

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成22年3月4日 (2010.3.4)

【公表番号】特表2009-524717(P2009-524717A)

【公表日】平成21年7月2日 (2009.7.2)

【年通号数】公開・登録公報2009-026

【出願番号】特願2008-551753(P2008-551753)

【国際特許分類】

C 0 8 F 214/22 (2006.01)

C 0 8 F 214/28 (2006.01)

C 0 8 F 216/14 (2006.01)

C 0 8 F 214/18 (2006.01)

C 0 8 L 27/16 (2006.01)

C 0 8 L 45/00 (2006.01)

C 0 8 L 29/10 (2006.01)

C 0 8 K 5/53 (2006.01)

C 0 8 K 5/59 (2006.01)

C 0 8 K 5/36 (2006.01)

C 0 8 K 5/17 (2006.01)

C 0 8 K 5/13 (2006.01)

C 0 8 K 3/18 (2006.01)

C 0 8 K 5/098 (2006.01)

C 0 8 K 3/32 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 214/22

C 0 8 F 214/28

C 0 8 F 216/14

C 0 8 F 214/18

C 0 8 L 27/16

C 0 8 L 45/00

C 0 8 L 29/10

C 0 8 K 5/53

C 0 8 K 5/59

C 0 8 K 5/36

C 0 8 K 5/17

C 0 8 K 5/13

C 0 8 K 3/18

C 0 8 K 5/098

C 0 8 K 3/32

【手続補正書】

【提出日】平成22年1月14日 (2010.1.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

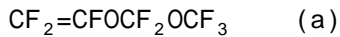
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

-10 で60%より低く、-25 で90%より低い24時間後の圧縮永久歪 (ASTM D 395/B) を有し、10モル%より多い量でヘキサフルオロプロペン (HFP) および式：



のビニルエーテルを含み、次の方法：

[上記のモノマーの重合の最後に、冷凍して凝固させ、続いて解凍することによりポリマーを単離し；次いで、そのポリマーを脱イオン水で2回洗浄し、恒量になるまでストープ中で乾燥し；50～300ミクロンの厚さを有するポリマーフィルムでのFT-IR分光分析法で、 4000 cm^{-1} ～ 400 cm^{-1} の間で最初の走査を行なって最初のスペクトルを得、前記フィルムをアンモニア飽和蒸気中に12時間置き、次いで最初のIRスペクトルと同じ条件下で最後のスペクトルを記録することにより-COF末端基を測定し；最初のスペクトルから最後のスペクトルを差し引いた「差スペクトル」を得、次式：

【数1】

「差スペクトル」

[フィルム重量(g)/フィルム面積(cm^2)]

により標準化し；次いでアンモニア蒸気と反応した-COF末端基に関連する光学密度を測定し、エム・ピアンカ(M. Pianca)らによる論文 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84 (ここに、参考文献として組み込まれる) の73頁、表1に報告されている吸光係数を用いて mmol/l ポリマー kg に変換し；実測値がポリマーの kg 当たりの-COF末端基のミリモルとして、残留-COF末端基の濃度を表わすでのスペクトルにおいて、-COF末端基に関連するバンド($1900\sim 1830\text{ cm}^{-1}$)が検出されない、すなわち前記方法の感度限界は 0.05 mmol/Kg である]

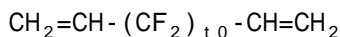
の感度限界より低い-COF末端基のバンド、 $1900\sim 1830\text{ cm}^{-1}$ での-COF末端ポリマー基の量を有する、イオン硬化ビニリデンフルオライド(VDF)フルオロエラストマー。

【請求項2】

フッ素化されたビス-オレフィンに由来の単位を0.01～5モル%の間の量で含む、請求項1に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項3】

任意に用いられたビスオレフィンが式：



(式中、 $t0$ は6～10の整数である)

を有する、請求項2に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項4】

フルオロエラストマーと半晶質(パー)フルオロポリマーの混合物の乾燥重量の合計に対する重量パーセントで表わされたフルオロエラストマー量が、0重量%～70重量%である、半晶質(パー)フルオロポリマーとの混合状態にある、請求項1～3のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項5】

半晶質(パー)フルオロポリマーが、0.01モル%～10モル%の量の、テトラフルオロエチレン(TFE)ホモポリマーから、またはエチレンタイプの不飽和を少なくとも1つ含む1以上のモノマーとのTFEコポリマーから形成される、請求項4に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項6】

エチレン不飽和を有するコモノマーが水素化されたタイプおよびフッ素化されたタイプである、請求項5に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項7】

水素化されたコモノマーが、エチレン、プロピレン、アクリルモノマーまたはスチレンモノマーである、請求項5または6に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 8】

フッ素化されたモノマーが、次の：

- C_3 - C_8 パーフフルオロオレフィン；
- C_2 - C_8 水素化フルオロオレフィン； $CH_2=CH-R_f$ パーフフルオロアルキルエチレン（ここで、 R_f は C_1 - C_6 パーフフルオロアルキルである）
- C_2 - C_8 クロロ-および/またはブromo-および/またはヨード-フルオロオレフィン；
- $CF_2=CFOR_f$ (パー)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)（ここで、 R_f は C_1 - C_6 (パー)フルオロアルキルである）；
- $CF_2=CFOX$ (パー)フルオロ-オキシアルキルビニルエーテル（ここで、 X は C_1 - C_{12} アルキルまたは C_1 - C_{12} オキシアルキルまたは1以上のエーテル基を有する C_1 - C_{12} (パー)フルオロオキシアルキルである）；および

フルオロジオキソール

から選択される、請求項5～7のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 9】

モノマーがPAVEおよびフルオロジオキソールである、請求項5～8のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 10】

0.05 mmol/Kgより低い-COF末端基の量を有するフルオロエラストマーの量が、混合物中のフルオロエラストマーの全重量に対して、少なくとも5～10重量%である、0.05 mmol/Kgより多い-COF末端基の量を含むポリマーから得られるフルオロエラストマーと混合状態にある、請求項1～9のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 11】

0.05 mmol/Kgより多い量で-COF末端基を含むフルオロエラストマーポリマーが、次のモノマー：

- (パー)フルオロジオキソール；
- 式 $CF_2=CFOR_f$ （ここで、 R_f は C_3 パーフフルオロアルキルである）のパーフルオロアルキルビニルエーテル；
- $CF_2=CFOXa$ パーフフルオロオキシアルキルビニルエーテル（ここで、 Xa は1以上のエーテル基を有する C_3 - C_{12} パーフフルオロオキシアルキルである）；
- 一般式 $CFX_{A1}=CX_{A1}OCF_2OR_{A1}$ （ここで、 R_{A1} は直鎖状、分枝鎖状の C_2 - C_6 (パー)フルオロアルキル基、または C_5 - C_6 環式、あるいは1～3の酸素原子を含む、直鎖状もしくは可能なときは分枝鎖状の C_2 - C_6 (パー)フルオロオキシアルキル基であり； R_{A1} が、前記で定義されたフルオロアルキルまたはフルオロオキシアルキル基であるとき、それは次の：H、Cl、Br、Iから選択される、同一または異なった1～2の原子を含むことができ； $X_{A1} = F$ 、Hである）のフルオロビニルエーテル (MOVE)；

を含む、請求項10に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 12】

次のモノマー(モル%で)：

VDFを40～90%；

式(a)のモノマーを2～20%；

HFPを10～30%；

任意に、エチレンタイプの不飽和を少なくとも1つ有する1以上の(パー)フッ素化モノマーを0～30%を含み、モノマーのモルパーセントの合計が100%である、請求項1～11のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 13】

1つのエチレン不飽和を有するモノマーが、次の：

- C_2 - C_8 パーフフルオロオレフィン；
- 式 $CF_2=CFOR_f$ （ここで、 R_f は C_1 - C_2 パーフフルオロアルキルである）のパーフルオロアルキルビニルエーテル

から選択される、請求項12に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 14】

1つのエチレン不飽和を有するモノマーが、テトラフルオロエチレン (TFE) および / またはパーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) である、請求項13に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 15】

モノマーのモルパーセントの合計が100%であり、次の組成(モル%)：

- VDFを40～90%；
- 式(a)のモノマーを2～20%；
- HFPを10～30%；
- 任意に、
- PMVEを0～15%；および / または
- TFEを0～30%

を含む、請求項12～14のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 16】

イオン硬化が、有機-オニウム誘導体から選択される促進剤および硬化剤を用いて行なわれる、請求項1～15のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 17】

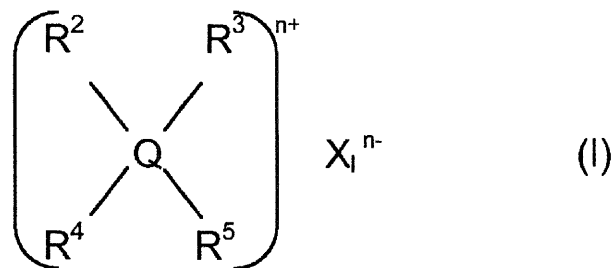
有機-オニウム誘導体が、有機または無機の基と結合した少なくとも1つのヘテロ原子を含む、請求項16に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項 18】

有機-オニウム化合物が、次のクラス：

A) 一般式：

【化 2】



[式中、

Qは、次の意味：窒素、リン、ヒ素、アンチモン、硫黄を有し；

X_1 は、有機または無機のアニオンであり；

nは X_1 イオンの原子価であり；

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は互いに独立して、次の意味：

- C_1 - C_{20} アルキル、 C_6 - C_{20} アリールもしくはアリールアルキル、 C_1 - C_{20} アルケニル、またはそれらの組み合わせ；
- 塩素、フッ素、臭素から選択されるハロゲン；
- またはシアノ基、 $-OR_B$ および $COOR_B$ (ここで、 R_B は上記の意味を有するアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルケニルである)

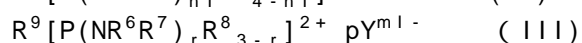
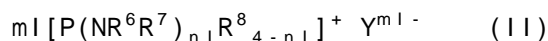
を有し、

ここで、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 基の2つの基は、ヘテロ原子Qと一緒になって環状構造を形成することができ；

Qが硫黄原子のとき、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 基の1つは存在しない]

を有する化合物；

B) 次の一般式：



[式中、

R^6 、 R^7 および R^8 は同一または異なって、次の意味：

- C_1 - C_{18} アルキル、 C_4 - C_7 シクロアルキル、 C_6 - C_{18} アリールもしくはアリールアルキル；
- オキシアルキルまたはポリ(オキシアルキル)（ここで、アルキルは上記のとおりであり、ポリオキシアルキル基は遊離のまたはエーテル化された末端OH官能基を有する）を有し、

R^6 、 R^7 および R^8 はハロゲン、CN、OH、カルブアルコキシ基を任意に含むことができ；

ここで、 R^6 および R^7 は窒素原子と一緒になってヘテロ環を形成することができ；

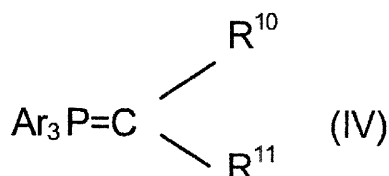
R^9 は C_1 - C_6 アルキレン、オキシアルキレンまたは C_6 - C_{12} アリレンの2価基であり；

- n は1～4の整数であり；
- r は1～3の整数であり；
- m は1～2の整数であり、Yイオンの原子価に対応し；
- p は $m \times p = 2$ であるような係数であり；
- Yは m 原子価を有するアニオンであり、有機または無機であることができ；Yは錯体アニオンであってもよい]

を有するアミノ-ホスホニウム誘導体；

C) 式：

【化3】



（式中、

Arはフェニル、置換されたフェニルであり；

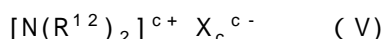
R^{10} は水素、メチル、エチル、プロピル、カルブアルコキシであり；

R^{11} はカルブアルコキシ、 C_1 - C_8 アルキル、シアノおよびアミド基であるか、

または R^{10} と R^{11} はP=C結合の炭素原子と一緒になって環式基を形成する）

を有するホスホラン、特にトリアリールホスホラン；

D) 式：



（式中、

R^{12} は、P、S、OまたはNを含む1つのヘテロ原子を末端に有する1価の有機基であり、該有機基は該ヘテロ原子を介して窒素原子と共有結合している；

cは X_c アニオンの原子価であり；

X_c は、有機または無機アニオンである）

を有するイミニウム塩から選択される、請求項16または17に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項19】

クラスA)の有機-オニウム誘導体が、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムビスルフェート、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリブチルアリルホスホニウムクロライド、トリブチルベンジルホスホニウムクロライド、ジブチルジフェニルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムクロライド、トリアリールスルホニウムクロライドから選択され；

クラスB)のアミノ-ホスホニウム誘導体が、ベンジルジフェニル(ジエチルアミノ)ホスホニウムおよびベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム塩から選択され；

クラスD)の化合物が8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンクロライドである、

請求項18に記載の硬化フルオロエラストマー。

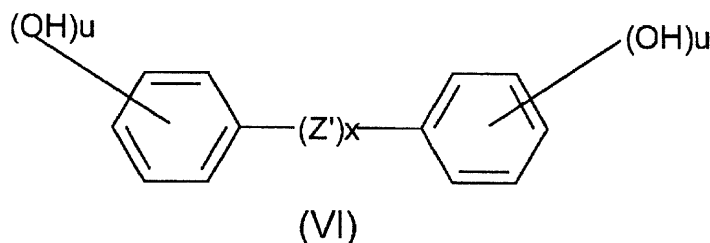
【請求項20】

硬化剤が、芳香族もしくは脂肪族のポリヒドロキシ化された化合物またはそれらの誘導体である、請求項16～19のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項21】

硬化剤が、ジ-、トリ-およびテトラヒドロキシベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ならびに式：

【化4】



[式中、

Z' は、次の意味：

- 少なくとも1つの塩素またはフッ素原子で任意に置換されていてもよい、直鎖状または分枝鎖状のC₁-C₁₃脂肪族、C₄-C₁₃脂環式、C₆-C₁₃芳香族またはアリーラルキレン性の2価の基；

- チオ、オキシ、カルボニル、スルフィニルまたはスルホニル基の1つを有し；

- xは0または1であり；

- uは1または2であり；

- 式(VI)の化合物の芳香環は、塩素、フッ素もしくは臭素；-CHO、C₁-C₈アルコキシ、-COOR₁₀（ここで、R₁₀はHまたはC₁-C₈アルキル、C₆-C₁₄アリール、C₄-C₁₂シクロアルキルである）から選択されるその他の置換基を任意に有していてもよい]

のビスフェノールから選択される、請求項20に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項22】

式(VI)の硬化剤が、ヘキサフルオロイソ-プロピリデンビス(4-ヒドロキシベンゼン)、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルスルホンおよびイソプロピリデンビス(4-ヒドロキシベンゼン)である、請求項21に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項23】

促進剤および硬化剤の代わりに、促進剤と硬化剤との付加物が用いられ得る、請求項16～22のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項24】

付加物が、ビスフェノールと-オニウム塩から形成される、請求項1～15のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項25】

付加物とは別に、付加物に含まれるものに加えて遊離の促進剤；および/または付加物に含まれるものに加えて遊離の硬化剤が存在する、請求項23または24に記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項26】

付加物において、カチオンが次の：1,1-ジフェニル-1-ベンジル-N-ジエチル-ホスホランアミン、テトラブチルホスホニウム、テトラブチルアンモニウムであり、アニオンにはビスフェノール化合物（ここで、2つの芳香環は、3～7の炭素原子を有するパーフルオロアルキレン基から選択されるアルキレン基で結合しており、芳香環のOHはパラ位にある）がある、請求項23～25のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項27】

硬化ブレンドが、

i) ビニリデンフルオライドコポリマーのイオン硬化において知られているものから選択される1以上の無機酸の受容体を、フルオロエラストメリックコポリマー100部当たり1~40部の量；

ii) ビニリデンフルオライドコポリマーのイオン硬化において知られているものから選択される1以上の塩基性化合物を、フルオロエラストメリックコポリマー100部当たり0.5~10部の量

で含む、請求項1~26のいずれか1つに記載の硬化フルオロエラストマー。

【請求項28】

塩基性化合物ii)が、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、弱酸の金属塩、ならびに上記水酸化物と上記金属塩との混合物から選択され、タイプi)の化合物のうちでMgOが用いられる、請求項27に記載の硬化フルオロエラストマー。