

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-533162

(P2005-533162A)

(43) 公表日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08F 214/18

C08L 27/12

F I

C08F 214/18

C08L 27/12

テーマコード (参考)

4 J O O 2

4 J 1 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-522960 (P2004-522960)  
 (86) (22) 出願日 平成15年5月13日 (2003. 5. 13)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年1月13日 (2005. 1. 13)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/014842  
 (87) 国際公開番号 W02004/009660  
 (87) 国際公開日 平成16年1月29日 (2004. 1. 29)  
 (31) 優先権主張番号 10/198, 426  
 (32) 優先日 平成14年7月18日 (2002. 7. 18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 505005049  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133  
 -3427, セント ポール, ポスト オ  
 フィス ボックス 33427, スリーエ  
 ム センター  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74) 代理人 100093676  
 弁理士 小林 純子  
 (74) 代理人 100114409  
 弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧縮永久歪みが改善されたフルオロポリマー

## (57) 【要約】

本発明は、i)  $CF_2 = CF - R_f$  (式中、 $R_f$  はフッ素または  $C_1 \sim C_8$  パーフルオロアルキルである)、ii) 水素含有  $C_2 \sim C_9$  オレフィンであって、前記  $CF_2 = CF - R_f$  および前記オレフィンの全モルを基準にして少なくとも約 10 モル% のオレフィン、iii) フルオロポリマー鎖当たり 1 個以上の末端臭素原子を含む平均で 2 個以上の臭素原子、iv) 任意に  $CX_2 = CX - R$  (式中、各  $X$  は独立して H、F または Cl であり、 $R$  はハロゲンまたは 1 個以上のエーテル連結を含んでもよい  $C_1 \sim C_8$  アルキル基またはアルケニル基である)、v) 任意に臭素含有キュアサイトモノマーから誘導されたインターポリマー化単位を含むフルオロポリマー、b) 任意に過酸化物硬化剤および c) 任意に架橋性共薬剤を含む硬化性組成物を提供する。本発明は、こうしたフルオロポリマー組成物を製造し使用する方法も提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a)

i)  $CF_2 = CF - R_f$  (式中、 $R_f$  はフッ素または  $C_1 \sim C_8$  パーフフルオロアルキルである)、

ii) 水素含有  $C_2 \sim C_9$  オレフィンであって、前記  $CF_2 = CF - R_f$  および前記オレフィンの全モルを基準にして少なくとも約 10 モル% のオレフィン、

iii) フルオロポリマー鎖当たり 1 個以上の末端臭素原子を含む平均で 2 個以上の臭素原子、

iv) 任意に  $CX_2 = CX - R$  (式中、各  $X$  は独立して H、F または Cl であり、 $R$  はハロゲンまたは 1 個以上のエーテル連結を含んでもよい  $C_1 \sim C_8$  アルキル基またはアルケニル基である)、 10

v) 任意に臭素含有キュアサイトモノマー

から誘導されたインターポリマー化単位を含むフルオロポリマー、

b) 任意に過酸化物硬化剤および

c) 任意に架橋共薬剤

を含む硬化性組成物。

## 【請求項 2】

前記フッ素化オレフィンまたは非フッ素化オレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンおよびそれらの組み合わせから任意に選択された - オレフィン 20 から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

$CX_2 = CX - R$  は、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロアルコキシビニルエーテルおよびそれらの組み合わせから任意に選択されたパーフルオロビニルエーテルを含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記パーフルオロビニルエーテルは、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、 $CF_2 = CFCFCF_2OCFCF_2OCF_3$ 、 $CF_2 = CFC(CF_2)_3OCFCF_3$ 、 $CF_2 = CFCFCF_2CF_2OCFCF_3$  およびそれらの組み合わせから選択される、請求項 3 に記載の組成物。 30

## 【請求項 5】

前記フルオロポリマーは連鎖移動剤からの残留物を実質的に含まない、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 6】

前記フルオロポリマーはフルオロポリマー鎖当たり平均で 2 個以上の末端臭素原子を有する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 7】

プロモトリフルオロエチレン (BTFE)、プロモジフルオロエチレン (BDFE)、プロモテトラフルオロブテン (BTFB) およびそれらの組み合わせから任意に選択された臭素含有キュアサイトモノマーを有する、請求項 1 に記載の組成物。 40

## 【請求項 8】

前記過酸化物硬化剤は、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ターシャリーブチルペルオキシ) ヘクス - 3 - エンおよび 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ターシャリーブチルペルオキシ) - ヘキサン、過酸化ジクミル、過酸化ジベンゾイル、ターシャリーブチルパーベンゾエート、 $a, a'$  - ビス (t - ブチルペルオキシ - ジイソプロピルベンゼン) およびジ [1, 3 - ジメチル - 3 - (t - ブチルペルオキシ) - ブチル] カーボネートおよびそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記共薬剤は、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリ (メチルアリル) イソシアヌレート、トリス (ジアリルアミン) - s - トリアジン、トリアリルホ 50

スフィット、N, N - ジアリルアクリルアミド、ヘキサリルホスホルアミド、N, N, N', N' - テトラアルキルテトラフタルアミド、N, N, N', N' - テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、1, 3, 5 - トリビニル - トリメチルシクロトリシロキサンおよびトリ(5 - ノルボルネン - 2 - メチレン)シアヌレートおよびそれらの組み合わせから選択される、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記フルオロポリマーはエラストマーおよび熱可塑性樹脂から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の硬化済み組成物を含む物品。

10

【請求項 12】

$R_f$  はフッ素であり、前記フルオロポリマーは約 90 ~ 約 60 モル% のテトラフルオロエチレンを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

$R_f$  はフッ素であり、前記フルオロポリマーは、任意にポリプロピレンである約 15 ~ 約 30 モル% の水素含有  $C_2 \sim C_9$  オレフィンを含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

a) ポリマー鎖当たり 1 個以上の末端臭素原子を含む平均で 2 個以上の臭素原子を有する、テトラフルオロエチレンとプロピレンを含むコポリマー、

b) 過酸化物硬化剤および

20

c) 任意に架橋共薬剤

の反応生成物を含む硬化済みフルオロエラストマー組成物であって、

類似コモノマー比を有するとともにポリマー鎖当たり平均で 2 個未満の臭素原子を有する比較コポリマーより低い圧縮永久歪み値を有する組成物。

【請求項 15】

フルオロポリマー組成物を調製する方法であって、

a)

i)  $CF_2 = CF - R_f$  (式中、 $R_f$  はフッ素または  $C_1 \sim C_8$  パーフルオロアルキルである)、

ii) 水素含有  $C_2 \sim C_9$  オレフィンであって、前記  $CF_2 = CF - R_f$  および前記オレフィンの全モルを基準にして少なくとも約 10 モル% のオレフィン、

30

iii) 臭素化塩、

iv) 任意に  $CX_2 = CX - R$  (式中、各 X は独立して H、F または Cl であり、R はハロゲンまたは 1 個以上のエーテル連結を含んでもよい  $C_1 \sim C_8$  アルキル基またはアルケニル基である) および

v) 任意に臭素含有キュアサイトモノマーを組み合わせる工程と

b) 過硫酸アンモニウムから任意に選択された開始剤と

c) 前記組み合わせを重合させる工程とを

含む方法。

【請求項 16】

40

前記臭素化塩は、KBr、FeBr<sub>2</sub>、CuBr、NH<sub>4</sub>Br およびそれらの組み合わせから任意に選択された第 I 族金属塩または第 II 族金属塩あるいはそれらの組み合わせから選択される、請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 17】

過酸化物硬化剤および任意に架橋性共薬剤を得られたポリマーとブレンドすることを更に含み、任意に前記ポリマーを硬化させて造形品を形成させることを更に含む、請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、1個以上のヘテロ原子を含んでもよい $C_2 \sim C_{10}$ フッ素化オレフィンと水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィンのインターポリマー化単位を有する過酸化物硬化性フルオロポリマー組成物であって、臭素化塩の存在下で製造してもよい組成物に関する。本発明は、こうしたフルオロポリマー組成物を製造する方法および硬化済み組成物から製造された物品にも関連する。

#### 【背景技術】

##### 【0002】

高分子鎖の末端で1個までのヨウ素原子または臭素原子を有し、鎖中の臭素含有率が0.05～2重量%(wt%)であるフルオロエラストマーは(特許文献1)に記載されている。これらのフルオロエラストマーは、特に射出成形プロセスにおける改善された加工性、離型および熱安定性を有すると言われている。こうしたフルオロエラストマーは、フッ化ビニリデンおよび/またはテトラフルオロエチレンおよび任意にヘキサフルオロプロピレンおよび/またはパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルのフッ素化モノマー単位から製造される。これらのフッ素化コポリマーは、エチレン、プロピレン、ブテンおよび/またはイソブチレンから誘導された40モル%(mol%)までの量のモノマー単位と組み合わせることが可能である。

10

##### 【0003】

テトラフルオロエチレンとプロピレンのコポリマーは調製され、過酸化物により硬化されてきた。こうしたポリマーの硬化後の物理的特性は、好ましくないほどに高い圧縮永久歪み値を有する。

20

##### 【0004】

【特許文献1】米国特許第5,173,553号明細書

【特許文献2】米国特許第4,000,356号明細書

【特許文献3】国際公開第99/48939号パンフレット

【特許文献4】EP第0661304A1号明細書

【特許文献5】EP第0784064A1号明細書

【特許文献6】EP第0769521A1号明細書

【特許文献7】米国特許第5,585,449号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

30

##### 【0005】

要約すると、本発明は、a) i)  $CF_2 = CF - R_f$  (式中、 $R_f$ はフッ素または $C_1 \sim C_8$ パーフルオロアルキルである)、ii) 水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィンであって、前記 $CF_2 = CF - R_f$ および前記オレフィンの全モルを基準にして少なくとも約10モル%のオレフィン、iii) フルオロポリマー鎖当たり1個以上の末端臭素原子を含む平均で2個以上の臭素原子、iv) 任意に $CX_2 = CX - R$  (式中、各Xは独立してH、Fまたは $C_1 \sim C_8$ アルキル基またはアルケニル基である)、v) 任意に臭素含有キュアサイトモノマーから誘導されたインターポリマー化単位を含むフルオロポリマー、b) 任意に過酸化物硬化剤およびc) 任意に架橋共薬剤を含む硬化性組成物を提供する。硬化性組成物中のフルオロポリマーは、好ましくは臭素塩の存在下で重合される。

40

##### 【0006】

もう一つの態様において、本発明は、a) ポリマー鎖当たり1個以上の末端臭素原子を含む平均で2個以上の臭素原子を有する、テトラフルオロエチレンとプロピレンを含むコポリマー、b) 過酸化物硬化剤およびc) 任意に架橋共薬剤の反応生成物を含む硬化済みフルオロエラストマー組成物であって、類似コモノマー比を有するとともに鎖当たり平均で2個未満の臭素原子を有する比較コポリマーより低い圧縮永久歪み値を有する組成物を提供する。この比較コポリマーは、モノマーの比が約5モル%以内か、またはそれより接近してさえいる点で本発明フルオロポリマーと似ているが、比較材料がポリマー鎖当たり2個未満の臭素原子を含む、および/または本発明のフルオロポリマーの1個以上より少

50

ない末端臭素原子を有するように比較材料は、より少ない量の臭素を有する。

【0007】

なおもう一つの態様において、本発明は、フルオロポリマー組成物を調製する方法であって、 $a) CF_2 = CF - R_f$  (式中、 $R_f$ はフッ素または $C_1 \sim C_8$ パーフルオロアルキルである)と、水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィンであって、前記 $CF_2 = CF - R_f$ および前記オレフィンの全モルを基準にして少なくとも約10モル%のオレフィン、臭素化塩、任意に $CX_2 = CX - R$  (式中、各 $X$ は独立して $H$ 、 $F$ または $Cl$ であり、 $R$ はハロゲンまたは1個以上のエーテル連結を含んでもよい $C_1 \sim C_8$ アルキル基またはアルケニル基である)および任意に臭素含有キュアサイトモノマーとを開始剤と合わせて組み合わせる工程、および前記組み合わせを重合させる工程を含む方法を提供する。

10

【0008】

なおもう一つの態様において、本発明は硬化済み組成物を含むフルオロポリマー物品を提供する。

【0009】

本発明は、ラジカル開始剤および臭素塩の存在下で製造されるフッ素化エラストマー (例えば、テトラフルオロエチレン-プロピレン、すなわち「TFE-P」)を提供する。驚くべきことに、本発明の開始剤系は、キュアサイトモノマーがフルオロポリマーに存在しない場合でさえ物理的特性が優れている、TFE-Pなどの硬化性フルオロポリマーを提供する。これらのフルオロエラストマーは物理的特性の改善を示す。本発明のもう一つの利点は、本発明のフルオロエラストマーが既知のTFE-Pエラストマーと比べて硬化後に大幅に低下した圧縮永久歪みを示すことである。

20

【0010】

本発明の他の特徴および利点は、本発明の以下の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかであろう。開示の原理の上述した概要は、本開示の各例示的实施形態またはあらゆる実施を記載することを意図していない。以下の詳細な説明は、本明細書で開示された原理を用いる特定の好ましい実施形態をより特に例証している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明のフルオロエラストマー組成物は、水素原子の半分未満がフッ素で置換されており、より好ましくは水素原子の4分の1未満がフッ素で置換されており、そして他の実施形態においてフッ素化されていない水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィンに加えて、式 $CF_2 = CF - R_f$  (式中、 $R_f$ はフッ素または $C_1 \sim C_8$ パーフルオロアルキルである)を有するフッ素化モノマーのインターポリマー化単位から誘導される。

30

【0012】

本ポリマーは、プロモトリフルオロエチレン(BTFE)、プロモジフルオロエチレン(BDFE)、プロモテトラフルオロブテン(BTFB)などの1種以上の臭素含有キュアサイトモノマー、臭素原子で置換された1個または2個のフッ素原子を有するパーフルオロビニルエーテルおよびヨウ素含有キュアサイトモノマーなどを任意に含んでもよい。フルオロポリマー中の臭素含有キュアサイトモノマーの量は約5モル%(mol%)までである。臭素含有キュアサイトモノマーを含める時、その量は、全フルオロポリマー組成物を基準にして好ましくは約0.01~約4モル%、より好ましくは約0.05~約2モル%である。フルオロポリマーが臭素含有キュアサイトモノマーを含む場合、水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィンの量は全フルオロポリマー組成物を基準にして少なくとも10モル%である。プロピレンは一種の好ましい $C_2 \sim C_9$ オレフィンである。

40

【0013】

本硬化性組成物はフルオロポリマー鎖当たり平均で2個以上の臭素原子を有する。これらの臭素原子は、典型的にはポリマー鎖末端で見られる、すなわち、末端臭素原子である。臭素原子は、例えば、臭素化パーフルオロビニルエーテルキュアサイトモノマーまたはプロモテトラフルオロブテン(BTFB)キュアサイトモノマーを用いて直鎖ポリマーが重合される時のようにポリマー主鎖に沿って置換されて見られてもよい。これらのフルオ

50

ロポリマーは少なくとも１個の末端臭素原子を有する。

【００１４】

本発明のもう一つの実施形態において、臭素含有キュアサイトモノマーは、本発明フルオロエラストマー組成物の架橋を可能にするために必須ではない。この態様において、本硬化性組成物はフルオロポリマー鎖当たり平均で２個以上の末端臭素原子を有する。こうした末端臭素原子は主鎖および／または鎖分岐上に存在する。

【００１５】

本発明組成物中のフルオロポリマー鎖は、直鎖、分岐またはそれらの組み合わせであってもよい。本硬化性組成物は、臭素含有キュアサイトモノマーが含まれるか否かを問わず低い圧縮永久歪みを含む優れた物理的特性を有するフルオロエラストマーをもたらす。それに反して、鎖当たり１個未満の臭素原子を有する以外あらゆる点で似ている比較材料は望ましい特性を提供するように硬化しない。同様に、それに反して、本発明フルオロポリマーに似た臭素含有キュアサイトモノマーのレベルを有するが、ポリマー鎖末端で追加臭素原子をもたない比較材料は遙かにより高い圧縮永久歪みレベルを有する。

10

【００１６】

フルオロポリマーがキュアサイトモノマーを含まない時、水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィンの量は、少なくとも約１０モル％、より好ましくは少なくとも約１５モル％または２０モル％からでさえある範囲である。他の実施形態において、水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィン含有率は、少なくとも約２５モル％、より好ましくは少なくとも約３０モル％または少なくとも約４０モル％からでさえある範囲である。これらの水素含有オレフィンの量は、約９

20

【００１７】

本発明において有用なオレフィンは、次式



（式中、各 $X$ は独立して水素、フッ素または塩素であり、 $R$ は水素、フッ素または $C_1 - C_{12}$ 、好ましくは $C_1 - C_3$ アルキルである）のオレフィンを含む。好ましいオレフィンには、部分フッ素化モノマー（例えば、フッ化ビニリデン）または - オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテンおよびヘキセンなど）を含むオレフィンなどの水素含有モノマーが挙げられる。上述した材料の組み合わせも有用である。

30

【００１８】

過フッ素化ビニルエーテルも本発明におけるモノマーとして適する。こうしたパーフルオロビニルエーテルには、例えば、 $CF_2 = C F O C F_3$ 、 $CF_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $CF_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $CF_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_3$ 、 $CF_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F_2 C F_3$ および $CF_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F_2 C F_3$ が挙げられる。

【００１９】

本発明のフルオロエラストマー組成物は、既知のいかなる方法によっても調製される。一つの本発明方法は、臭素含有塩の存在下で水性エマルジョン中で行われるラジカル重合法である。臭素含有塩には、重合媒体および重合条件において臭素イオンを提供できる化合物が挙げられる。これらには、例えば、 $KBr$ 、 $NH_4Br$ 、他の $HBr$ 塩、例えば、 $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$ 、 $Cs$ 、 $Be$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Cu$ 、 $Ag$ 、 $Zn$ 、 $Cd$ などの周期律表の第Ⅰ族 $A$ 、第Ⅰ族 $B$ および第Ⅱ族 $A$ および第Ⅱ族 $B$ に属する金属ならびに例えば、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Ru$ 、 $Rh$ 、 $Pd$ 、 $Pt$ などの遷移金属、または例えば、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ などの周期律表の第Ⅲ族 $B$ および第Ⅴ族 $B$ に属する遷移金属の臭化物が挙げられる。好ましくは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化物が用いられる。本発明のプロセスにおいて用いるべき臭化物イオンを提供できるこうした化合物の量は、所望の圧縮永久歪み抵抗レベルなどの望ましい結果をもたらすために有効な量である。開始剤と比べた臭化物塩のモル比は、好ましくは約１：０．１～１：１０

40

50

の間、より好ましくは約 1 : 0 . 5 ~ 1 : 5 の間である。上述した臭素含有塩に加えて、 $\text{NR}_4^+ \text{Br}^-$  および  $\text{HN}(\text{R})_3^+ \text{Br}^-$  (式中、R は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_9$  アルキルである) などのアルキルアンモニウム塩を用いることが可能である。臭素含有化合物のなごもう 1 種の有用なクラスは、N - プロモスクシンイミドなどのイミドである。好ましい臭素塩には、 $\text{KBr}$ 、 $\text{FeBr}_2$ 、 $\text{CuBr}$ 、および  $\text{NH}_4\text{Br}$  などの第四塩が挙げられる。

#### 【0020】

本発明の硬化性フルオロポリマーは、フルオロポリマー鎖当たり平均で 2 個以上の臭素原子 (それらの内、1 個以上の臭素原子は末端である) を含む。フルオロポリマー鎖当たり 1 個未満の臭素原子を用いる時、これらの原子の量は、低い圧縮永久歪みなどの所望の物理的特性を有する網目にフルオロエラストマーを架橋するために少なすぎる。

10

#### 【0021】

任意にラジカル重合プロセス中に、1 個または 2 個の臭素原子を含むとともに望ましくない副反応が所望の重合条件下で進行しないほどに十分に安定である臭素化合物などの臭素含有連鎖移動剤 (CTA) を用いることが可能である。

#### 【0022】

本発明の幾つかの実施形態において、望ましくない有機残留物をもたらすとともに重合の速度を低下させる材料のような連鎖移動剤 (CTA) を用いない。こうした実施形態において、得られたフルオロポリマーは連鎖移動剤からの残留物を実質的に含まない。すなわち、フルオロポリマーは、約 0 . 1 重量% 未満、好ましくは 0 . 05 重量% 未満、より好ましくは 0 重量% の CTA からの残留物しか含まない。こうした連鎖移動剤は技術上、例えば、ウェイスガーバー (Weisgerber) らによる (特許文献 2) で知られている。この特許は本明細書に引用して援用する。

20

#### 【0023】

本発明の好ましい APS / KBr 系は、重合速度の改善、望ましくない有機残留物を残さない、重合の効率を高める、および低い圧縮永久歪みの特徴を有するフルオロポリマーの提供を含む 1 つ以上の利点を提供する。こうしたポリマーは無機臭素塩からの残留物を含んでもよく、この残留物は既知法を介して除去することが可能である。

#### 【0024】

本発明の組成物はエラストマーまたは熱可塑性樹脂であることが可能である。

#### 【0025】

有用なフルオロポリマーの一つの例は、テトラフルオロエチレンと少なくとも 1 種のオレフィンの主モノマー単位から本質的になる。この実施形態において、共重合されたオレフィン単位は、コポリマー中に存在する全モノマー単位の少なくとも約 10 ~ 約 70 モル% (より好ましくは 35 ~ 60 モル%) を構成する。

30

#### 【0026】

驚くべきことに、臭素含有材料と合わせて製造されたポリマーは、これらの材料のないプロセスを介して製造された比較ポリマーより低い圧縮永久歪みなどの遙かにより良好な特性を有する。

#### 【0027】

本発明のフルオロエラストマー組成物は、驚くべきことに、キュアサイトモノマーの存在しない状態でさえも、任意に 1 種以上の架橋剤に加えて 1 種以上の既知の硬化剤、好ましくは過酸化化合物を用いて硬化させることが可能である。適する過酸化化合物硬化剤は、一般に、技術上、例えば (特許文献 3) に記載された硬化剤などの硬化温度でラジカルを発生させる硬化剤である。この特許の開示は本明細書に引用して援用する。各々が 50 より高い温度で分解するジアルキル過酸化化合物およびビス (ジアルキル過酸化化合物) であって、アルキル基が 1 ~ 12 個の炭素原子 (より好ましくは 1 ~ 6 個の炭素原子) を有するとともに直鎖または分岐であってもよいジアルキル過酸化化合物およびビス (ジアルキル過酸化化合物) は特に好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素原子に結合された第三炭素原子を有するジ - ターシャリーブチルペルオキシドを用いることが好ましい。この種の好ましい過酸化化合物の中に、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ターシャリーブチルペルオキシ) ヘクス -

40

50

3 - エンおよび 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ターシャリーブチルペルオキシ) - ヘキサンがある。有用な過酸化物の追加の例には、過酸化ジクミル、過酸化ジベンゾイル、ターシャリーブチルパーベンゾエート、a, a' - ビス (t - ブチルペルオキシ - ジイソプロピルベンゼン) およびジ [1, 3 - ジメチル - 3 - (t - ブチルペルオキシ) - ブチル] カーボネートなどの化合物が挙げられる。パーフルオロエラストマー 100 部当たり約 1 ~ 3 部の過酸化物が一般に用いられる。

#### 【0028】

フルオロエラストマー組成物は、硬化性フルオロエラストマー配合物中で一般に用いられる補助剤のいずれも含むことが可能である。任意に、1 種以上の架橋性共薬剤を過酸化物硬化剤と組み合わせてもよい。例えば、硬化剤系の一部としてフルオロエラストマー組成物とブレンドされることが多い 1 種の材料は、有用な硬化を提供するために過酸化物硬化剤と協働できるポリ不飽和化合物から構成された共薬剤 (時には共硬化剤とも呼ばれる) である。これらの共薬剤は過酸化物硬化剤と組み合わせると特に有用である。共薬剤は、フルオロポリマー 100 部当たり一般には 0.1 ~ 10 部 (phr) の間、好ましくは 1 ~ 5 phr の間の共薬剤に等しい量で添加することが可能である。本発明の過酸化物硬化剤化合物と合わせて有用な共薬剤の例には、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリ (メチルアリル) イソシアヌレート、トリス (ジアリルアミン) - s - トリアジン、トリアリルホスフィット、N, N - ジアリルアクリルアミド、ヘキサリルホスホルアミド、N, N, N', N' - テトラアルキルテトラフタルアミド、N, N, N', N' - テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、1, 3, 5 - トリビニル - トリメチルシクロトリシロキサンおよびトリ (5 - ノルボルネン - 2 - メチレン) シアヌレートが挙げられる。トリアリルイソシアヌレートは特に有用である。有用な他の共薬剤には、(特許文献 4)、(特許文献 5)、(特許文献 6) および (特許文献 7) で開示されたビスオレフィンが挙げられる。

#### 【0029】

キュアサイトモノマーを含まないフルオロポリマーは、共薬剤と合わせた上述した過酸化物硬化系を用いることによるか、またはビスフェノール / オニウム系を用いる架橋反応などの既知の架橋反応を通して硬化させることが可能である。混合硬化系 (過酸化物 / ビスフェノール) も用いることが可能である。これらの場合、ポリマーは導入された特定量の VDF を有することが多い。

#### 【0030】

カーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤およびフルオロエラストマーのコンパウンディング (compounding) に際して典型的に用いられる加工助剤などの添加剤は、意図した使用条件のために適切な安定性を有する限り組成物に導入することが可能である。

#### 【0031】

1 種以上の既知の酸受容体も本発明の組成物に添加することが可能である。しかし、抽出性金属化合物の存在が (半導体用途のためのように) 望ましくない場合、無機酸受容体の使用は最少化されるべきであり、好ましくは全く避けるべきである。有用な酸受容体には、例えば、酸化亜鉛、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウムなどが挙げられる。

#### 【0032】

硬化性フルオロエラストマー組成物は、1 種以上のフルオロエラストマー、過酸化物硬化剤、選択されたいずれかの添加剤または 2 種以上の添加剤、いずれかの追加硬化剤 (必要ならば)、および他のいずれかの補助剤 (必要ならば) を従来のゴム加工装置内で混合することにより調製することが可能である。所望の量のコンパウンディング原料および他の従来の補助剤または原料は、未加硫フルオロカーボンゴム原料に添加することが可能であり、密閉式ミキサー (例えば、バンバリーミキサー)、ロールミルまたは従来の他のいずれかの混合装置などの普通のゴム混合装置のいずれかを用いることにより、未加硫フルオロカーボンゴム原料と密に混合するか、またはコンパウンディングすることが可能であ



る。混合プロセス中の混合物の温度は典型的には約 120 より高く上がるべきではない。混合中に、効果的な硬化のためにゴム全体を通して成分および補助剤を均一に分配することが好ましい。

【0033】

その後、混合物は、押出（例えば、チューブまたはホースライニングの形状に）または成形（例えば、O-リングの形に）などによって加工し造形される。その後、造形品を加熱して、ゴム組成物を硬化させ、硬化した物品を形成させることが可能である。

【0034】

コンパウンディングされた混合物の成形またはプレス硬化は、通常、適する圧力下で所望の時間的期間後に混合物を硬化させるのに十分な温度で行われる。これは、約 1 分 ~ 約 15 時間、典型的には 5 分 ~ 30 分の時間にわたる、一般には約 95 ~ 約 230 の間、好ましくは約 150 ~ 約 205 の間である。約 700 kPa ~ 約 20,600 kPa の間の圧力は、型内のコンパウンディングされた混合物に通常加えられる。型は最初に離型剤で被覆してもよく、そして前もって焼き付けてもよい。

【0035】

その後、成形された混合物またはプレス硬化された物品は、硬化を完了させるのに十分な温度で硬化を完了させるのに十分な時間にわたり、通常は約 2 時間 ~ 50 時間以上の時間にわたる約 150 ~ 約 300 の間、典型的には約 230 で通常は後硬化（オープン内で）される。一般に時間は物品の断面厚さとともに長くなる。厚い区画については、後硬化中の温度は、通常、範囲の下限から所望の最高温度まで徐々に上げられる。用いられる最高温度は、好ましくは約 300 であり、この値は約 4 時間以上にわたり保持される。この後硬化工程は、一般に架橋を完了させ、硬化した組成物から残留揮発分を放出させることも可能である。適する後硬化サイクルの一例は、窒素下で 16 時間にわたり 230 で成形品を熱に供することを含む。オープンの熱を遮断するなどにより、成形品（parts）は室温に戻される。

【0036】

フルオロポリマー組成物は、O-リング、ガスケット、チュービングおよびシールなどの物品の製造に際して有用である。こうした物品は既知の方法により製造される。こうした一つの方法は、例えば、種々の添加剤を有するフルオロエラストマー組成物のコンパウンディングされた配合物を圧力下で成形し、物品を硬化させ、その後、物品を後硬化サイクルに供することを含む。本発明のフルオロエラストマーは、硬化後既知のエラストマーと比べて大幅に低下した圧縮永久歪みを示す。この改善は TFE-P エラストマーで最も顕著である一方で、70 重量% フッ素ターポリマーまたは 66% フッ素コポリマーのエラストマーなどの他のポリマーは、この利点を TFE-P エラストマーで見られる程には示さない場合がある。

【0037】

本発明の目的および利点を以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において挙げられた特定の材料および材料の量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を不当に限定すると解釈されるべきではない。

【実施例】

【0038】

フルオロポリマーの調製に関して以下で用いられた百分率は、投入されたモノマーおよび塩の合計を基準にした重量%（wt%）である。フルオロポリマーのコンパウンディングに関して以下で用いられた部は、フルオロエラストマーゴム 100 重量部に対する添加剤の重量部（phr）に基づいている。用いた材料は、特に注記がない限り、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケム（Aldrich Chem. Co. (Milwaukee, WI)）から入手した。

【0039】

試験方法

以下の実施例において、特に指示がない限り指示された結果は以下の試験方法を用いて

10

20

30

40

50

得た。

#### 【0040】

##### サンプルの混合

3 phrのCa(OH)<sub>2</sub>(イリノイ州ブラドフォードのCP・ケミカル(CP Chemical(Bradford, IL))から入手できる)、30 phrのN990カーボンブラック(ジョージア州アトランタのコロンビア・ケミカル(Columbia Chemical(Atlanta, GA))から入手できる)、2 phrの過酸化物(コネチカット州ノーウォークのR.T.バンデルビルト(R.T. Vanderbilt Co.(Norwalk, CT))から「パロックス(Varox)」(登録商標)DBPH50として入手できる2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルペルオキシ)-ヘキサン)および3.5 phrの72重量%トリアリルイソシアヌレート(TAIC)共薬剤(デラウェア州ウィルミントンのデュポン(DuPont(Wilmington, DE))から入手できる)と合わせて各フルオロエラストマーゴム100部を混合するために二本ロール機を用いた。

10

#### 【0041】

##### 後硬化

プレス硬化されたサンプルを調製するために特に注記がない限り177で10分にわたり約6.9メガパスカル(MPa)でプレスすることにより、150×150×2.0 mmの寸法のサンプルシートを物理的特性決定のために調製した。その後、プレス硬化されたシートを窒素下で16時間にわたり230で熱に供した。試験前にサンプルを室温(約23)に戻した。

20

#### 【0042】

##### 物理的特性

ASTM Die Dで後硬化シートから切断されたサンプルでASTM D412-92を用いて破断点引張強度および破断点伸びを決定した。単位をメガパスカル(MPa)で報告する。

#### 【0043】

##### 圧縮永久歪み

ASTM 395-89方法Bを用いてO-リングサンプルを測定した。O-リングは0.139インチ(3.5 mm)の断面厚さを有していた。結果を原変形の百分率として報告する。

30

#### 【0044】

##### フルオロポリマーの調製：実施例1～4および比較例CE1～3

技術上知られている標準技術を用いてラジカル乳化重合によってテトラフルオロエチレン(TFE)、プロピレン(P)および任意にキュアサイトモノマー(CSM)のコポリマーを重合させた。典型的な実験において、全体積195 Lの高圧ステンレススチール重合缶に105 kgの水、635 gのアンモニウムパーフルオロオクタノエート(ミネソタ州セントポールのスリーエム(3M Co.(St. Paul, MN)) (3M)製の3M(商標)FC-143)および緩衝剤としての260 gのK<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>を投入した。缶を密封し、窒素/真空サイクルで3回フラッシュ(flush)して、無酸素環境を確保した。缶を73に加熱し、93.5:4.0:2.5の重量%のモノマーTFE、PおよびCSM(4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン(BTFB))のプレチャージ気体混合物を缶に投入することにより絶対圧17バールに加圧した。缶の圧力および温度が一旦安定化すると、水中の10%過硫酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>8</sub>(APS)開始剤溶液を注入することにより反応を開始させた。反応の開始を缶圧の低下によって認め、その時間後に、TFE78.7、P20.7、CSM2.6の重量比でコンピュータ制御モノマーフィードシステムがモノマーを缶にフィードした。合計で23.4 kgのモノマー混合物を6.5時間にわたりフィードし、その時間後に、200 gのプロピレンの迅速な添加によって重合を終了させた。過剰のモノマーをベントし、固形物19.3%のラテックス129 gを得た。

40

50

## 【0045】

ポリマーラテックスを $MgCl_2$ による塩凝集によって凝集させた。ポリマーを高温水で5回洗浄し、単離し、130℃で16時間にわたり乾燥させた。ポリマー組成を決定するために、XRF分光分析法を含む $^1H/^{19}F$  NMR交差積分(cross integration)法を用いた。組成はTFE 75.4重量%、P22重量%、CSM2.6重量%を含むことが判明した。

## 【0046】

他のポリマーを同じ方式で製造した。APS/KBr開始系により行われる重合において、KBrをプレチャージ工程において缶に投入した。以下の表は、本研究において用いられた他の実施例および比較ポリマーの重合条件を示している。結果としての材料を調製し、「試験方法」節で記載されたように試験した。データは以下の表2で見られる。

10

## 【0047】

比較例CE4およびCE5

これらの実施例において、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)およびフッ化ビニリデン(VDF)のターポリマーを標準ラジカル乳化重合によって重合させた。全体積195Lのステンレススチール缶に115kgの水、930gのFX-1006(アンモニウムパーフルオロオクタノエート、水中の固形物30%)、200gの水酸化アンモニウム(水中の25%活性 $NH_3$ )を投入した。上の実施例に記載されたように缶を窒素でパージし、15.5バール絶対の内部缶圧力および78℃の温度に達するまで、TFE 7重量%、HFP 77重量%、VDF 15.6重量%および4-ブromo 3,3,4,4-テトラフルオロブテン 0.4重量%からなるモノマー混合物で同時に加圧した。一旦平衡になると、水中のAPSの10重量%溶液を迅速に注入することにより重合を開始させた。反応を内部圧力低下によって認め、その時間において、TFE、HFPおよびVDFのモノマー混合物を缶にフィードして、一定実験圧力を維持した。モノマー混合物の組成を表1に示している。この重合から得られたラテックスを $MgCl_2$ の使用によって凝集させ、高温水で5回洗浄し、130℃で乾燥させた。ポリマー組成を $^1H/^{19}F$ 交差積分NMRによって決定した。そのデータも表1に示している。結果としての材料を調製し、「試験方法」節で記載されたように試験した。データは以下の表2で見られる。

20

## 【0048】

比較例6および7(CE6およびCE7)

これらの実施例において、ヘキサフルオロプロピレンとフッ化ビニリデンのコポリマーを標準ラジカル乳化重合によって重合させた。方法はCE4~5のために記載された方法と同じであった。しかし、VDFとHFPのコポリマー組成のみを用いた。全体積4.7Lのステンレススチール缶に2.8kgの水、12gのFX-1006(アンモニウムパーフルオロオクタノエート、水中の固形物30%、3M製)を投入した。缶を上の実施例に記載されたように窒素でパージし、内部缶圧力が14バール絶対に達し、80℃に達するまで、HFP 66重量%、VDF 33重量%および4-ブromo 3,3,4,4-テトラフルオロブテン 1重量%からなるモノマー混合物で同時に加圧した。一旦平衡になると、APSの10重量%溶液を迅速に注入することにより重合を開始させた。反応を内部圧力低下によって認め、その時間において、HFPとVDFのモノマー混合物を缶にフィードして、一定実験圧力を維持した。モノマー混合物の組成を表1に示している。この重合から得られたラテックスを凝集させ、洗浄し、乾燥させ、CE4のように分析した。そのデータも表1に示している。結果としての材料を調製し、「試験方法」節で記載されたように試験した。データは以下の表2で見られる。

30

40

## 【0049】

本発明の種々の修正ならびに変更は本発明の範囲および原理から逸脱せずに当業者に対して明らかになるであろう。本発明が上で記載された例証的实施形態に不当に限定されないことは理解されるべきである。すべての刊行物および特許は、個々の各刊行物または各特許が引用して援用されるべく具体的に且つ個々に指示されるかのように、同じ程度に本

50

明細書で引用して援用する。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

条件および組成

試験例	圧力 (ノバール 、絶対)	温度 (°C)	CSM	g/L KBr	g/L APS	実験時間 (時間)	% 固形物	TFE (重量%)	Prop (重量%)	VDF (重量%)	HFP (重量%)	CSM (重量%)
1	17	73	BTFB	1.7	3.6	6.9	19.3	76	22	0	0	2.6
2	17	60	BTFE	1.7	5.7	7.6	19	76	22	0	0	2.0
3	17	65	なし	1.7	5.7	4.4	20.3	79	21	0	0	0.0
4	17	60	なし	1.7	5.7	5.8	20.2	79	21	0	0	0.0
CE 1	17	73	BTFB	0	3.6	6.7	14.4	76	22	0	0	2.6
CE 2	17	60	BTFE	0	5.7	8.2	19.5	76	22	0	0	2.0
CE 3	17	65	なし	0	5.5	5.7	20	78	22	0	0	0.0
CE 4	15.5	78	BTFB	0.95	1.2	2.3	25	24	0	34	42	0.9
CE 5	15.5	78	BTFB	0	1.2	2.1	25	24	0	34	42	0.9
CE 6	14	80	BTFB	0.36	0.7	4.7	29	0	0	62	37.3	1.7
CE 7	14	80	BTFB	0	0.7	5.4	29	0	0	62	37.3	1.7

10

20

30

40

【表 2】

## 試験結果

試験例	ポリマーの 種類	CSM	CSM (重量%)	KBr (g)	Br (全重量%)	引張 (MPa)	EB (%)	圧縮永久歪み (%)
1	TFE/P	BTFB	2.6	180	1.10	10.6	210	47
2	TFE/P	BTFE	2.0	180	1.00	14.0	166	20
3	TFE/P	なし	0.0	48.5	0.14	13.2	260	42
4	TFE/P	なし	0.0	48.5	0.10	10.8	310	55
CE 1	TFE/P	BTFB	2.6	なし	0.96	8.7	110	68
CE 2	TFE/P	BTFE	2.0	なし	0.82	15.2	153	36
CE 3	TFE/P	なし	0.0	なし	0.00	硬化できず	硬化できず	硬化できず
CE 4	Terp.	BTFB	0.9	100	0.48	11.1	180	38
CE 5	Terp.	BTFB	0.9	なし	0.40	10.4	200	36
CE 6	Cop.	BTFB	1.7	1	0.235	17.8	320	32
CE 7	Cop.	BTFB	1.7	なし	0.251	19.4	278	34

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Intergovernmental Application No PCT/US 03/14842															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F214/18 C08F214/26 C08F214/16 C08K5/00																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08L C08K																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 407 937 A (AUSIMONT SRL) 16 January 1991 (1991-01-16) cited in the application claims page 2, line 32 -page 3, line 46</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5 219 964 A (ALBANO MARGHERITA ET AL) 15 June 1993 (1993-06-15) claims column 2, line 5-68 column 3, line 21 -column 4, line 2</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 0 446 725 A (DU PONT) 18 September 1991 (1991-09-18) the whole document</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">-/--</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 0 407 937 A (AUSIMONT SRL) 16 January 1991 (1991-01-16) cited in the application claims page 2, line 32 -page 3, line 46	1-17	X	US 5 219 964 A (ALBANO MARGHERITA ET AL) 15 June 1993 (1993-06-15) claims column 2, line 5-68 column 3, line 21 -column 4, line 2	1-17	A	EP 0 446 725 A (DU PONT) 18 September 1991 (1991-09-18) the whole document	1-17	-/--		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	EP 0 407 937 A (AUSIMONT SRL) 16 January 1991 (1991-01-16) cited in the application claims page 2, line 32 -page 3, line 46	1-17															
X	US 5 219 964 A (ALBANO MARGHERITA ET AL) 15 June 1993 (1993-06-15) claims column 2, line 5-68 column 3, line 21 -column 4, line 2	1-17															
A	EP 0 446 725 A (DU PONT) 18 September 1991 (1991-09-18) the whole document	1-17															
-/--																	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search  10 September 2003		Date of mailing of the international search report  22/09/2003															
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Baekelmans, D															

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/US 03/14842

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 077 359 A (MOORE ALBERT L) 31 December 1991 (1991-12-31) claims example 7 -----	1-17



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/US 03/14842

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0407937	A	16-01-1991	IT 1235545 B	09-09-1992
			AU 634251 B2	18-02-1993
			AU 5888190 A	10-01-1991
			BR 9003298 A	27-08-1991
			CA 2020854 A1	11-01-1991
			CN 1048708 A	23-01-1991
			DE 69013249 D1	17-11-1994
			DE 69013249 T2	23-02-1995
			EP 0407937 A1	16-01-1991
			ES 2062208 T3	16-12-1994
			JP 3052907 A	07-03-1991
			JP 3210003 B2	17-09-2001
			RU 2086565 C1	10-08-1997
			US 5173553 A	22-12-1992
			US 5219964 A	15-06-1993
			ZA 9005374 A	24-04-1991
US 5219964	A	15-06-1993	IT 1235545 B	09-09-1992
			AU 634251 B2	18-02-1993
			AU 5888190 A	10-01-1991
			BR 9003298 A	27-08-1991
			CA 2020854 A1	11-01-1991
			CN 1048708 A	23-01-1991
			DE 69013249 D1	17-11-1994
			DE 69013249 T2	23-02-1995
			EP 0407937 A1	16-01-1991
			ES 2062208 T3	16-12-1994
			JP 3052907 A	07-03-1991
			JP 3210003 B2	17-09-2001
			RU 2086565 C1	10-08-1997
			US 5173553 A	22-12-1992
			ZA 9005374 A	24-04-1991
EP 0446725	A	18-09-1991	US 5037921 A	06-08-1991
			BR 9100752 A	29-10-1991
			CA 2037235 A1	02-09-1991
			DE 69116398 D1	29-02-1996
			DE 69116398 T2	05-09-1996
			EP 0446725 A1	18-09-1991
			JP 3103386 B2	30-10-2000
			JP 5222130 A	31-08-1993
			US 5102965 A	07-04-1992
US 5077359	A	31-12-1991	US 4948852 A	14-08-1990
			CA 2028428 A1	27-04-1991
			DE 69003506 D1	28-10-1993
			DE 69003506 T2	17-02-1994
			EP 0425259 A1	02-05-1991
			JP 1794261 C	14-10-1993
			JP 3221510 A	30-09-1991
			JP 5000406 B	05-01-1993

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(72)発明者 コッジオ, ウィリアム ディー .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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

(72)発明者 スコット, ピーター, ジェイ .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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

(72)発明者 ヒンツァー, クラウス

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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

(72)発明者 ハーレ, エリック, ディー .

アメリカ合衆国, ミネソタ州 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

F ターム(参考) 4J002 BD121 BD151 EK036 EK046 EK086 EP017 EU187 EU197 EW067 EX017

4J100 AA03Q AC26P AC37S AC42P AE78R BA02R BB17R CA04 CA05 CA06