でスパイクした。5 mmの逆検出勾配プローブを用いて、約22~23の温度で作動するVarian VNMR S 400 FT-NMR分光計を使用して、初期1D 400 MHz <sup>1</sup>H-NMR及び376.3 MHz <sup>19</sup>F-NMRスペクトルを獲得した。定量目的のために、試料溶液に、<sup>1</sup>H/<sup>19</sup>F-NMR交差積分基準として使用されるp-HFXを加えて、相対的な<sup>1</sup>H及び<sup>19</sup>Fシグナル強度の交差積分を可能にした。重水素化酢酸を試料溶液に加えて、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにて任意の干渉する水プロトンシグナルを低磁場にシフトさせ、関心対象のフルオロエラストマーの<sup>1</sup>Hシグナルとの水のプロトンシグナルの干渉を防止した。CFCl<sub>3</sub>を、<sup>19</sup>F-NMR化学シフトのゼロ較正参照標準として加えた。

10

## 【 0 1 2 9 】

上述した試料溶液を2D <sup>19</sup>F/<sup>19</sup>F-NMR等核相関分光法(<sup>19</sup>F-COSY)実験の獲得にも使用して、<sup>19</sup>F/<sup>19</sup>Fスピン-スピンカップリング相関実験の観察を可能にし、1Dスペクトルにて観察されたシグナルの割り当てを容易にした。

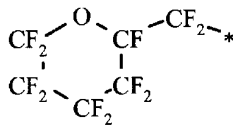
## 【 0 1 3 0 】

末端基構造

## 【 0 1 3 1 】

【化8】

20



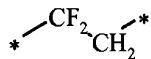
## 【 0 1 3 2 】

は、相対的に重量%により0.19%、

## 【 0 1 3 3 】

【化9】

30



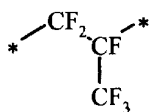
## 【 0 1 3 4 】

は61%、

## 【 0 1 3 5 】

【化10】

40



## 【 0 1 3 6 】

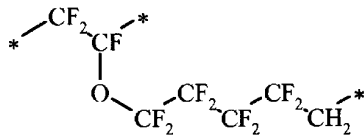
は38%、R-CF<sub>2</sub>-Hは0.23%、R-CF<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>は0.09%、またおそらく

## 【 0 1 3 7 】

50



## 【化 1 1】



## 【 0 1 3 8 】

は 0 . 4 6 % 存在することが見出された。

10

## 【 0 1 3 9 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱することなく本発明に予測可能な改変及び変更を行うことは当業者には明らかであろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載される各実施形態に限定されるべきものではない。参照により本明細書に援用したいずれかの文書内での仕様と開示との間の不一致及び矛盾が存在するという点に関して、本明細書が優先される。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [ 1 ] - [ 2 6 ] に記載する。

## [ 1 ]

組成物であって、

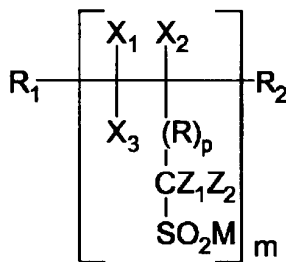
モノマーとスルフィネート含有分子との重合により誘導されるフッ素含有ポリマーを含み、前記スルフィネート含有分子が、

20



( b )

## 【化 1】



式 ( I I )

30

及び

( c ) これらの組み合わせ

( 式中、 $X_1$ 、 $X_2$  及び  $X_3$  はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$  アルキル基及び  $C_1 \sim C_4$  フッ素化アルキル基から独立して選択され、R は連結基であり、 $Z_1$  及び  $Z_2$  は、F、 $CF_3$  及びペルフルオロアルキル基から独立して選択され、 $R_1$  及び  $R_2$  は末端基であり、p は 0 又は 1 であり、m は少なくとも 2 であり、M は陽イオンである ) からなる群から選択される、組成物。

40

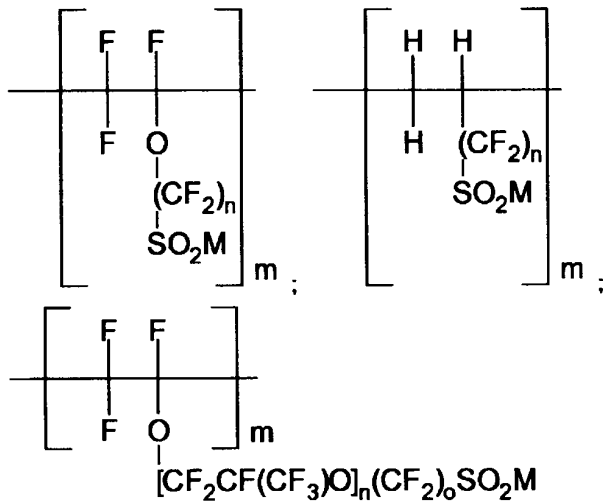
## [ 2 ]

式 ( I ) の前記スルフィネート含有分子が、 $CF_2 = CF - O (CF_2)_n - SO_2 M$  ;  $CH_2 = CH - (CF_2)_n - SO_2 M$  ;  $CF_2 = CF - O [CF_2 CF (CF_3) O]_n (CF_2)_o - SO_2 M$  ; 及びこれらの組み合わせ ( 式中、n は少なくとも 1 であり、o は少なくとも 1 であり、M は陽イオンである ) から選択される、項目 1 に記載の組成物。

## [ 3 ]

50

式 ( I I ) の前記スルフィネート含有分子が、  
【化 2】



10

及びこれらの組み合わせ（式中、 $n$ は少なくとも1であり、 $o$ は少なくとも1であり、 $m$ は少なくとも1である）から選択されるセグメントを含む、項目1又は2に記載の組成物。

20

【 4 】

前記フッ素含有ポリマーが、第2のフルオロアルキルスルフィネート反応開始剤から更に誘導される、項目1～3のいずれかに記載の組成物。

【 5 】

前記第2のフルオロアルキルスルフィネート反応開始剤が、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{M}$ （式中、 $\text{M}$ は陽イオンである）である、項目4に記載の組成物。

【 6 】

前記モノマーが、ジエン、ハロゲン化アルケン、フルオロアルキル置換エチレン、ヨウ化アリル、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、オレフィン、アクリレート、スチレン、ビニルエーテル、及びこれらの組み合わせから選択される、項目1～5のいずれかに記載の組成物。

30

【 7 】

前記モノマーが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHBr}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、及びこれらの組み合わせから選択される、項目1～6のいずれかに記載の組成物。

40

【 8 】

前記フッ素含有ポリマーが結晶質である、項目1～7のいずれかに記載の組成物。

【 9 】

前記フッ素含有ポリマーが、半結晶質又は非晶質である、項目1～7のいずれかに記載の組成物。

【 10 】

前記フッ素含有ポリマーが、部分フッ素化されている、項目1～9のいずれかに記載の組成物。

【 11 】

前記フッ素含有ポリマーが、完全フッ素化されている、項目1～9のいずれかに記載の

50

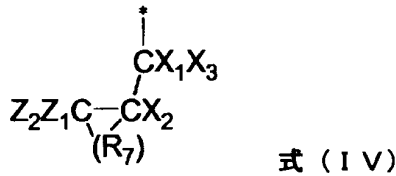
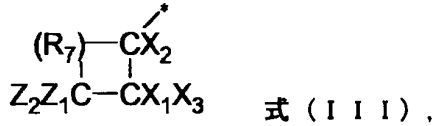
組成物。

[ 1 2 ]

前記フッ素含有ポリマーが、0.2を超えるLCBIを有する、項目1~11のいずれかに記載の組成物。

[ 1 3 ]

【化3】



10

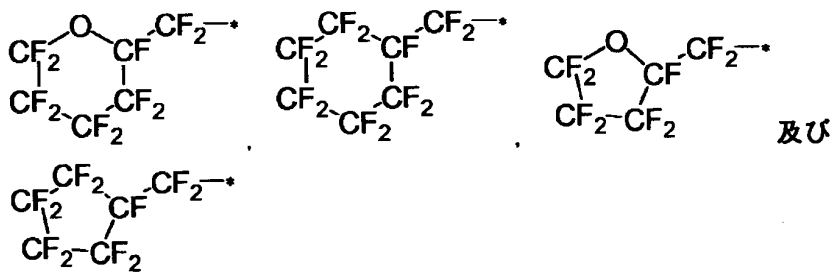
及びこれらの組み合わせ

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基及び $C_1 \sim C_4$ フッ素化アルキル基から独立して選択され、 $R_7$ は、少なくとも2つ以上のカテナリー原子を含む連結基であり、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、F、 $CF_3$ 及びペルフルオロアルキル基から独立して選択される)から選択される構造を有する末端基を含むポリマー。

[ 1 4 ]

前記末端基が、

【化4】



20

30

から選択される、項目13に記載のポリマー。

[ 1 5 ]

モノマーの内部重合単位を更に含み、前記モノマーが、ジエン、ハロゲン化アルケン、フルオロアルキル置換エチレン、ヨウ化アリル、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、オレフィン、アクリレート、スチレン、ビニルエーテル、及びこれらの組み合わせから選択される、項目13又は14に記載のポリマー。

[ 1 6 ]

前記モノマーが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ピリデン、フッ化ビニル、プロモトリフルオロエチレン、クロロトリ

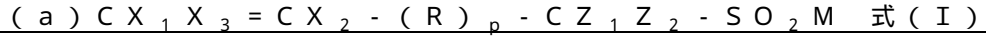
40

50

フルオロエチレン、 $CF_3CH=CF_2$ 、 $C_4F_9CH=CH_2$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CF_2=CFBr$ 、 $CH_2=CHCH_2Br$ 、 $CF_2=CFCF_2Br$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2Br$ 、及びこれらの組み合わせから選択される、項目15に記載のポリマー。

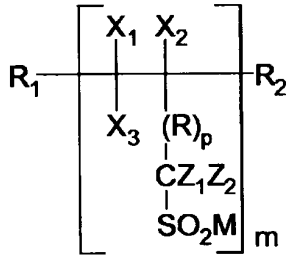
[17]

(i) モノマー及びスルフィネート含有分子を提供する工程であって、前記スルフィネート含有分子が、



(b)

【化5】



式(II)

10

20

及び

(c) これらの組み合わせ

(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ はそれぞれ、H、F、Cl、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基及び $C_1 \sim C_4$ フッ素化アルキル基から独立して選択され、Rは連結基であり、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、F、 $CF_3$ 及びペルフルオロアルキル基から独立して選択され、 $R_1$ 及び $R_2$ は末端基であり、pは0又は1であり、mは少なくとも2であり、Mは陽イオンである)からなる群から選択される、工程と、

(ii) 前記モノマーを、前記スルフィネート含有分子の存在下で重合させる工程と、を含む作製方法。

[18]

前記モノマーが、ハロゲン化アルケン、フルオロアルキル置換エチレン、ヨウ化アリル、フッ素化アルキルビニルエーテル、フッ素化アルコキシビニルエーテル、オレフィン、アクリレート、スチレン、ビニルエーテル、及びこれらの組み合わせから選択される、項目17に記載の方法。

[19]

前記モノマーが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、プロモトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、 $CF_3CH=CF_2$ 、 $C_4F_9CH=CH_2$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CH_2=CHCH_2Br$ 、 $CF_2=CFCF_2Br$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2Br$ 、及びこれらの組み合わせから選択される、項目18に記載の方法。

30

40

[20]

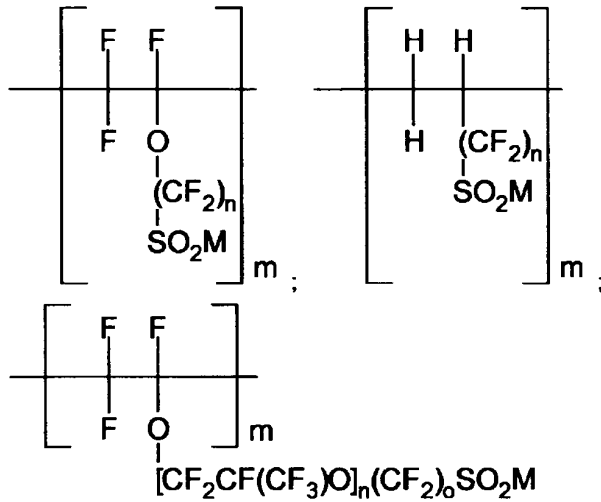
式(I)の前記スルフィネート含有分子が、 $CF_2=CF-O(CF_2)_n-SO_2M$ ； $CH_2=CH-(CF_2)_n-SO_2M$ ； $CF_2=CF-O[CF_2CF(CF_3)O]_n(CF_2)_o-SO_2M$ ；及びこれらの組み合わせ(式中、nは少なくとも1であり、oは少なくとも1である)からなる群から選択される、項目17~19のいずれかに記載の方法。

[21]

式(II)の前記スルフィネート含有分子が、

50

## 【化6】



10

及びこれらの組み合わせ（式中、 $n$ は少なくとも1であり、 $o$ は少なくとも1であり、 $m$ は少なくとも1である）から選択されるセグメントを含む、項目17～19のいずれかに記載の方法。

20

## 【22】

反応開始剤を更に含み、前記反応開始剤がフルオロアルキルスルフィネートである、項目17～21のいずれかに記載の方法。

## 【23】

重合中、前記スルフィネート含有分子が連続的に添加される、項目17～22のいずれかに記載の方法。

## 【24】

重合中、前記スルフィネート含有分子がバッチで添加される、項目17～22のいずれかに記載の方法。

30

## 【25】

項目1～16のいずれかに記載の組成物を含む物品。

## 【26】

前記物品が、ガスケット、シール、フィルム又はホースである、項目25に記載の物品

。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100111903  
弁理士 永坂 友康
- (74)代理人 100128495  
弁理士 出野 知
- (72)発明者 グレグ ディー・ダールケ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 デニス ドゥチェスン  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 タツオ フクシ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ワーナー エム・エー・グルーター  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ミゲル エー・ゲラ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ハラルト カスパー  
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール-シュルツ-シュトラッセ 1
- (72)発明者 ラリー エー・ラスト  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ピーター ジェイ・スコット  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ツァイ-ミン チウ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開昭53-132094(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 2 7 / 1 2

C 0 8 F 2 5 9 / 0 8