

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6415455号
(P6415455)

(45) 発行日 平成30年10月31日(2018.10.31)

(24) 登録日 平成30年10月12日(2018.10.12)

| (51) Int. Cl. | | F I | |
|---------------|---------------|------------------|----------------|
| CO8J | 5/18 | (2006.01) | CO8J 5/18 CEW |
| CO8F | 214/18 | (2006.01) | CO8F 214/18 |
| CO8J | 7/04 | (2006.01) | CO8J 7/04 CFDP |
| B32B | 27/30 | (2006.01) | B32B 27/30 D |

請求項の数 3 (全 21 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2015-558145 (P2015-558145) | (73) 特許権者 | 500575824 |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年2月14日 (2014.2.14) | | ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド |
| (65) 公表番号 | 特表2016-508540 (P2016-508540A) | | Honeywell International Inc. |
| (43) 公表日 | 平成28年3月22日 (2016.3.22) | | アメリカ合衆国ニュージャージー州07950, モリス・ブレインズ, テイバー・ロード115 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2014/016392 | | 115 Tabor Road Morris Plains NJ 07950 |
| (87) 国際公開番号 | W02014/127197 | | United States of America |
| (87) 国際公開日 | 平成26年8月21日 (2014.8.21) | | |
| 審査請求日 | 平成29年2月7日 (2017.2.7) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 61/765,964 | | |
| (32) 優先日 | 平成25年2月18日 (2013.2.18) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 14/177,784 | | |
| (32) 優先日 | 平成26年2月11日 (2014.2.11) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合したフルオロモノマー及び官能性炭化水素モノマーを含むフルオロポリマー及びかかるフルオロポリマーから製造される物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1のコモノマー及び第2のコモノマーのみから構成されるコポリマーを含むコポリマーフィルムであって、

前記第1のコモノマーはクロロトリフルオロエチレンであり、

前記第2のコモノマーは、イタコン酸、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、及び無水マレイン酸からなる群から選択され、

前記第1及び第2のコモノマーがランダム共重合している、前記コポリマーフィルム。

【請求項2】

被覆基材包装フィルムであって：

ポリ塩化ビニル(PVC)又はポリエチレンテレフタレート(PET)又はポリエチレンナフタレート(PEN)又はポリイミドを含む基材；及び

前記基材の少なくとも1つの表面上に被覆されているコポリマーであって、前記コポリマーは第1のコモノマー及び第2のコモノマーのみから構成され、前記第1のコモノマーはクロロトリフルオロエチレンであり、前記第2のコモノマーは、イタコン酸、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、及び無水マレイン酸からなる群から選択され、

前記第1及び第2のコモノマーがランダム共重合している、前記被覆基材包装フィルム。

【請求項3】

被覆基材包装フィルムを形成する方法であって：

ポリ塩化ビニル（PVC）又はポリエチレンテレフタレート（PET）を含む基材の少なくとも1つの表面をコポリマーと接触させる工程であって、前記コポリマーは第1のコモノマー及び第2のコモノマーのみから構成され、前記第1のコモノマーはクロロトリフルオロエチレンであり、前記第2のコモノマーは、イタコン酸、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、及び無水マレイン酸からなる群から選択される、前記工程；
を含み、

前記第1及び第2のコモノマーがランダム共重合している、前記方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本出願は、2013年2月18日出願の米国仮出願61/765,964（その内容はそれらの全部を参照として本明細書中に包含する）に対する優先権の利益を主張する。

【0002】

[0002]本発明は、共重合したフルオロモノマー及び官能性炭化水素モノマーを含むフルオロポリマー、及びかかるフルオロポリマーから製造される物品に関する。より詳しくは、本発明は、共重合したクロロトリフルオロエチレン（CTFE）及び官能性炭化水素モノマーを含むフルオロポリマー、及びかかるフルオロポリマーから製造されるバリア包装用途のためのフィルムに関する。

【背景技術】

【0003】

[0003]フルオロポリマーは、他の有機ポリマーでは観察されないユニークな特性を示す。フルオロポリマーは、高い熱安定性、化学的不活性、低い燃焼性、低い摩擦係数、低い表面エネルギー、低い誘電定数、耐候性、及びガスバリア特性を有する。これらのフルオロポリマーの特性によって、航空宇宙、自動車、建設、医療、医薬、及び半導体産業におけるこれらの使用が可能である。しかしながら、フルオロポリマーは種々の欠点を有する。ホモポリマーとしては、フルオロポリマーはしばしば高結晶質であり、このために通常の有機溶媒中における劣った溶解性が引き起こされ、フルオロポリマーに比較的高い融点を与えられる。更に、フルオロポリマーは殆どの表面に強くは接着せず、それらの非粘着性で知られている。したがって、フルオロポリマーの加工は、種々の基材にポリマーを施すために通常用いられる通常の有機溶媒中における溶解性の欠如、それらを施す基材に対して有害である可能性がある適用温度をもたらず高い融点、並びに通常の基材に対する接着性の欠如のために困難である。

【0004】

[0004]フルオロモノマー及び官能性炭化水素モノマーから誘導されるいくつかのフルオロポリマーが当該技術において公知であり、フッ素含有ポリマーの特性及び官能性炭化水素モノマーの特性の両方が組み合わせられることが見出されている。かかる材料は、バリア材料、化学センサー、並びにイオン交換及び気体分離膜として用いることができる。官能基を有するフルオロポリマーを合成するための3つの主要な方法：（a）官能化フルオロモノマーの単独重合；（b）フルオロオレフィンと官能性モノマーの共重合；及び（c）官能性モノマーを用いるグラフト及びブロック共重合による通常のフルオロポリマーの変性；が存在する。通常のフルオロポリマーの化学変性もまた可能である。しかしながら、これらの限定された溶解性及び化学的不活性のために、フルオロポリマーに影響を与える可能性がある試薬は非常に限定された範囲であり、この方法では非常に限定された数の官能基しかフルオロポリマーに導入することができない。更に、官能化フルオロモノマーの単独重合は、合成の困難性及び官能性フルオロモノマーの高いコストのために非常に限られている。

【0005】

[0005]例として、米国特許2,392,378においてはCTFEとエチレンの共重合が開示されている。Tabataら（J. Macromol. Sci. Part A, 1970, 4, 801）においては、

10

20

30

40

50

CTFEとエチレン、プロピレン、及びイソブチレンのラジカル共重合の反応速度論が研究されている。米国特許5,258,447においては、CTFE及び2-ヒドロキシエチルアリルエーテルと、第3のモノマーとして不飽和カルボン酸エステルの共重合が特許請求されている。JP-02203356Aにおいては、静電複写画像を顕出させるために用いるCTFE及び塩化ビニリデン(VDC)コポリマー被覆が報告されている。JP-52121063A及び米国特許2,944,997においてはそれぞれ、離型剤及び融剤としてのCTFE-VDCのコポリマーが報告されている。米国特許3,053,818においては、CTFE、フッ化ビニリデン、及び他のフルオロオレフィンを含むターポリマーが開示されている。

【0006】

[0006]上述したように、フルオロポリマーは医薬産業、特に医薬包装用途における用途がしばしば見出されている。薬品のための包装材料を選択することは、販売開始を成功させるために重要である。包装の成分は製品の純度をその貯蔵寿命の間保護することを助けるための機能要件を満足していなければならない。包装の成分が薬品と適合性でないと包装された薬品が損傷を受ける可能性がある。多くの活性医薬成分(API)及び薬品配合物における賦形剤がそれらの周囲環境に感受性であることを考えると、種々のレベルの湿分及び酸素バリア特性を有する包装材料に対する必要性が増大している。

【0007】

[0007]現在は、約0.3~約0.8グラム/ミル/m²・日の水蒸気透過速度を有する材料に焦点を当てた「中間バリア」セグメントが、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)被覆ポリ塩化ビニル(PVC)包装フィルムによって提供されている。PVDCフィルムは中間バリアを必要とする薬品包装における重要な要件の殆どを満足するが、これらは脆性であり、光に曝露すると黄色になり、加工中に器具を腐食させるガスを放出する。

【0008】

[0008]また、中間バリア医薬及び医療包装においてポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)フィルムも用いられている。これは光学的に透明であり、化学的に不活性であり、不燃性であり、可塑剤及び安定剤を含まない。その優れた湿分バリア特性によって、第4地帯から熱帯までの地域を含む全ての気象及び環境の地域に医薬を世界的規模で流通させることが可能である。更に、PCTFEフィルムは広範囲の基材と共に良好に積層され、通常のプリストア包装装置を用いて良好に熱成形される。今日までは、種々の湿分バリアレベルを有する包装材料に関する需要は、主として異なる厚さのPCTFEフィルムによって満足されていた。例えば、PCTFEフィルムは15ミクロン~150ミクロンの範囲で入手できる。これらの種々の厚さの材料はバリアの要件を満足することができるが、これらはコスト効率が悪くなく、これらの使用は特殊包装用途に限られている。また、より薄いフィルムは押出すのが困難である。高コストのポリマーから製造される包装材料のコストを減少させる1つの通常の方法は、ポリマーフィルムが他のより低コストのポリマーフィルムと積層されている多層構造体を形成することである。しかしながら、上述したように、フルオロポリマーは殆どの他のポリマーに強く接着しない。層の間の劣った結合強度は多層フィルムの層間剥離を引き起こす可能性があるため、この特性は不利である。結果として、殆どの他のポリマーフィルムをフルオロポリマーフィルムに接着させるためには、充填構造のコストを増加させる特殊な中間接着剤層が一般的に必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許2,392,378

【特許文献2】米国特許5,258,447

【特許文献3】JP-02203356A

【特許文献4】JP-52121063A

【特許文献5】米国特許2,944,997

【特許文献6】米国特許3,053,818

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Tabataら, J. Macromol. Sci. Part A, 1970, 4, 801

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

[0009]而して、透明且つ安定で、良好な湿分バリア特性を示し、既存の加工装置を用いて容易に熱成形され、他のポリマーに接着させることができる保護バリアフィルムに関する必要性が当該技術において未だ存在する。更に、現在及び将来の性能要求を満足する湿分バリア特性を有するコスト効率のよい包装フィルムに関する必要性が当該技術において未だ存在する。更には、本発明の主題の他の望ましい特徴及び特性は、添付の図面及びこの本発明の主題の背景と併せて、以下の本発明の主題の詳細な説明及び添付の特許請求の範囲から明らかになるであろう。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

[0010]1つの代表的な態様においては、クロロフルオロオレフィンを含む第1のコモノマー、並びに、イタコン酸、2,3-ジヒドロピラン、D-グルカール、グリセリンカーボネートビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、無水マレイン酸、塩化ビニリデン、及びこれらの混合物からなる群から選択される第2のコモノマーを含むコポリマーフィルムが開示される。

20

【0013】

[0011]他の代表的な態様においては、ポリ塩化ビニル(PVC)又はポリエチレンテレフタレート(PET)又はポリエチレンナフタレート(PEN)又はポリイミド(PI)を含む基材；及び基材の少なくとも1つの表面上に被覆されているコポリマーを含む被覆基材包装フィルムが開示される。コポリマーは少なくとも第1及び第2のコモノマーを含む。第1のコモノマーはクロロフルオロオレフィンであり、第2のコモノマーは、イタコン酸、2,3-ジヒドロピラン、D-グルカール、グリセリンカーボネートビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、無水マレイン酸、塩化ビニリデン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。

30

【0014】

[0012]更に他の代表的な態様においては、物品、及び物品の周りに配置されている包装フィルムを含む包装物品が開示される。包装フィルムは少なくとも第1及び第2のコモノマーを含む。第1のコモノマーはクロロフルオロオレフィンであり、第2のコモノマーは、イタコン酸、2,3-ジヒドロピラン、D-グルカール、グリセリンカーボネートビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、無水マレイン酸、塩化ビニリデン、及びこれらの混合物からなる群から選択される。物品は医薬製品であってよい。

【0015】

[0013]この概要は、下記において詳細な説明で更に記載する簡易化した形態の概念の選択を紹介するために与えるものである。この概要は、特許請求する主題の重要な特徴又は必須の特徴を特定することは意図しておらず、特許請求する主題の範囲を定める際の補助として用いることも意図しない。

40

【0016】

[0014]以下において図面と併せて本発明を記載する。図面において、同様の数字は同様の構成要素を示す。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】[0015]図1は、本発明によるポリ(CTFE-co-VDC)コポリマーの¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図2】[0016]図2は、本発明によるポリ(CTFE-co-VDC)コポリマーの¹H-NMRスペクトルである。

50

【図3】[0017]図3は、本発明によるポリ(CTFE-co-VDC)コポリマーの¹³C-NMRスペクトルである。

【図4】[0018]図4は、本発明によるポリ(CTFE-co-IA)コポリマーの¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図5】[0019]図5は、本発明によるポリ(CTFE-co-IA)コポリマーの¹H-NMRスペクトルである。

【図6】[0020]図6は、本発明によるポリ(CTFE-co-MA)コポリマーの¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図7】[0021]図7は、本発明によるポリ(CTFE-co-MA)コポリマーの¹H-NMRスペクトルである。

【図8】[0022]図8は、本発明によるポリ(CTFE-co-DHP)コポリマーの¹⁹F-NMRスペクトルである。

【図9】[0023]図9は、本発明によるポリ(CTFE-co-DG)コポリマーの¹⁹F-NMRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

[0024]以下の詳細な記載は単に例示のものであり、発明又は発明の用途及び使用を限定することは意図しない。本明細書において用いる「代表的」という語は、「例、事例、又は例示として働く」ことを意味する。而して、本明細書において「代表的」として記載されるいかなる態様も、他の態様よりも好ましいか又は有利であるとは必ずしも解釈されない。本明細書に記載する態様は全て、当業者が発明を実施又は使用することを可能にするために与えられる代表的な態様であり、特許請求の範囲によって規定される発明の範囲を限定するために与えられるものではない。更に、上記の技術分野、背景、概要、又は下記の詳細な説明において示されるいかなる明示又は暗示されている理論によって縛られる意図はない。

【0019】

[0025]本発明は、フルオロオレフィンと低コストの官能性炭化水素モノマーと共重合することによって製造される新規なコスト効率のよいコポリマーフィルムを提供する。本発明の幾つかの態様は、フルオロポリマーの他の利益に影響を与えることなく競合材料の性能及びコストに匹敵するように、官能性炭化水素モノマーによるフルオロオレフィンの希釈を最適化する。官能性モノマーの性質及び量に応じて、これらのコポリマーはより低い融点を有し、しばしば通常の有機溶媒中に溶解する。開示されているフルオロポリマーは、医薬及び医療包装用のバリアフィルム、化学処理装置用のライニング、気体分離膜、電線絶縁、ケーブル外被、ホース、配管、シール、ガasket、及びオリング、テキスタイル加工用の分散液など(しかしながらこれらに限定されない)の広範囲の用途において用いるのに好適である。

【0020】

[0026]本発明によるフルオロポリマーは、フルオロモノマーと官能性炭化水素モノマーの共重合によって製造される。特に、本明細書に記載する共重合プロセスは遊離基重合反応によって行う。遊離基重合反応は、溶媒を用いないでバルクで、或いは、それぞれ溶媒を用いて、溶液中、エマルジョン(ミニ又はマイクロエマルジョンを含む)或いは懸濁液(ミニ又はマイクロ懸濁液を含む)のような水性プロセスで行うことができる。好ましくは、このプロセスは溶媒を用いてエマルジョン又は懸濁液中で行う。好ましいプロセスにおいては、反応容器にまず、遊離基開始剤、官能性モノマー、及び溶媒混合物を充填し、その後フルオロモノマーを加える。

【0021】

[0027]本明細書において用いる「フルオロモノマー」という用語は、重合を受けるアルケンの二重結合の一部である炭素原子に結合している少なくとも1つのフッ素原子、フルオロアルキル基、又はフルオロアルコキシ基を含む重合可能なアルケンを意味する。フルオロポリマーという用語は、フルオロモノマーの重合によって誘導されるポリマーを意味

10

20

30

40

50

する。本発明の共重合プロセスにおいて用いることができるフルオロモノマーの例としては、例えば、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、フッ化ビニリデン（VDF）、テトラフルオロエチレン（TFE）、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、ヘキサフルオロイソブチレン、ペルフルオロブチルエチレン（PFBE）、ペンタフルオロプロペン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 1 - プロペン、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、フッ素化ビニルエーテル（例えばペルフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）又はペルフルオロプロピルビニルエーテル（PPVE））、フッ素化アリルエーテル、フッ素化ジオキソール、及びこれらの組み合わせが挙げられる。特定の態様においては、フルオロモノマーはCTFEである。

10

【0022】

[0028]本明細書において用いる「官能性炭化水素モノマー」という用語は、重合を受けるアルケンの二重結合の一部である炭素原子に結合している1以上の官能基を含むタイプの分子を意味する。官能性炭化水素モノマーの例としては、塩化ビニリデン（VDC）、無水マレイン酸（MA）、イタコン酸（IA）、シトラコン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、ジヒドロピラン（DHP）、酢酸ビニル（VA）、プロピオン酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、D - グルカール、グリセロールカーボネートビニルエーテル（GCE）、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート（HPAc）、及びこれらの誘導体、並びに $CFH = CHCO_2R$ 、 $CFH = CFCO_2R$ 、 $CF_2 = CHCO_2R$ 、 $F_2C = CFCO_2R$ のようなポリフルオロアクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。特定の態様は、官能性炭化水素モノマーとして、VDC、MA、IA、D - グルカール、グリセロールカーボネートビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、及びDHPの1つを用いることができる。

20

【0023】

[0029]本発明のフルオロポリマーは、(a)フルオロモノマーの重合単位、及び(b)官能性炭化水素モノマーの重合単位を含む。幾つかの態様においては、成分(a)は約1モル%～約99.9モル%の範囲であってよく、成分(b)は約0.1モル%～約99モル%の範囲であってよい。特定の態様においては、成分(a)は約30モル%～約99モル%であり、成分(b)は約1モル%～約70モル%である。更なる特定の態様においては、成分(a)は約50モル%～約99モル%であり、成分(b)は約1モル%～約50モル%である。

30

【0024】

[0030]「開始剤」という用語、並びに「ラジカル開始剤」及び「遊離基開始剤」という表現は、自発的に誘導されるか又は熱若しくは光への曝露によって遊離基の源を与えることができる化学物質を指す。好適な開始剤の例としては、ペルオキシド、ペルエステル、ペルオキシピバレート、ペルオキシジカーボネート、及びアゾ化合物が挙げられる。「開始剤」にはまた、遊離基の源を与えるのに有用な酸化還元系も含まれる。「ラジカル」という用語、及び「遊離基」という表現は、少なくとも1つの不対電子を含む化学種を指す。ラジカル開始剤は、共重合反応を開始して所望の反応速度で維持するのに十分な量で反応混合物に加える。添加の順番は、所望のプロセス及びラテックスエマルジョンの特性にしたがって変化させることができる。

40

【0025】

[0031]ラジカル開始剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、又は過硫酸アンモニウムのような過硫酸塩を挙げることができる。（反応混合物に加えるモノマーの全重量を基準とする）反応混合物に加える過硫酸塩の量は、例えば約0.002～約1.0重量%であってよい。或いは、ラジカル開始剤としては、アルキル、ジアルキル、又はジアシルペルオキシド、ペルオキシジカーボネート、及びペルオキシエステル、又はこれらの混合物のような有機ペルオキシドを挙げることができる。代表的なジアルキルペルオキシドは、ジ - t e r t - ブチルペルオキシド（DTBP）、ジベンゾイルペルオキシド、

50

又は2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサシアンであり、これらは全モノマーを基準として約0.01~約5重量%の量で反応混合物に加えることができ、及び全モノマーを基準として約0.05~約2.5重量%の量で加える。代表的なペルオキシジカーボネート開始剤は、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネート、ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、及びジイソプロピルペルオキシジカーボネートであり、これらは全モノマーを基準として約0.5~約2.5重量%の量で反応混合物に加えることができる。ペルオキシエステル開始剤としては、tert-アミルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシピバレート(TBPPi)、及びコハク酸ペルオキシドが挙げられる。更に別の形態としては、ラジカル開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリドの
 10
 ようなアゾ開始剤を挙げることができる。更に別の形態としては、ラジカル開始剤として酸化還元系を挙げることができる。「酸化還元系」という用語は、酸化剤、還元剤、及び場合によっては電子移動媒体として促進剤を含む系を指す。酸化剤としては、例えば過硫酸塩；過酸化水素のようなペルオキシド；tert-ブチルヒドロペルオキシド及びクメンヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；並びに例えば硫酸第二鉄のような酸化性金属塩；が挙げられる。還元剤としては、例えばナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、亜硫酸ナトリウム及びカリウム、アスコルビン酸、重亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩、及び還元金属塩が挙げられる。促進剤は、異なる酸化状態において酸化剤及び還元剤の両方と反応して、それによって反応全体を促進させることができる酸化還元系の成分である。促進剤としては、例えば硫酸第一鉄のような遷移金属塩が挙げられる。酸化還元
 20
 系において、酸化剤及び還元剤は、全モノマーを基準として約0.01~約0.5重量%の量で用いることができる。随意的な促進剤は、全モノマーを基準として約0.005~約0.025重量%の量で用いることができる。

【0026】

[0032]好ましい酸化還元開始剤は、ジエチル、ビス(tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ-イソプロピルペルオキシジカーボネートのようなジアルキルペルオキシジカーボネート、t-ブチルペルオキシピバレート、及びt-アミルペルオキシピバレートのようなアルキルペルオキシピバレートを含むものである。ジアルキルペルオキシド、特にt-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジアルキルペルオキシジカーボネート、特にジエチル及びジイソプロピルペルオキシジカーボネート
 30
 、並びにt-アルキルペルオキシピバレート、特にt-ブチル及びt-アミルペルオキシピバレートがより好ましい。最も好ましい試薬は、遊離基開始剤の2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサシアン(TRIGONOX(登録商標)101)、及びtert-ブチルペルオキシピバレートである。

【0027】

[0033]遊離基開始共重合反応において有用な溶媒としては、反応物質及び開始剤を溶解することができる任意の溶媒が挙げられる。好適な溶媒としては、非排他的に、式： $R-COOR'$ （式中、R及びR'は、独立して、 C_1 ~ C_5 アルキル基、又はエステルOR''（式中、R''は1~5個の炭素原子を含むアルキルである）であり、Rは水素であってもよい）のエステルのような通常の有機溶媒が挙げられる。これらの有機溶媒の中で、R =
 40
 H又は CH_3 であり、R' = CH_3 、 C_2H_5 、i- C_3H_7 、又はt- C_4H_9 、並びに非環式カーボネートが好ましい。フッ素化溶媒もまた有用であり、これらとしては、非排他的に、 $ClCF_2CFCl_2$ (TCTFE、CFC-113として知られる)、 C_6F_{14} 、n- C_4F_{10} 、及び1,1,1,3,3-ペンタフルオロブタンが挙げられる。特に好ましいフッ素化溶媒としては、単独か、又は共溶媒として1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエタン(TCTFE)と組み合わせたペルフルオロ-2-n-ブチル-テトラヒドロフランが挙げられる。他の有用な溶媒としては、非排他的に、1,2-ジクロロエタン、イソプロパノール、tert-ブタノール、アセトニトリル、及びブチロニトリルのような通常の溶媒が挙げられる。好ましい溶媒は、酢酸メチル、アセトニトリル、ペルフルオロ-n-ヘキサシアン、ペルフルオロ-2-n-ブチルテトラヒドロフラン、1
 50

、1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン、及び1, 1 - ジクロロ - 2, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロパンと1, 3 - ジクロロ - 1, 1, 2, 2, 3 - ペンタフルオロプロパンの混合物である。反応において用いる溶媒の量は当業者によって定めることができる。好ましくは、溶媒は、反応物質、試薬、及び溶媒の合計重量を基準として約30重量% ~ 約60重量%の量で用いる。

【0028】

[0034]フッ素化モノマー及び官能性炭化水素モノマーの溶解度を増加させるために、溶媒と組み合わせて共溶媒を用いることもできる。有用な共溶媒としては、非排他的に、アセトニトリル、ブチロニトリル、アセトン、アルキルケトン、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、及び水が挙げられる。例えば、乳化又は懸濁共重合プロセスにおいては、反応媒体として水、通常は脱イオンして窒素パーージした水を一般的に用いる。この点に関し、上記に示す溶媒を共溶媒としての水の中に存在させることができる。共溶媒が存在する場合には、溶媒は、好ましくは溶媒及び共溶媒の合計の約30重量% ~ 約70重量%を構成する。しかしながら、フッ素化モノマーは水中において部分的にしか可溶でなく、したがって共溶媒として水を存在させる場合には、例えば乳化剤として界面活性剤が通常は必要であることを留意すべきである。この点に関し、有用な界面活性剤としては、アニオン、カチオン、及び非イオン界面活性剤が挙げられる。存在する場合には、界面活性剤は、好ましくは溶媒系の重量、即ち溶媒単独又は溶媒と共溶媒の組み合わせの重量の約0重量%より多く約10重量%まで、より好ましくは約0重量% ~ 約5重量%、最も好ましくは溶媒系の約1重量% ~ 約3重量%を構成する。好ましい界面活性剤は、アニオン界面活性剤、特にペルフッ素化アニオン界面活性剤である。好適なペルフッ素化アニオン界面活性剤の例としては、アンモニウムペルフフルオロオクタノエート、ペルフッ素化アルキル/アリールアンモニウム(金属)カルボキシレート、及びペルフッ素化アルキル/アリールリチウム(金属)スルホネート(ここで、アルキル基は約1 ~ 約20個の炭素原子を有する)、並びにポリ(エチレンオキシド)ベースの両親媒性コポリマーが挙げられる。好適な界面活性剤としてはまた、フッ素化されたイオン又は非イオン界面活性剤、炭化水素ベースの界面活性剤、例えばアルキルベンゼンスルホネート、或いは上記の任意のもの混合物も挙げられる。

【0029】

[0035]界面活性剤はまた、ポリマーエマルジョンに更なる安定性を与えるためにモノマーと組み合わせて用いることもできる。代表的な界面活性剤は、非フッ素化炭化水素界面活性剤、シロキサ界面活性剤、又はこれらの組み合わせである。例えば、1種類又は複数のモノマーを、中でもドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDDBS)、オクチルスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、及びラウレス硫酸ナトリウムと組み合わせて用いることができる。

【0030】

[0036]場合によっては重合プロセスに連鎖移動剤を加えて、生成物の分子量を調節することができる。これらは、反応の開始時に一度に、或いは反応全体にわたって徐々に増加させてか若しくは連続的に重合反応に加えることができる。連鎖移動剤の添加の量及びモードは、用いる特定の連鎖移動剤の活性、及びポリマー生成物の所望の分子量によって定まる。重合反応に加える連鎖移動剤の量は、反応混合物に加えるモノマーの全重量を基準として約0.05 ~ 約5重量%、例えば約0.1 ~ 約2重量%である。アルコール、カーボネート、ケトン、エステル、及びエーテルのような酸素化合物を連鎖移動剤として働かせることができる。連鎖移動剤として有用な酸素化合物の例としては、イソプロピルアルコールが挙げられる。連鎖移動剤として働かせることができる化合物の他の種類としては、ハロカーボン及びヒドロハロカーボン、例えばクロロカーボンが挙げられる。エタン及びプロパンのようなアルカンを、連鎖移動剤として機能させることもできる。

【0031】

[0037]重合反応混合物には、場合によって、重合反応全体にわたって制御されたpHを維持するために緩衝剤を含ませることができる。pHは、生成物における望ましくない色

10

20

30

40

50

の顕出を最小にするためには約4～約8の範囲内に制御する。緩衝剤としては、約4～約10、例えば約4.5～約9.5の範囲の少なくとも1つのpKa値を有する、有機若しくは無機酸又はそれらのアルカリ金属塩、又は塩基、或いはかかる有機若しくは無機酸の塩を挙げることができる。緩衝剤としては、例えばホスフェートバッファー及びアセテートバッファーが挙げられる。「ホスフェートバッファー」とは、リン酸の塩又は複数の塩の混合物である。「アセテートバッファー」とは酢酸の塩である。

【0032】

[0038]反応にパラフィンワックス又は炭化水素オイルを加えることは、反応器の部品へのポリマーの接着を最小にするか又は阻止するための防汚剤として働く。任意の長鎖飽和炭化水素ワックス又はオイルが、この機能を果たすことができる。反応器に加えるオイル又はワックスの量は、反応器の部品上のポリマー接着物の形成を最小にするように働く量である。この量は、反応器の内表面積に概して比例し、反応器内表面積1cm²あたり約0.5～約50mgで変化させることができる。

10

【0033】

[0039]共重合のために用いる温度は、選択される開始剤系によって変化させることができる。共重合温度は、一態様においては、約30～約130、例えば約60～約100である。共重合のために用いる圧力は、反応装置の能力、選択される開始剤系、及びモノマーの選択に応じて約200kPa～約2,000kPaで変化させることができる。例えば、重合圧力は約2,000kPa～約10,000kPaである。

【0034】

[0040]重合は攪拌又は他のかき混ぜ下で行う。攪拌/かき混ぜは一定であってよく、或いは重合の経過中にプロセス条件を最適にするために変化させることができる。一態様においては、反応を制御するために複数の攪拌速度及び複数の温度の両方を用いる。本明細書に記載する組成物を製造するために用いる反応容器は、加圧及び攪拌することができるものである。密閉して必要な反応圧力(例えば3.36MPa(500psig)より高い圧力)に加圧することができる通常の商業的なオートクレーブが好適である。水平方向傾斜型オートクレーブ、及び垂直方向傾斜型オートクレーブの両方を用いることができる。

20

【0035】

[0041]本発明の一態様によれば、スターラー及び熱制御装置を備えた加圧重合反応器に、水及び/又は他の溶媒、例えば脱イオン水、1種類以上の官能性炭化水素モノマー、及び少なくとも1種類のフルオロモノマーを充填する。混合物には、場合によって、界面活性剤、緩衝剤、防汚剤、又はコポリマー生成物の分子量調節のための連鎖移動剤の1以上を含ませることができる。

30

【0036】

[0042]官能性炭化水素モノマーを導入する前に、共重合反応のための酸素を含まない雰囲気を得るために、空気を反応器から除去する。重合成分を加える順番は変化させることができるが、フルオロモノマー(例えばCTFE)の共重合の開始前にモノマーの少なくとも一部を水性反応媒体中に存在させることが一般に規定される。反応中に追加量のモノマーを反応器に供給することができる。一態様においては、水、開始剤、モノマー、及び場合によっては界面活性剤、防汚剤、連鎖移動剤、及び/又は緩衝剤を反応器に充填し、反応器を所望の反応温度に加熱する。次に、フルオロモノマーを、実質的に一定の圧力を与える速度で反応中に供給する。或いは、フルオロモノマー、モノマー、及び開始剤を、随意的な成分の1以上と一緒に反応器に供給することができる。当該技術において公知のように、共重合プロセスに関する他のバリエーションが意図される。所望重量のモノマーが反応器に供給された時点で、モノマーの供給を停止する。場合によっては追加のラジカル開始剤を加えて、反応を好適な時間で完了させる。反応圧力は、反応器内のモノマーが消費されるにつれて低下する。

40

【0037】

[0043]重合は、適当な混合を確保するために攪拌下で行う。粒子の早期凝集を阻止する

50

ために、重合中の攪拌速度を調節することが望ましい可能性がある。攪拌速度及び反応時間は通常は所望のクロロフルオロポリマー生成物の量によって定まるが、当業者であれば特許請求されている結果を与えるために過度の実験を行うことなく反応の条件を容易に最適にすることができる。攪拌速度は、攪拌器の形状及び容器の寸法に応じて約5～約800rpm、例えば約25～約700rpmの範囲である。反応時間は、約1～約30時間、例えば約10～約20時間の範囲である。

【0038】

[0044]重合反応が完了したら、反応器を周囲温度にし、残留している未反応のコモノマーを排気して大気圧にする。次に、フルオロポリマーを含む水性反応媒体を反応器から回収する。回収される材料は、反応成分、即ち水、コモノマー、開始剤（及び/又は開始剤の分解生成物）、並びにフルオロポリマーの固体の安定な混合物を含む。フルオロポリマーを含む生成物混合物を濾過し、脱イオン水で洗浄し、一定重量になるまで乾燥して固体のフルオロポリマーを与える。或いは、フルオロポリマーを含む生成物混合物を濾過して溶媒を除去し、得られる粗生成物を有機溶媒中に可溶化し、次に異なる溶媒を用いて沈殿させる。沈殿する生成物を一定重量になるまで乾燥して、固体のフルオロポリマーを与える。得られるコポリマーは、クロロフルオロオレフィンコモノマー及び官能性コモノマーのランダム配列を含む。

【0039】

[0045]特定の態様においては、上記に記載の共重合反応において用いるフルオロモノマーはCTFEである。種々の態様においては、上記に記載の共重合反応において用いる官能性炭化水素モノマーは、択一的に、イタコン酸、2,3-ジヒドロピラン、D-グルカール、グリセロールカーボネートビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、無水マレイン酸、又は塩化ビニリデンである。また、かかる官能性コモノマーの混合物も、CTFEのようなクロロフルオロオレフィンと共重合させるように意図される。特定の態様においては、コポリマーとしては、CTFEとイタコン酸のコポリマー（ポリ（CTFE-co-IA）コポリマー）、CTFEと2,3-ジヒドロピランのコポリマー（ポリ（CTFE-co-DHP）コポリマー）、CTFEとD-グルカールのコポリマー（ポリ（CTFE-co-DG）コポリマー）、CTFEとグリセロールカーボネートビニルエーテルのコポリマー（ポリ（CTFE-co-GCVE））、CTFEのコポリマー、CTFEと無水マレイン酸のコポリマー（ポリ（CTFE-co-MA）コポリマー）、CTFEと2-ヒドロキシプロピルアクリレートのコポリマー（ポリ（CTFE-co-HPAc）コポリマー）、及びCTFEと塩化ビニリデンのコポリマー（ポリ（CTFE-co-VDC）コポリマー）が挙げられる。

【0040】

[0046]本発明のフルオロポリマーを製造するために用いる全ての材料は商業的に入手できる。例えば、CTFEはMorristown, NJのHoneywell International Inc.から入手できる。官能性コモノマーのIA、DHP、DG、MA、GCVE、HPAc、及びVDCは全て、St. Louis, MOのSigma-Aldrich Co. L.L.C.から商業的に得ることができる。

【0041】

[0047]上述したように、本明細書に記載するフルオロポリマーは広範囲の用途において用いるのに好適である。医薬包装の特定の例を用いると、記載されているフルオロポリマーを、押出フィルム（溶融押出による）として製造することができ、或いは溶媒中に分散、懸濁、若しくは溶解した状態で製造することができ、得られる分散液、懸濁液、又は溶液を、ロール塗布又はスプレー塗布、キャスト、浸漬、又はドクターブレード塗布によって基材上に被覆することができる。次に溶媒を蒸発させて堆積したフルオロポリマーの均一な層を形成し、次にフルオロポリマーの融点よりも高く分解点よりも低い温度で加熱及び溶融させて均一に被覆されたフィルムを形成する。好適な基材としては、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）、ポリプロピレンナフタレート（PPN）、ポリイミド（PI）、又は当該技術において公知の任意の好適な合成ポリマーが挙

10

20

30

40

50

げられる。

【 0 0 4 2 】

[0048] 溶融押出の例においては、しばしばナードル（小さいビーズ、当該産業においてしばしば呼ばれる樹脂）の形態で供給されるコポリマー熱可塑性原材料を、頂部に取り付けられているホッパーから押出機のパレル中に重力で供給する。材料は供給口（パレルの後部付近の開口）を通して導入されて、スクリュウと接触する。回転するスクリュウ（通常は120rpm以下で回転している）によって、プラスチックビーズが、溶融ポリマーの所望の溶融温度に加熱されているパレル中に押し出される。殆どのプロセスにおいて、3つ以上の独立したPID制御ヒーター区域によって、パレルの温度を後部（ここでプラスチックを導入する）から前部へ徐々に上昇させるパレルに関する加熱プロファイルが設定される。これによって、パレルを通して押し出されるにつれてビーズを徐々に溶融させて、ポリマーの分解を引き起こす可能性がある過熱の危険性を低下させることができる。パレルの前部において、溶融したプラスチックがスクリュウから離れ、スクリーンパックを通して移動して、溶融体内の混入物質が除去される。スクリーンを通過した後、溶融したポリマーはダイに導入される。ダイは、最終生成物にその輪郭を与えるものであり、溶融したプラスチックが円筒形の輪郭から生成物の輪郭形状に均一に流れるように設計しなければならない。それが連続的な輪郭である限りにおいて、殆ど全ての想像しうる形状を生成させることができる。その後、生成物を冷却する（これは、水浴を通して押出物を引き取ることによって行うことができる）。記載した押出プロセスと同時及び隣接して二次押出プロセスを行い、それらのそれぞれのダイを通過した後に両方の押出物を結合させて共押出生成物を形成することができる。生成物を冷却したら、それは巻き取るか、又はその後の使用のために所定長さに切断することができる。例えば約15ミクロン～約150ミクロンの厚さで溶融体押出物を与えることができる。

【 0 0 4 3 】

[0049] 被覆基材の例においては、予め形成されているフィルムを形成する必要なしに、通常の被覆手段によって、本発明によるフルオロポリマー組成物を液体として好適なポリマー基材に直接施すことができる。かかる被覆を製造するための技術としては、キャスト、浸漬、噴霧、及び塗装の通常の方法が挙げられる。フルオロポリマー被覆が分散液形態のフルオロポリマーを含む場合には、これは、通常は、噴霧、ロール、ナイフ、カーテン、グラビア塗工機のような通常的手段、又はしま若しくは他の欠陥のない均一な被覆の塗布を可能にする任意の他の方法を用いて分散液を基材上にキャストすることによって施す。噴霧及びローラー塗布が最も簡便な塗布方法である。キャスト分散液の乾燥被覆厚さは、好ましくは、約12ミクロン～約250ミクロン、好ましくは約30ミクロン～約130ミクロンの間である。塗布の後、湿潤状態の溶液又は分散液を乾燥して溶媒を除去し、必要な場合には熱融合させて基材上にフルオロポリマー被覆を形成する。フルオロポリマーが溶液形態である幾つかの組成物を用いる場合には、配合物を基材上に被覆して、周囲温度で空気乾燥させることができる。融合フィルムを製造するために必須ではないが、被覆をより迅速に乾燥させるためには加熱することが一般に望ましい。乾燥温度は、好ましくは、約25（周囲条件）～約200（オープン温度 - フィルム温度はより低くなる）の範囲である。また、用いる温度は、接着剤ポリマー中の官能基とポリマー基材の官能基との相互作用を促進して、基材に対するフルオロポリマー被覆の確実な結合を与えるのに十分なものでなければならない。この温度は用いる接着剤ポリマー及び基材の官能基によって広く変化し、室温から、下記において議論する分散液形態のフルオロポリマーを融合させるために必要なものよりも高いオープン温度までの範囲であってよい。組成物中のフルオロポリマーが分散液形態である場合には、溶媒を除去し、フルオロポリマー粒子が融合して連続フィルムになるのに十分に高い温度にフルオロポリマーを加熱する。好ましくは、被覆中のフルオロポリマーを約150～約250の温度に加熱する。用いる溶媒は好ましくは融合を助け、即ち、溶媒が存在しない場合には必要であろうものよりも低い温度を融合のために用いることを可能にする。而して、ポリマーを融合させるために用いる条件は、用いるフルオロポリマー、キャスト分散液及び基材フィルムの厚さ、並びに

10

20

30

40

50

他の運転条件によって変化する。特定の態様においては、フルオロポリマー被覆組成物を基材フィルムに施す。好ましくは、基材フィルムは、適合性の接着剤ポリマーと相互作用して結合を促進させる官能基を与えるプライマー層を含む。好ましくは、基材フィルムは、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリ塩化ビニル、又はポリエチレンテレフタレート/ポリ塩化ビニルの共押出物である。他の態様においては、フルオロポリマー被覆は基材フィルムの両方の表面に施す。これは、ポリマー基材の両方の側の上に同時に行うことができ、或いは被覆した基材を乾燥し、回転させて未被覆の側にし、同じ被覆ヘッドに再導入してフィルムの反対側に被覆を施して、フィルムの両方の側の上に被覆を行うことができる。

【実施例】

10

【0044】

[0050]ここで、以下の非限定的な実施例によって本発明を示す。特許請求の範囲において規定される本発明の範囲から逸脱することなく、種々の変更及び修正を以下の実施例及びプロセスに加えることができることを留意すべきである。したがって、以下の実施例は例示のみのものとして解釈すべきであり、いかなるようにも限定するものではないことを留意すべきである。

【0045】

ポリ(CTFE-co-VDC)コポリマー - 実施例1:

[0051]本発明にしたがってポリ(CTFE-co-VDC)コポリマーを製造した。コポリマーは、マンメーター、破裂板、並びに入口及び出口バルブを備えた600mLのハステロイParrオートクレーブ内で製造した。漏出を阻止するために、20barの窒素圧力を用いてオートクレーブをパージした。次に、20mmHgの真空を15分間運転した。開始剤のTBPPi(2.13g、9.20ミリモル、2モル%)、モノマーのVDC(3.10g、32ミリモル、供給流中6モル%)、及び溶媒混合物(C₄H₅F₅:200mL、脱イオン水:200mL)を含む反応物質を、漏斗を通してオートクレーブ中に移した。液体窒素/アセトン混合物中で冷却した後、モノマーのCTFE(66g、567ミリモル、94モル%)を二重秤量(即ち、オートクレーブにCTFEを供給する前後の重量の差)によって導入した。反応器を74に徐々に加熱した(P_{max}=8bar)。10~20時間後に反応を停止し(P=2bar)、オートクレーブを室温に冷却した。未反応のCTFEをパージした後に、CTFEの転化率は90%であると求められた。反応混合物を濾過して溶媒を除去し、得られた粗生成物をクロロホルム中に可溶化し、次に冷メタノールから沈殿させた。ポリマーを高真空下60において一定の重量になるまで乾燥して、23.0グラムのポリ(CTFE-co-VDC)コポリマー(収率33%)を白色の粉末として生成させた。

20

30

【0046】

[0052]生成物を、¹⁹F(図1)、¹H(図2)、及び¹³C-NMR(図3)分光法によって分析した。コポリマー中のVDCのモルパーセントは、外部標準物質として2,5-ジクロロトリフルオロベンゼンを用いて23モル%であると求められた。溶融プレスしたプラークに関して37.8及び100%の相対湿度において水蒸気透過分析を行ったところ、0.38グラム/ミル/m²-日の水侵入速度が示された。更に、コポリマーの示差走査熱量測定(DSC)分析によって、12のガラス転移温度(T_g)値及び180の溶融温度(T_m)値が示された。

40

【0047】

ポリ(CTFE-co-VDC)コポリマー - 実施例2:

[0053]本発明にしたがってポリ(CTFE-co-VDC)コポリマーを製造した。コポリマーは、マンメーター、破裂板、並びに入口及び出口バルブを備えた600mLのハステロイParrオートクレーブ内で製造した。漏出を阻止するために、20barの窒素圧力を用いてオートクレーブをパージした。次に、20mmHgの真空を15分間運転した。開始剤のTBPPi(2.13g、9.2ミリモル、2モル%)、モノマーのVDC(5.80g、60ミリモル、供給流中10モル%)、及び溶媒混合物(C₄H₅F₅:

50

200 mL、脱イオン水：200 mL)を含む反応物質を、漏斗を通してオートクレーブ中に加えた。液体窒素/アセトン混合物中で冷却した後、モノマーのCTFE(62.9 g、540ミリモル、90モル%)を二重秤量(即ち、オートクレーブにCTFEを供給する前後の重量の差)によって導入した。反応器を74に徐々に加熱した($P_{max} = 5 \text{ bar}$)。20時間後に反応を停止し、オートクレーブを室温に冷却した。未反応のCTFEをパージした後に、CTFEの転化率は50%であると求められた。反応混合物を濾過して溶媒を除去し、得られた粗生成物をクロロホルム中に可溶化し、次に冷メタノールから沈殿させた。ポリマーを高真空下60において一定の重量になるまで乾燥して、18.5グラムのポリ(CTFE-co-VDC)コポリマー(収率27%)を白色の粉末として生成させた。

10

【0048】

[0054]生成物を、 ^1H 、 ^{13}C 、及び ^{19}F -NMR分光法によって分析した。コポリマー中のVDCのモルパーセントは38モル%であると求められた。

ポリ(CTFE-co-VDC)コポリマー - 実施例3:

[0055]本発明にしたがってポリ(CTFE-co-VDC)コポリマーを製造した。コポリマーは、マノメーター、破裂板、並びに入口及び出口バルブを備えた600 mLのハステロイParrオートクレーブ内で製造した。漏出を阻止するために、20 barの窒素圧力を用いてオートクレーブをパージした。次に、20 mmHgの真空を15分間運転した。開始剤のTBPPi(2.13 g、9.2ミリモル、2モル%)、コモノマーのVDC(1.20 g、12ミリモル、供給流中2モル%)、及び溶媒混合物($\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_5$: 100 mL、脱イオン水: 300 mL)を含む反応物質を、漏斗を通してオートクレーブ中に移した。液体窒素/アセトン混合物中で冷却した後、モノマーのCTFE(68.5 g、588ミリモル、98モル%)を二重秤量(即ち、オートクレーブにCTFEを供給する前後の重量の差)によって導入した。反応器を74に徐々に加熱した($P_{max} = 8 \text{ bar}$)。20時間後に反応を停止し、オートクレーブを室温に冷却した。未反応のCTFEをパージした後に、CTFEの転化率は78%であると求められた。反応混合物を濾過して溶媒を除去し、得られた粗生成物をクロロホルム中に可溶化し、次に冷メタノールから沈殿させた。ポリマーを高真空下60において一定の重量になるまで乾燥して、39.0グラムのポリ(CTFE-co-VDC)コポリマー(収率56%)を白色の粉末として生成させた。

20

30

【0049】

[0056]生成物を、 ^1H 、 ^{13}C 、及び ^{19}F -NMR分光法によって分析した。コポリマー中のVDCのモルパーセントは16モル%であると求められた。溶融プレスしたプラークに関して37.8及び100%の相対湿度において水蒸気透過分析を行ったところ、0.26グラム/ミル/日の水侵入速度が示された。

【0050】

ポリ(CTFE-co-VDC)コポリマー - 実施例4:

[0057]本発明にしたがってポリ(CTFE-co-VDC)コポリマーを製造した。コポリマーは、マノメーター、破裂板、並びに入口及び出口バルブを備えた600 mLのハステロイParrオートクレーブ内で製造し、漏出を阻止するために、30 barの窒素圧力を用いてパージした。次に、20 mmHgの真空を15分間運転した。次の反応物質: VDC(1.26 g、13.3ミリモル、3モル%)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10 mLの脱イオン水中2.1グラム)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (10 mLの脱イオン水中1.7グラム)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10 mLの脱イオン水中1.5グラム)、 H_2SO_4 (10 mLの脱イオン水中1.5グラム)、及び脱イオン水(460 mL)を、漏斗を通してオートクレーブ中に移した。オートクレーブを液体窒素中で冷却した後、CTFE(49 g、420ミリモル、97モル%)を二重秤量(即ち、オートクレーブにCTFEを供給する前後の重量の差)によって導入した。反応器を40に加熱した($P_{max} = 10 \text{ bar}$)。20時間後に反応を停止し($P = 0 \text{ bar}$)、次にオートクレーブを室温に冷却した。未反応のCTFE(5 g)をパージした後に生成物混合物を濾過し、得られた固体を

40

50

高真空下 80 において一定の重量になるまで 24 時間乾燥して、37.7 グラムの白色の粉末（収率 75%）を生成させた。

【0051】

[0058]このコポリマーに関する NMR スペクトルは、有機溶媒の殆どの中におけるポリマーの溶解性の欠如のために記録しなかった。コポリマーの示差走査熱量測定（DSC）分析によって、30 のガラス転移温度（ T_g ）値及び 220 の熔融温度（ T_m ）値が示された。元素分析によって、コポリマーは 44.74% の F、30.01% の Cl、及び 19.86% の C から構成され、F（%）/Cl（%）の比は 1.49 であることが示された。

【0052】

ポリ（CTFE-co-IA）コポリマー：

[0059] マノメーター、破裂板、並びに入口及び出口バルブを備えた 600 mL のハステロイ Parr オートクレーブ内で、本発明にしたがう CTFE と IA のラジカル共重合を行った。漏出を阻止するために、30 bar の窒素圧力を用いてパージした。次に、20 mmHg の真空を 15 分間運転した。次の反応物質：IA（4.20 g、0.032 モル）、TBPPi（2 モル%）、及び溶媒混合物（ $C_4H_5F_5$ ：200 mL、脱イオン水：200 mL）を、漏斗を通してオートクレーブ中に移した。オートクレーブを液体窒素/アセトン混合物中で冷却した後、CTFE（50.0 g、429 モル、93 モル%）を二重秤量（即ち、オートクレーブに CTFE を供給する前後の重量の差）によって導入した。反応器を 74 に加熱した（ $P_{max} = 10 \text{ bar}$ ）。20 時間後に反応を停止し（ $P = 2 \text{ bar}$ ）、次にオートクレーブを室温に冷却した。揮発分をパージした後に、生成物混合物は 24.3 グラムのポリ（CTFE-co-IA）コポリマーを与えた。

【0053】

[0060]生成物を、 ^{19}F 及び 1H -NMR 分光法によって分析した。 ^{19}F -NMR スペクトル（図 4）における -110 ppm に中心がある信号によって、CTFE の存在が立証された。更に、-127 ppm に中心がある信号によって、CTFE-CTFE ダイアドの存在が示された。 1H -NMR スペクトル（図 5）における 2.5 ppm 及び 1.2 ppm の信号によって、IA の導入が立証された。外部標準物質として 2,5-ジクロロベンゾトリフルオリドを用いた 1H 及び ^{19}F -NMR スペクトルによって、導入された IA のモルパーセント（12 モル%）が求められた。コポリマーの示差走査熱量測定（DSC）分析によって、24 のガラス転移温度（ T_g ）値及び 160 の熔融温度（ T_m ）値が示された。熔融プレスしたプラークに関して 37.8 及び 100% の相対湿度において水蒸気透過分析を行ったところ、0.40 グラム/ミル/日の水侵入速度が示された。

【0054】

ポリ（CTFE-co-MA）コポリマー：

[0061]CTFE と無水マレイン酸の遊離基共重合のために、600 mL のオートクレーブを用いた。30 bar の窒素を用いてオートクレーブを 1 時間加圧して漏出に関してチェックした。次に、0.004 mbar の真空を 30 分間運転した。17.2 グラムの量の無水マレイン酸を 40 グラムの水に加えて溶解した。水中の MA の溶液をオートクレーブ中に移した（真空下）。3.62 グラムの TBPPi を 20 グラムの $C_4H_5F_5$ 中に希釈した。この $C_4H_5F_5$ 中の TBPPi の溶液をオートクレーブ中に移した（真空下）。更に、340 グラムの溶媒の $C_4H_5F_5$ をオートクレーブ中に移した（真空下）。オートクレーブのバルブを閉止し、アセトン/液体窒素混合物中で冷凍した。オートクレーブを -50 に冷却した。次に、107 グラムの CTFE を加えた。オートクレーブを室温に戻した。次に、40、50、60、及び 70 において 2 分間の平衡時間を含めた加熱プロファイルを実施することによって、オートクレーブを 74 に徐々に加熱した。74 において 20 時間の反応時間の後、オートクレーブを室温に冷却し、次に氷浴中に配置した。次に、オートクレーブを開放して排気した。溶媒を蒸発させた後、反応混合物をクロロホルム中に溶解し、冷ペンタンから沈殿させ、次に冷イソプロパノールか

10

20

30

40

50

ら単離した。生成物を一定重量になるまで乾燥して、42.0グラムの白色の粉末を与えた(収率40%)。

【0055】

[0062] ^{19}F 及び ^1H - NMR スペクトル(それぞれ図6及び7)によって、CTFE 及び MA の存在が確認された。外部標準物質として2,5-ジクロロベンゾトリフルオリドを用いた ^1H 及び ^{19}F - NMR スペクトルから、コポリマー中に導入された MA の量は17%であると算出された。コポリマーをクロロホルム中に溶解し、得られた溶液を用いてPET基材上にフィルムを延展させた。室温において不透明であったフィルムは、200 に加熱した後に透明になった。被覆フィルム(厚さ0.39ミル)に関して37.8 及び100の相対湿度において水蒸気透過分析を行ったところ、0.76グラム/ミル/100インチ² - 日の水侵入速度が示された。

10

【0056】

ポリ(CTFE-co-DHP)コポリマー(DHPはジヒドロピランを表す) :

[0063] 2モル%のtert-ブチルペルオキシピバレート(TBPPi)によって開始されるCTFE(供給流中90モル%)とDHPのラジカル共重合を、600mLのオートクレーブ内で74 において行った。ラジカル共重合によって3グラム(5重量%)の灰白色の固体が生成した。 ^{19}F - NMR スペクトル(図8)における-108ppm(CF₂)及び-126ppm(CFC1)に中心がある信号によって、CTFEの存在が立証された。更に、-128ppmに中心がある信号によって、CTFE-CTFEダイ

20

【0057】

ポリ(CTFE-co-DG)コポリマー(DGはD-グルカールを表す) :

[0064] 2モル%のtert-ブチルペルオキシピバレート(TBPPi)によって開始されるCTFE(供給流中98モル%)とD-グルカールのラジカル共重合を、600mLのオートクレーブ内で74 において行った。ラジカル共重合によって8グラム(16重量%)の黄色の固体が生成した。 ^{19}F - NMR スペクトル(図9)における-108ppm(CF₂)及び-126ppm(CFC1)に中心がある信号によって、CTFEの存在が立証された。更に、-128ppmに中心がある信号によって、CTFE-CTFEダイアドの存在が示された。

30

【0058】

ポリ(CTFE-co-HPAc)コポリマー(HPAcは2-ヒドロキシプロピルアクリレートを表す) :

[0065] マノメーター、破裂板、並びに入口及び出口バルブを備えた1リットルのオートクレーブ内でコポリマーを製造し、漏出を阻止するために、30barの窒素圧力を用いてパージした。次に、20mmHgの真空を15分間運転した。次の反応物質: 330gの脱イオン水、K₂S₂O₈(56グラムの脱イオン水中1.4グラム)、Na₂S₂O₅(60グラムの脱イオン水中2.18グラム)、FeSO₄·7H₂O(10mLの脱イオン水中0.76グラム)、H₂SO₄(10mLの脱イオン水中0.47グラム)、及び10グラムの脱イオン水中に溶解した1.6グラムの2-ヒドロキシプロピルアクリ

レートをオートクレーブ中に加えた。オートクレーブを液体窒素中で冷却した後、CTFE(155g、1.33モル、99モル%)を二重秤量(即ち、オートクレーブにCTFEを供給する前後の重量の差)によって導入した。反応器を38 に加熱した(P_{max} = 10bar)。5時間後に反応を停止し、次にオートクレーブを室温に冷却した。未反応のCTFEをパージした後に生成物混合物を濾過し、得られた固体を高真空下80 において一定の重量になるまで24時間乾燥して、白色の粉末を85%の収率で生成させた。

40

【0059】

[0066] 溶融プレスしたプラークに関して37.8 及び100%の相対湿度において水蒸気透過分析を行ったところ、0.004グラム/100インチ² - 日の水蒸気透過速度

50

が示された。同じ溶融プレスしたブランクは、23 及び 1%の相対湿度において、2.1 cc / 100 インチ² - 日の酸素透過速度を示した。

【0060】

[0067]よって、広範囲の用途において用いるのに好適なフルオロポリマーの複数の態様がここに記載されている。本フルオロポリマーは光学的に透明で、化学的に不活性で、不燃性で、可塑剤及び安定剤を含んでいない。本フルオロポリマーは優れた湿分バリア特性を示す。更に、開示されているフルオロポリマーは、既存の加工装置を用いて容易に熱成形され、他のポリマーに接着させることができる。

【0061】

[0068]上記の発明の詳細な説明において少なくとも1つの代表的な態様を示したが、膨大な数のバリエーションが存在することを認識すべきである。また、代表的な態様又は代表的な複数の態様は例に過ぎず、いかなるようにも発明の範囲、適用性、又は構成を限定することは意図しないことも認識すべきである。むしろ、上記の詳細な説明は、発明の代表的な態様を実施するための簡便な指針を当業者に与えるものであり、特許請求の範囲に示す範囲及びその法律的均等範囲から逸脱することなく、代表的な態様において記載されている機能及び要素の配置において種々の変更を行うことができることが理解される。

本発明の具体的態様は以下のとおりである。

[1] クロロフルオロオレフィンを含む第1のコモノマー；及び
イタコン酸、2,3-ジヒドロピラン、D-グルカール、グリセリンカーボネートビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、無水マレイン酸、塩化ビニリデン、及びこれらの混合物からなる群から選択される第2のコモノマー；
を含み；

第1及び第2のコモノマーがランダム共重合しているコポリマーフィルム。

[2] 第1のコモノマーがクロロトリフルオロエチレンを含む、[1]に記載のコポリマーフィルム。

[3] 第2のコモノマーがイタコン酸を含む、[2]に記載のコポリマーフィルム。

[4] 第2のコモノマーが2,3-ジヒドロピランを含む、[2]に記載のコポリマーフィルム。

[5] 第2のコモノマーがD-グルカールを含む、[2]に記載のコポリマーフィルム。

[6] 第2のコモノマーが無水マレイン酸を含む、[2]に記載のコポリマーフィルム。

[7] 第2のコモノマーが塩化ビニリデンを含む、[2]に記載のコポリマーフィルム。

[8] 第2のコモノマーが2-ヒドロキシプロピルアクリレートを含む、[2]に記載のコポリマーフィルム。

[9] 物品が医薬包装製品である、[1]に記載のコポリマーフィルム。

[10] ポリ塩化ビニル(PVC)又はポリエチレンテレフタレート(PET)又はポリエチレンナフタレート(PEN)又はポリイミドを含む基材；及び

少なくとも第1及び第2のコモノマーを含み、第1のコモノマーはクロロフルオロオレフィンであり、第2のコモノマーは、イタコン酸、2,3-ジヒドロピラン、D-グルカール、グリセリンカーボネートビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、無水マレイン酸、塩化ビニリデン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、基材の少なくとも1つの表面上に被覆されているコポリマー；
を含む被覆基材包装フィルム。

10

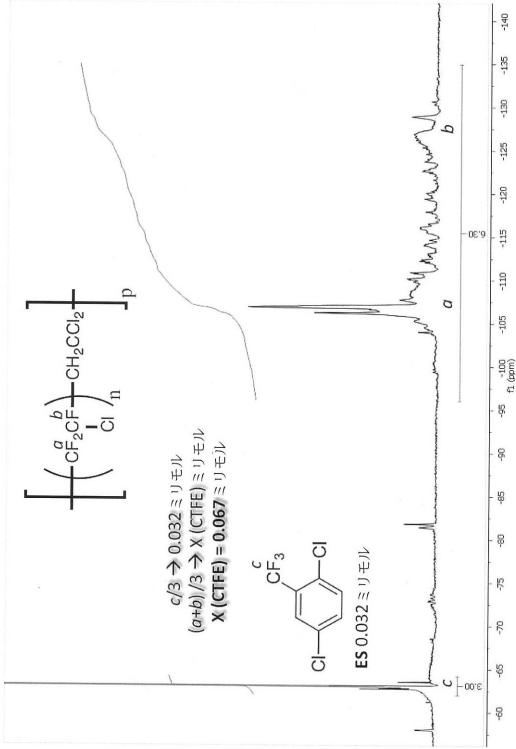
20

30

40

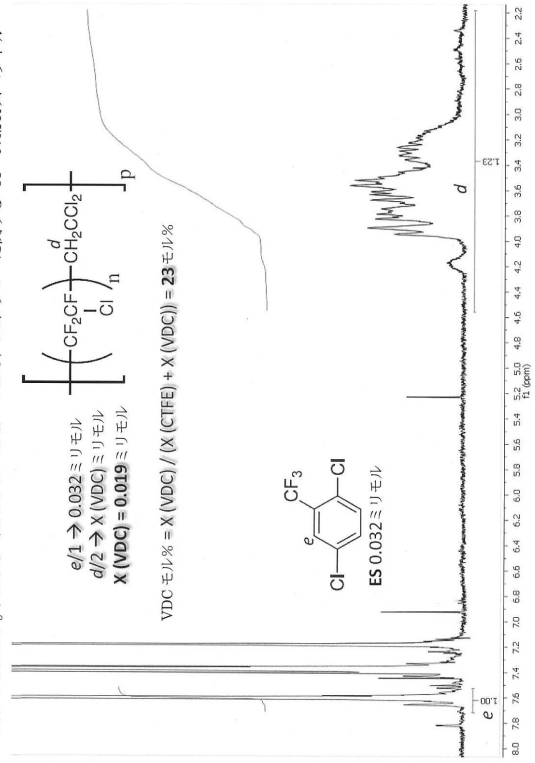
【 図 1 】

図1：CDCl₃中のポリ (CTFE-co-VDC) コポリマーに関する¹⁹F-NMRスペクトル



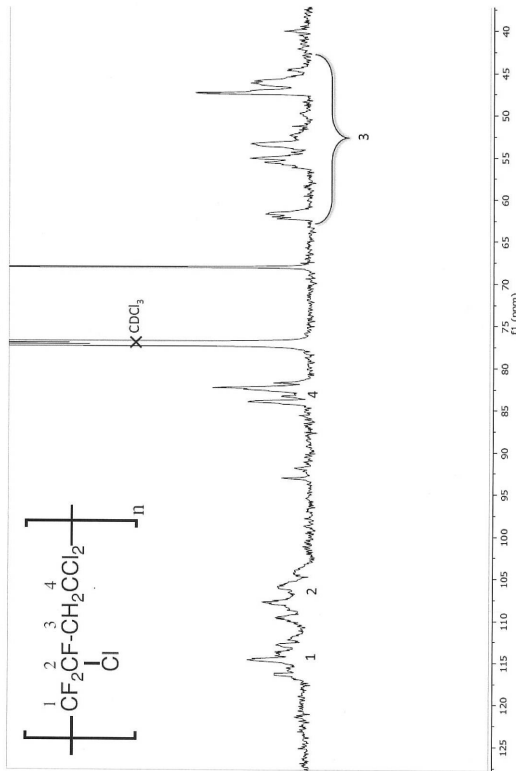
【 図 2 】

図2：CDCl₃中のポリ (CTFE-co-VDC) コポリマーに関する¹H-NMRスペクトル



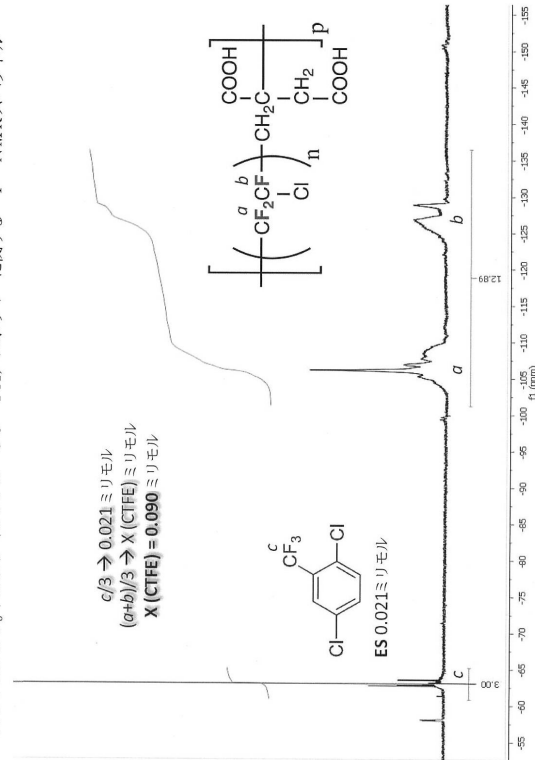
【 図 3 】

図3：CDCl₃中のポリ (CTFE-co-VDC) コポリマーに関する¹³C-NMRスペクトル



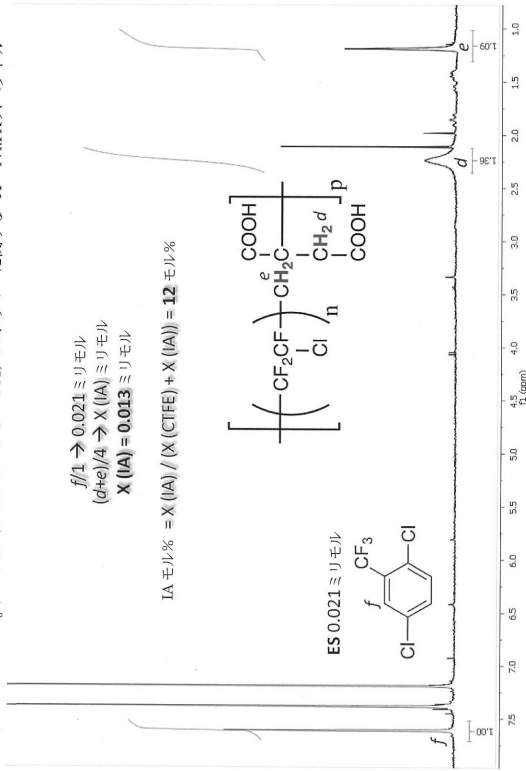
【 図 4 】

図4：CDCl₃中のポリ (CTFE-co-VDC) コポリマーに関する¹⁹F-NMRスペクトル



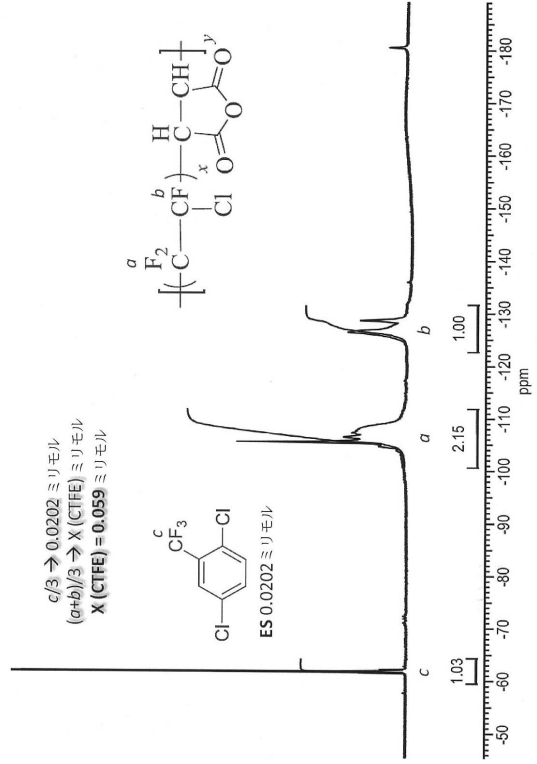
【 図 5 】

図5：CDCl₃中のポリ (CTFE-co-IA) コポリマーに関する¹H-NMRスペクトル



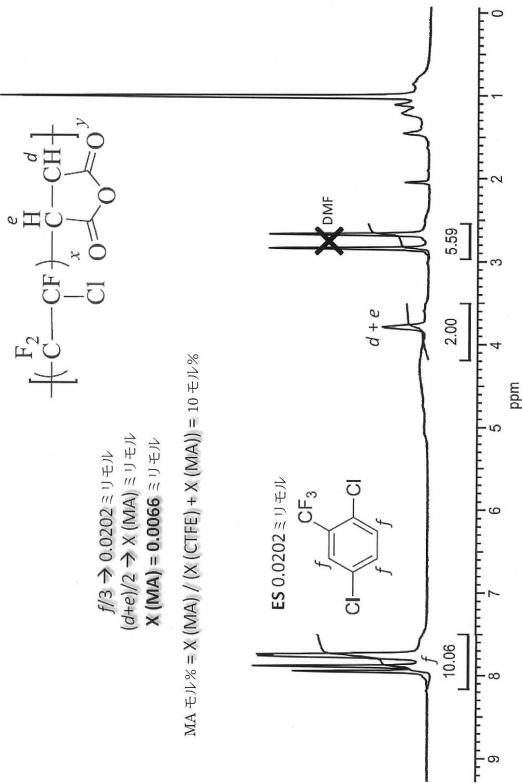
【 図 6 】

図6：DMF-d₇中のポリ (CTFE-co-MA) コポリマーに関する¹⁹F-NMRスペクトル



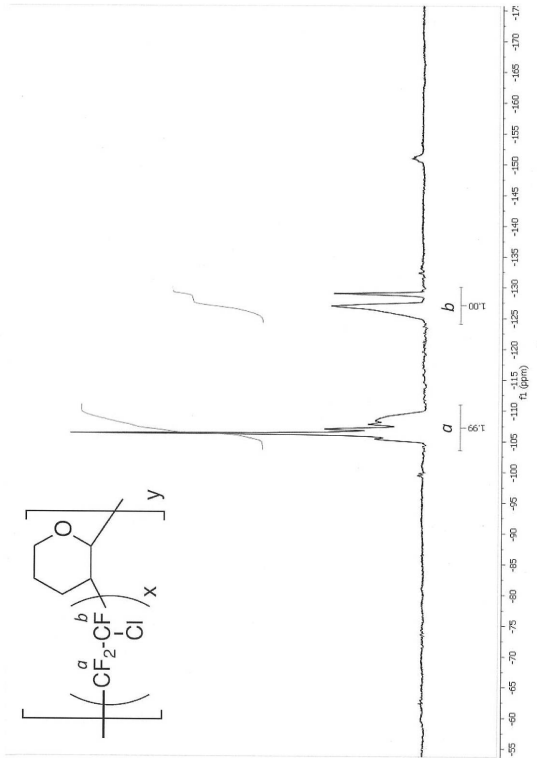
【 図 7 】

図7：DMF-d₇中のポリ (CTFE-co-MA) コポリマーに関する¹H-NMRスペクトル



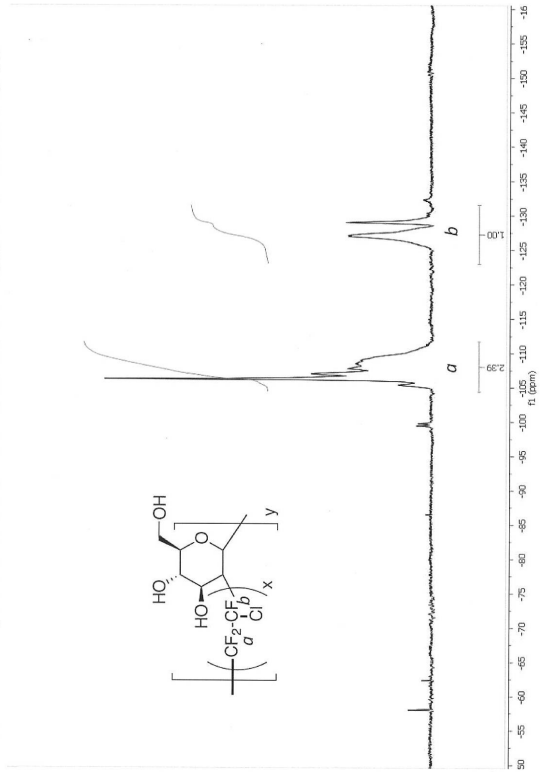
【 図 8 】

図8：CDCl₃中のポリ (CTFE-co-DHP) コポリマーに関する¹⁹F-NMRスペクトル



【 図 9 】

図9：CDCI₃中のポリ(CTFE-co-DG) コポリマーに関する¹⁹F-NMRスペクトル



フロントページの続き

(73)特許権者 503321862

サントル ナショナル ドゥ ラ ルシエルシュ シャーンティフィク
フランス国 パリー 75700 ケ アナトール フランス 15番地

(74)代理人 100140109

弁理士 小野 新次郎

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100101373

弁理士 竹内 茂雄

(74)代理人 100118902

弁理士 山本 修

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(74)代理人 100196597

弁理士 横田 晃一

(72)発明者 テナッパン, アラガッパン

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 アメドゥリ, ブルノ

フランス国 34000 モンペリエ, リュ・ルイ・ルミュー 27

(72)発明者 ロベ, ジェラルド

フランス国 34400 モンペリエ, リュ・デ・トロワ・ボン 27

(72)発明者 ライナル, エリック

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

(72)発明者 アエラル, ノウレディン

フィンランド国 00970 ヘルシンキ, オウナスヴァーランクヤ 4アー 3

(72)発明者 マーティン, ゲイリー

アメリカ合衆国ニュージャージー州07962-2245, モーリスタウン, コロンビア・ロード
101, ピー・オー・ボックス 2245, ハネウエル・インターナショナル・インコーポレー
テッド, パテント・サーヴィシズ エム/エス エイビー/2ビー

審査官 大村 博一

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0053576(US, A1)

特開2000-007733(JP, A)

英国特許出願公開第00947578(GB, A)

特開平11-193312(JP, A)

特開平05-043831(JP, A)

特開昭53-096088(JP, A)

特開平09-309186(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00-5/02; 5/12-5/22

C08C 19/00-19/44

C08F 6/00-246/00; 301/00

C 0 8 J 7 / 0 4 - 7 / 0 6
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0