

(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2008-512545

(P2008-512545A)

(43) 公表日 平成20年4月24日 (2008.4.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 27/12 (2006.01)	C08L 27/12	4J002
C08K 5/14 (2006.01)	C08K 5/14	4J100
C08K 5/053 (2006.01)	C08K 5/053	
C08K 5/00 (2006.01)	C08K 5/00	
C08F 14/18 (2006.01)	C08F 14/18	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)		

(21) 出願番号	特願2007-531172 (P2007-531172)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成17年8月8日 (2005.8.8)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成19年5月8日 (2007.5.8)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/028060		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02006/031316		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成18年3月23日 (2006.3.23)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	04104347.2		ム センター
(32) 優先日	平成16年9月9日 (2004.9.9)	(74) 代理人	100092783
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		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	100120134
			弁理士 大森 規雄
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 フルオロエラストマーを製造するためのフルオロポリマー

(57) 【要約】

本発明の一態様に従って、(i) 反復単位の総量を基準にして 0.1 ~ 0.5 モル% の量で非晶質フルオロポリマーに含有される 1 種以上の硬化部位成分を有する非晶質フルオロポリマー、および/または (ii) 脱ヒドロフッ素化することができる非晶質フルオロポリマーが提供され、その非晶質フルオロポリマーは、(a) 1 種以上の気体フッ素化モノマーと (b) モノマーの全重量を基準にして、オレフィン二重結合の炭素に結合した臭素原子またはヨウ素原子を有する 1 種以上のオレフィン 0.5 重量% 以下との重合から誘導可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶質フルオロポリマーを含有する組成物であって、前記非晶質フルオロポリマーが、
 (i) 前記非晶質フルオロポリマー中の反復単位の総量を基準にして 0 . 1 モル % と 0 .
 5 モル % との間の量で前記非晶質フルオロポリマー中に含有されている 1 種以上の硬化部
 位成分を有するか、または (i i) 脱ヒドロフッ素化されることができ、前記非晶質フル
 オロポリマーが、(a) 1 種以上の気体フッ素化モノマーと、(b) モノマーの全重量を
 基準にして、オレフィン二重結合の炭素に結合した酸素原子またはヨウ素原子を有する 1
 種以上のオレフィン 0 . 5 重量 % 以下との重合から誘導可能であるか、あるいは前記非晶
 質フルオロポリマーが、(i i i) (i) と (i i) のある組み合わせを有する、組成物

10

【請求項 2】

前記硬化部位の少なくとも一部が、前記非晶質フルオロポリマーの末端基中に含有され
 る、請求項 1 に記載の非晶質フルオロポリマー。

【請求項 3】

前記硬化部位が、過氧化物硬化反応に関与することができるハロゲンを含む、請求項 1
 または 2 に記載の非晶質フルオロポリマー。

【請求項 4】

前記硬化部位が、次式：



20

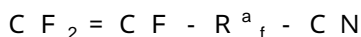
(式中、X はそれぞれ独立して、H、F または Cl を表し、R_f は、1 つ以上の酸素原子
 を含有し得る過フッ素化脂肪族基を表し、Z は、Br または I を表す) による硬化部位モ
 ノマーから得られる、請求項 3 に記載の非晶質フルオロポリマー。

【請求項 5】

前記硬化部位がニトリル基を含む、請求項 1 に記載の非晶質フルオロポリマー。

【請求項 6】

前記硬化部位が、次式：



(式中、R^a_f は、1 つ以上の酸素原子を含有し得る過フッ素化脂肪族基を表す)
 を有するモノマーから得られる、請求項 5 に記載の非晶質フルオロポリマー。

30

【請求項 7】

前記気体フッ素化モノマーのうちの少なくとも 1 つがフッ化ビニリデンである、請求項
 1 に記載の非晶質フルオロポリマー。

【請求項 8】

前記非晶質フルオロポリ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お
 よびフッ化ビニリデンのコポリマーである、請求項 1 に記載の非晶質フルオロポリマー。

【請求項 9】

フルオロエラストマーを製造するための硬化性組成物であって、前記組成物が、請求項
 1 に記載の非晶質フルオロポリマーと、前記非晶質フルオロポリマーを硬化するための 1
 種以上の成分を含有する硬化組成物とを含有する硬化性組成物。

40

【請求項 10】

前記非晶質フルオロポリマーが硬化部位を含有し、かつ前記硬化組成物が有機過酸化物
 を含有する、請求項 9 に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

前記非晶質フルオロポリマーが脱ヒドロフッ素化されることができ、かつ前記硬化組成
 物が脱ヒドロフッ素化剤およびポリヒドロキシ化合物を含有する、請求項 9 に記載の硬化
 性組成物。

【請求項 12】

請求項 9 に記載の硬化性組成物を射出成形または押出し成形する工程、および前記硬化
 性組成物を硬化させる工程を含む、エラストマー物品を製造する方法。

50

【請求項 13】

請求項 1 に記載の非晶質フルオロポリマーを製造する方法であって、(a) 1 種以上の気体フッ素化モノマーと、(b) モノマーの全重量を基準にして、オレフィン二重結合の炭素に結合した臭素原子またはヨウ素原子を有する 1 種以上のオレフィン 0.5 重量%以下とを重合する工程、および；(i) 硬化部位を含む 1 種以上の成分の存在下で、1 種以上の気体フッ素化モノマーを重合する工程であって、前記成分の総量は、前記非晶質フルオロポリマー中の硬化部位成分を 0.1 モル%と 0.5 モル%の間で導入するのに十分である、工程によってか、あるいは(ii) 脱ヒドロフッ素化することができる非晶質フルオロポリマーを提供するために、前記の 1 種以上の気体フッ素化モノマーとして少なくとも 1 種類の部分的にフッ素化された気体モノマーを選択する工程、または前記気体フッ素化モノマーと、1 種以上の非フッ素化コモノマーまたは部分的にフッ素化された非気体モノマーとを共重合する工程によって、フルオロポリマーに硬化能力を提供する工程を含む、方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、非晶質フルオロポリマー、つまりフッ素化主鎖を有する非晶質ポリマーに関する。非晶質フルオロポリマーは硬化性であり、硬化させてフルオロエラストマーを得ることができる。特に、本発明は、例えばチューブなどの物品への押出し成形において、かつ射出成形物品において望ましい加工特性を有するかかるフルオロポリマーに関する。

20

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

フルオロポリマーは長い間知られており、耐熱性、耐薬品性、耐候性、紫外線安定性等のいくつかの望ましい特性のために、様々な用途で使用されている。フルオロポリマーの種々の用途は、例えば、(非特許文献 1) に記載されている。フルオロポリマーとしては、テトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)および/またはフッ化ビニリデン(VDF)などの気体フッ化オレフィンのホモポリマー、ならびに気体フッ化オレフィンと、1 種以上のコモノマー、例えばヘキサフルオロプロピレン(HFP)またはパーフルオロビニルエーテル(PVE)またはエチレン(E)およびプロピレン(P)などの非フッ素化オレフィンとのコポリマーが挙げられる。

30

【0003】

フルオロポリマーとしては、熔融加工性および非熔融加工性のポリマーが挙げられる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン、およびテトラフルオロエチレンと少量のコモノマー(例えば、0.5 重量%以下)とのコポリマーは一般に、その分子量および熔融粘度が高いことから、熱可塑性ポリマーの加工に使用される従来の装置で熔融加工することができない。したがって、これらの非熔融加工性フルオロポリマーに関しては、これらのフルオロポリマーを所望の物品および形状に形成することができるように、特別な加工技術が開発されている。

40

【0004】

熔融加工可能な熱可塑性フルオロポリマーも公知であり、これらは、フッ素化モノマーおよび/または非フッ素化モノマーの様々な組み合わせから得ることができる。熱可塑性フルオロポリマーが熔融加工可能である場合、それらは、例えば成形または押出し成形などの熱可塑性ポリマーの加工に一般に使用される装置で加工することができる。熔融加工可能な熱可塑性フルオロポリマーとしては、一般に非晶質のフルオロポリマーおよびかなりの結晶性を有するフルオロポリマーが挙げられる。一般に非晶質であるフルオロポリマーは通常、フルオロポリマーを硬化または加硫することによってフルオロエラストマーを製造するために使用される。硬化後にエラストマー特性が一般に得られるが、フルオロエラストマーを製造するために使用されるフルオロポリマーは、フルオロエラストマーとも

50

呼ばれることが多い。かなりの結晶性を有し、したがって、はっきりと検出可能な、顕著な融点を有する、熔融加工可能な熱可塑性フルオロポリマーが、フルオロサーモプラスチック (fluorothermoplast) として当技術分野で公知である。それらは通常、そのモノマー組成に応じて、100 ~ 320 の間の融点を有する。

【0005】

非晶質フルオロポリマーは、非晶質フルオロポリマー中の硬化部位を提供することによって硬化することができ、次いで、硬化組成物の1つ以上の成分と反応して3次元架橋性網状構造を提供することができる。一般に、硬化部位は、過酸化物硬化反応に關与することができる臭素またはヨウ素などのハロゲンを含むか、あるいは硬化部位は、過酸化物または他の硬化成分と硬化することもできるニトリル基を含み得る。代替方法として、非晶質フルオロポリマーを脱ヒドロフッ素化 (dehydrofluorinate) して、後に硬化反應に關与し得る硬化部位を形成することができる。かかる非晶質フルオロポリマーは、部分的にフッ素化されており、つまり、これらは、主鎖に炭素-水素結合を含有し、ビスフェノール硬化性フルオロポリマーとして当技術分野で公知である。

【0006】

過酸化物硬化性非晶質フルオロポリマーは、様々な発行物で開示されている。例えば、(特許文献1)には、ヨウ素化合物の存在下で連続乳化重合することによって得られるフルオロポリマーが開示されている。このようにして製造されたフルオロポリマーは、ヨウ素を少なくとも0.1重量%含有する。フルオロポリマーはさらに、ポリマー中の臭素の量が0.1重量%と1重量%の間であるように、臭素を有する反復単位を含む。

【0007】

(特許文献2)には、ヨウ素含有モノマーの反復単位を含む過酸化物硬化性フルオロポリマーが開示されている。反復単位は、0.1~2モル%の量でポリマー中に含有される。かかるフルオロポリマーは、臭素含有反復単位を有する類似体フルオロポリマーと比較して、硬化が速く、優れた圧縮永久ひずみを有することが教示されている。そのフルオロポリマーは、加工の利点を表す、臭素含有類似体よりも低い粘度を有することも開示されている。

【0008】

臭素含有過酸化物硬化性フルオロポリマーが、(特許文献3)および(特許文献4)に教示されている。後者の特許には、式 $\text{CF}_2\text{Br}-(\text{R}_f)_n-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ (式中、 R_f は、フッ素化アルキレンであり、 n は、0または1である) の臭素化パーフルオロビニルモノマーから誘導される反復単位を含むフルオロポリマーが教示されている。このポリマーは、式 $\text{R}-(\text{CF}_2\text{Br})_m$ (m は、1または2である) の連鎖移動剤の存在下で製造される。かかる連鎖移動剤を使用することによって、他の臭素含有連鎖移動剤と比較して、フルオロポリマーの分枝形成の可能性を最小限に維持することができることが教示されている。

【0009】

非晶質フルオロポリマーは一般に、例えば、チューブ、ガスケット、Oリング等を含む様々なエラストマー物品の製造に使用される。エラストマー物品の製造において、非晶質フルオロポリマーを含む硬化性エラストマー組成物および硬化組成物が押出し成形または射出成形され得る。押出し成形、特に射出成形における非晶質フルオロポリマーの加工挙動が改善されることが依然として望まれている。例えば、射出成形において、特に高速での金型の充填で問題が起こる場合がある。

【0010】

【特許文献1】EP第398241号明細書

【特許文献2】EP第171290号明細書

【特許文献3】米国特許第4,214,060号明細書

【特許文献4】EP 211251号明細書

【特許文献5】米国特許第4,501,869号明細書

【特許文献6】米国特許第4,000,356号明細書

10

20

30

40

50

- 【特許文献 7】E P A 第 0 6 6 1 3 0 4 A 1 号明細書
- 【特許文献 8】E P A 第 0 7 8 4 0 6 4 A 1 号明細書
- 【特許文献 9】E P A 第 0 7 6 9 5 2 1 A 1 号明細書
- 【特許文献 10】米国特許第 4, 2 3 3, 4 2 1 号明細書
- 【特許文献 11】米国特許第 4, 9 1 2, 1 7 1 号明細書
- 【特許文献 12】米国特許第 5, 0 8 6, 1 2 3 号明細書
- 【特許文献 13】米国特許第 5, 2 6 2, 4 9 0 号明細書
- 【特許文献 14】米国特許第 5, 9 2 9, 1 6 9 号明細書
- 【特許文献 15】米国特許第 5, 5 9 1, 8 0 4 号明細書
- 【特許文献 16】米国特許第 3, 8 7 6, 6 5 4 号明細書

10

【非特許文献 1】Modern Fluoropolymers、John Scheirs 編、Wiley Science 1997

【非特許文献 2】R. N. Shroff、H. Mavridis 著；Macromol.、32、8454 - 8464 (1999) & 34、7362 - 7367 (2001)

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0011】

(発明の要旨)

特に押出し成形および射出成形における非晶質フルオロポリマーの加工特性を改善することが望まれる。チューブの押出し成形での加工を改善するために、臨界剪断強さおよび溶解張力を向上させることが特に望ましい。加工特性のかかる向上によって、フルオロエラストマーを得るためのフルオロポリマーの硬化、および得られたフルオロエラストマーの機械的特性および物理的特性が悪影響を受けないことがさらに望まれる。フルオロポリマーは容易かつ簡便な方法で、そして環境に優しい方法で製造することができることもまた一般に望ましい。

20

【0012】

本発明の一態様にしたがって、非晶質フルオロポリマーが提供され、その非晶質フルオロポリマーは、(i) 反復単位の総量を基準にして 0.1 モル%と 0.5 モル%との間の量で非晶質フルオロポリマー中に含有される 1 種以上の硬化部位成分を有するか、または (ii) 脱ヒドロフッ素化することができ、この非晶質フルオロポリマーは、(a) 1 種以上の気体フッ素化モノマーと (b) モノマーの全重量を基準にして、オレフィン二重結合の炭素に結合した臭素原子またはヨウ素原子を有する 1 種以上のオレフィン 0.5 重量%以下との重合から誘導可能であるか、あるいはその非晶質フルオロポリマーは、(i) と (ii) のある組み合わせを有する。

30

【0013】

本発明による非晶質フルオロポリマーは、特に射出成形および押出し成形において向上した加工特性を有することが見出された。例えば、このフルオロポリマーは、向上した臨界ずり速度(すなわち、フルオロポリマーの押出し成形においてメルトフラクチャーが起こる速度)を有する。さらに、非晶質フルオロポリマーは良好な効果特徴を有し、得られるエラストマーは良好な機械的特性および物理的特性を有することが見出されている。

40

【0014】

本発明のさらなる態様において、フルオロポリマーを製造する方法が提供される。この方法は、(a) 1 種以上の気体フッ素化モノマーと、(b) モノマーの全重量を基準にして、オレフィン二重結合の炭素に結合した臭素原子またはヨウ素原子を有する 1 種以上のオレフィン 0.5 重量%以下とを重合する工程、および；(i) 硬化部位を含む 1 種以上の成分の存在下で、1 種以上の気体フッ素化モノマーを重合する工程(前記成分の総量は、非晶質フルオロポリマー中の硬化部位成分を反復単位の総量を基準にして 0.1 モル%と 0.5 モル%の間で導入するのに十分である)によってか、あるいは(ii) 脱ヒドロフッ素化することができる非晶質フルオロポリマーを提供するために、前記の 1 種以上の気体フッ素化モノマーとして少なくとも 1 種類の部分的にフッ素化された気体モノマーを

50

選択する工程、または前記気体フッ素化モノマーと、１種以上の非フッ素化モノマーもしくは部分的にフッ素化された非気体モノマーとを共重合する工程によって、フルオロポリマーに硬化能力を提供する工程；を含む。

【００１５】

なおさらなる態様において、本発明は、フルオロエラストマーを製造するための硬化性組成物を提供する。この組成物は、上記で定義される非晶質フルオロポリマーと、非晶質フルオロポリマーを硬化するための１種以上の成分を含む硬化組成物とを含む。本発明は、硬化性組成物を射出成形または押出し成形し、前記硬化性組成物を硬化させる工程を含む、エラストマー物品を製造する方法も提供する。

【００１６】

本発明と関連する、「コポリマー」という用語は一般に、明示されていない他のモノマーから誘導される更なる他の反復単位が存在する選択肢を排除することなく、記載のモノマーから誘導される反復単位を含むポリマーを意味するものと理解されるべきである。したがって、例えば、「モノマーＡとモノマーＢのコポリマー」という用語は、ＡおよびＢの二成分からなるポリマーならびに例えばターポリマーなどの、ＡおよびＢ以外の更なるモノマーを有するポリマーを包含する。

【発明を実施するための最良の形態】

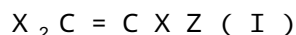
【００１７】

（発明の詳細な説明）

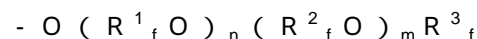
本発明に従って、非晶質フルオロポリマーは、（ａ）１種以上の気体フッ素化モノマーと、（ｂ）モノマーの全重量を基準にして、オレフィン二重結合の炭素に結合した臭素原子またはヨウ素原子を有する１種以上のオレフィン０．５重量％以下との重合から誘導可能である。そのオレフィンは、Ｂｒ原子および／またはＩ原子を含有することに加えて、フッ素化されていなくてもよく（すなわち、フッ素原子を含有しない）、部分的にフッ素化されていてもよく（すなわち、水素原子の一部（しかし全てではない）がフッ素原子で置換されている）、あるいはオレフィンは、ＩまたはＢｒで置換されている水素原子を除いては、すべての水素原子がフッ素原子で置換されている過フッ素化合物であってもよい。

【００１８】

特定の実施形態において、そのオレフィンは、一般式：



（式中、Ｘはそれぞれ、同一であっても異なってもよく、少なくとも１つのＸがＢｒまたはＩを表すという条件で、水素、Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩからなる群から選択され、Ｚは、水素、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基またはパーフルオロポリエーテル基を表す）に相当する。パーフルオロアルキル基の例としては、炭素原子１～８個、例えば炭素原子１～５個を有する直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基が挙げられる。パーフルオロアルコキシ基の例としては、アルキル基中に炭素原子１～８個、例えば炭素原子１～５個を有し、そのためにアルキル基が直鎖状または分岐状であり得る基が挙げられる。パーフルオロポリエーテル基の例としては、次式：



（式中、 R^1_f および R^2_f はそれぞれ、炭素原子１～６個、特に炭素原子２～６個の直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基であり、 m および n は独立して、０～１０であり、 $m+n$ は少なくとも１であり、 R^3_f は、炭素原子１～６個のパーフルオロアルキル基である）に相当する基が挙げられる。

【００１９】

特定の実施形態において、式（Ｉ）（式中、Ｘは、少なくとも１つのＸがＢｒを表すという条件で、水素、ＦおよびＢｒから選択され、Ｚは、水素、Ｆ、Ｂｒ、パーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルコキシ基である）のオレフィンを用いることができる。好都合に使用され得るオレフィンの具体的な例としては、１－ブromo－１，２，２，－ト

10

20

30

40

50

リフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン（ＢＴＦＥと呼ばれる）、臭化ビニル、１，１－ジプロモエチレン、１，２－ジプロモエチレンおよび１－プロモ－２，３，３，３－テトラフルオロ－プロペンが挙げられる。一般に、１－プロモ－２，２－ジフルオロエチレン（ＢＤＦＥ）が好ましい。

【００２０】

非晶質フルオロポリマーの調製に前述のオレフィンを使用することによって、ポリマーは非直鎖状ポリマー、つまり分岐状ポリマーとなる。分岐または非直鎖のレベルは、長鎖分岐指数（long chain branching index）（LCBI）によって特徴付けることができる。LCBIは、等式：

【数１】

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

に従って、（非特許文献２）に記載のように決定することができる。

【００２１】

上記の等式において、 $\eta_{0,br}$ は、温度Ｔで測定された分岐状フルオロポリマーのゼロずり粘度（単位Pa・s）であり、 $[\eta]_{br}$ は、分岐状フルオロポリマーが溶解され得る溶媒中の温度Ｔ'での分岐状フルオロポリマーの固有粘度（単位ml/g）であり、aおよびkは定数である。これらの定数は、以下の等式：

【数２】

$$\eta_{0,lin} = k \cdot [\eta]_{lin}^a \quad \text{等式 2}$$

（式中、 $\eta_{0,lin}$ および $[\eta]_{lin}$ は、それぞれ同じ温度ＴおよびＴ'にて同じ溶媒中で測定された、相当する直鎖状フルオロポリマーのゼロずり粘度および固有粘度をそれぞれ表す）から決定される。したがって、当然のことながら等式１および２で同じ溶媒および温度が使用されるという条件で、LCBIは、測定温度および選択される溶媒の選択に依存しない。ゼロずり粘度および固有粘度は通常、凍結凝固（freeze coagulated）フルオロポリマーで決定される。

【００２２】

溶融加工可能なポリマー組成物中で使用され得るフルオロポリマーの一部の試験条件と共に、aおよびkの値を以下の表に示す：

【００２３】

【表１】

ポリマー	試験条件	a 値	k 値
TFE ₃₉ /HFP ₁₁ /VDF ₅₀	A	5.8	2.4 10 ⁻⁸
TFE _{24.5} /HFP ₂₃ /VDF _{52.5}	A	5.8	5.5 10 ⁻⁸
VDF ₇₈ /HFP ₂₂	A	5.8	1.5 10 ⁻⁸
フッ化ポリビニリデン	B	5.8	1.2 10 ⁻⁸
フッ化ポリビニリデン	C	5.8	2.2 10 ⁻⁸

【００２４】

上記の表において、ポリマーにおけるモノマー単位の指数は、各単位の量をモル％で示し、試験条件は以下のとおりである：

10

20

30

40

50

A : 2 6 5 でのずり粘度および 3 5 のメチルエチルケトン中での固有粘度
 B : 2 3 0 でのずり粘度および 2 3 のジメチルホルムアミド中での固有粘度
 C : 2 3 0 でのずり粘度および 1 1 0 のジメチルホルムアミド中での固有粘度
 【 0 0 2 5 】

上記の表から、定数 A は、試験されたフルオロポリマーに依存しないと思われるのに対して、k 値は、使用されるフルオロポリマーの組成および試験条件によって変化することが確認され得る。

【 0 0 2 6 】

非晶質フルオロポリマーの L C B I は、使用されるオレフィンの性質および量によって影響を受ける場合がある。一般に、少なくとも 0 . 1 の L C B I を有する非晶質フルオロポリマーを得ることが望まれる。例えば、一実施形態において、L C B I は少なくとも 0 . 5 であり、他の実施形態では、L C B I は少なくとも 1 であり、さらに他の実施形態では、L C B I は少なくとも 1 . 5 である。フルオロポリマーの所定の分子量に関しては、臨界ずり速度は、L C B I の増加に伴って向上することが一般に確認されている。しかしながら、このことによって、フルオロエラストマーの加工特性および/または最終特性を付与し得る、かなりの量のゲルフラクションをフルオロポリマーが有するようになる可能性があることから、その L C B I は、高すぎてはならない。一般に、L C B I は 0 . 1 と 3 との間であるべきである。一般に所望の L C B I を達成するために、二重結合上に臭素原子またはヨウ素原子を有するオレフィンが、フルオロポリマーを製造するために使用されるモノマーの全重量を基準にして 0 . 5 重量%以下の量で使用されるべきである。オレフィンの一般的な量は 0 . 0 1 重量%と 0 . 4 重量%との間である。特定の実施形態では、その量は 0 . 0 5 重量%と 0 . 3 5 重量%との間である。

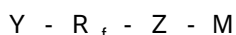
【 0 0 2 7 】

溶液重合および懸濁重合などの公知の重合技術のいずれかを用いて、フルオロポリマーを得ることができる。フルオロポリマーは一般に、公知の手法で行われ得る水性乳化重合プロセスによって製造される。水性乳化重合プロセスで使用される反応容器は一般に、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容器である。一般に、その反応容器は、反応内容物を完全に混合する機械攪拌機と、熱交換システムとを備える。任意の量のフルオロモノマー（1 種以上）を反応容器に充填することができる。モノマーは、バッチ式（batchwise）で充填されてもよいし、または連続式もしくは半連続式で充填されてもよい。半連続式とは、重合過程中にモノマーの複数のバッチが容器に充填されることを意味する。モノマーが反応がまに添加される独立した速度は、時間の経過に伴う特定のモノマーの消費速度に依存する。好ましくは、モノマーの添加速度は、モノマーの消費速度、つまりポリマーへのモノマーの転化率に等しい。

【 0 0 2 8 】

反応がまに、水を充填する。その量は重要ではない。水相に、フッ素化界面活性剤、通常非テロゲン（non - t e l o g e n i c）フッ素化界面活性剤も一般に添加される。重合は、フッ素化界面活性剤を添加することなく行うこともできる。使用される場合、フッ素化界面活性剤は一般に、0 . 0 1 重量% ~ 1 重量%の量で使用される。適切なフッ素化界面活性剤としては、水性乳化重合で通常用いられるいずれかのフッ素化界面活性剤が挙げられる。特に好ましいフッ素化界面活性剤は、

一般式：



（式中、Y は、水素、C l または F を表し； R_f は、炭素原子 4 ~ 1 0 個を有する直鎖状または分岐状の過フッ素化アルキレンを表し；Z は、 COO^- または SO_3^- を表し、M は、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す）に相当する界面活性剤である。本発明で使用される最も好ましいフッ素化界面活性剤は、パーフルオロオクタン酸およびパーフルオロオクタンスルホン酸のアンモニウム塩である。フッ素化界面活性剤の混合物を使用することができる。

【 0 0 2 9 】

10

20

30

40

50

フルオロポリマーの分子量を制御するために、重合の際に連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤は一般に、重合開始前に反応がまに充填される。有用な連鎖移動剤としては、エタン、アルコール、エーテル、脂肪族カルボン酸エステルおよびマロン酸エステルを含むエステル、ケトン、ハロカーボンなどの $C_2 \sim C_6$ 炭化水素が挙げられる。特に有用な連鎖移動剤は、ジメチルエーテルおよびメチル t -ブチルエーテルなどのジアルキルエーテルである。重合中に連続式または半連続式で連鎖移動剤の更なる添加も行うことができる。例えば、二峰性分子量分布を有するフルオロポリマーは好都合なことに、初期量の連鎖移動剤の存在下でフッ素化モノマーを最初に重合し、次いで、重合の後の時点で追加のモノマーと共に更なる連鎖移動剤を添加することによって調製される。

【0030】

重合は通常、モノマーの最初の充填の後に水相に開始剤または開始剤系を添加することによって開始される。例えば、過酸化物をフリーラジカル開始剤として使用することができる。過酸化物開始剤の具体的な例としては、過酸化水素、ジアセチル過酸化物などのジアシル過酸化物、ジプロピオニル過酸化物、ジブチリル過酸化物、ジベンゾイル過酸化物、ベンゾイルアセチル過酸化物、ジグルタル酸過酸化物およびジラウリル過酸化物、およびその他の水溶性過酸およびその水溶性塩、例えばアンモニウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩が挙げられる。過酸の例としては、過酢酸が挙げられる。過酸のエステルも使用することができる、その例としては、 t -ブチルパーオキシアセテートおよび t -ブチルパーオキシビバレートが挙げられる。使用することができる開始剤の他の種類は、水溶性アゾ化合物である。開始剤として使用される適切な酸化還元系としては、例えば、ペルオキシ二硫酸塩および水素亜硫酸塩または二亜硫酸塩の組み合わせ、チオ硫酸塩およびペルオキシ二硫酸塩の組み合わせ、またはペルオキシ二硫酸塩およびヒドラジンの組み合わせが挙げられる。使用することができる他の開始剤は、過硫酸、過マンガン酸またはマンガン酸（１種以上）のアンモニウム塩、アルカリ塩またはアルカリ土類塩である。用いられる開始剤の量は一般に、重合混合物の全重量を基準にして０．０３重量％と２重量％の間、好ましくは０．０５重量％と１重量％の間である。開始剤の全量が重合の開始時に添加されてもよいし、あるいは重合中に連続式で転化率７０～８０％まで開始剤を重合に添加することができる。開始時に開始剤の一部を添加し、その残りをひとまとめに、または分けて、重合中に添加することもできる。例えば、鉄、銅および銀の水溶性塩などの促進剤も好ましくは添加され得る。

【0031】

重合反応を開始して、密閉された反応がまおよびその内容物を、反応温度に都合よく予熱する。重合温度は、２０～１５０、特に３０～１１０、さらに具体的には４０～１００である。重合圧力は一般に、４バールと３０バールとの間、特に８～２０バールである。水性乳化重合システムはさらに、緩衝剤および錯形成剤などの助剤を含むことができる。

【0032】

重合の最後に得られるポリマー固形物の量は一般に、１０重量％と４５重量％との間、好ましくは２０重量％と４０重量％との間であり、得られるフルオロポリマーの平均粒径は一般に、５０nmと５００nmとの間である。

【0033】

（水性エマルジョン）重合プロセスは、過フッ素化されていてもいなくてもよい１種以上の気体フッ素化モノマーの重合を含む。気体フッ素化モノマーの例としては、テトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン（VDF）、パーフルオロアルキルビニルモノマー、例えばヘキサフルオロプロピレン（HFP）、フッ素化アリルエーテル、特に過フッ素化アリルエーテルおよびフッ素化ビニルエーテル、特にパーフルオロメチルビニルエーテルなどのパーフルオロビニルエーテルが挙げられる。部分的にフッ素化された気体モノマーを使用することによって、脱ヒドロフッ素化することができるフルオロポリマーが提供され得る。例えば、VDFは、脱ヒドロフッ素化することができるフルオロポリマーを提供するのに特に適している。気体フッ素化モノマ

10

20

30

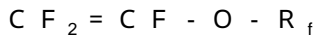
40

50

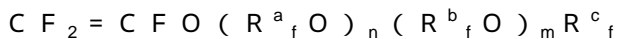
ーとの共重合に使用することができるコモノマーとしては、非気体フッ素化モノマー、つまり、重合条件下で液相中にあるフッ素化モノマー、およびエチレンおよびプロピレンなどの非フッ素化モノマーが挙げられる。脱ヒドロフッ素化することができるフルオロポリマーが望ましく、過フッ素化気体モノマーが使用される場合には、フルオロポリマーに脱ヒドロフッ素化能力を付与するために、コモノマーは部分的にフッ素化されているか、またはフッ素化されていないべきである。

【0034】

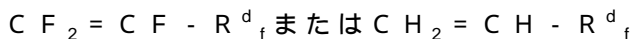
本発明のプロセスで使用することができるパーフルオロビニルエーテルの例としては、次式：



(式中、 R_f は、1つ以上の酸素原子を含有し得る過フッ素化脂肪族基を表す)に相当するパーフルオロビニルエーテルが挙げられる。特に好ましい過フッ素化ビニルエーテルは、次式：



(式中、 R^a_f および R^b_f は、炭素原子1~6個、特に炭素原子2~6個の、異なる直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキレン基であり、 m および n は独立して、0~10であり、 R^c_f は、炭素原子1~6個のパーフルオロアルキル基である)に相当する。過フッ素化ビニルエーテルの具体的な例としては、パーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、パーフルオロ n -プロピルビニルエーテル(PPVE-1)、パーフルオロ-2-プロポキシプロピルビニルエーテル(PPVE-2)、パーフルオロ-3-メトキシ- n -プロピルビニルエーテル、パーフルオロ-2-メトキシ-エチルビニルエーテルおよび $CF_3 - (CF_2)_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF = CF_2$ が挙げられる。前述のパーフルオロビニルエーテルのいくつかは、重合条件下で液体であり、したがって非気体フッ素化モノマーである。適切なパーフルオロアルキルビニルモノマーは、一般式：



(式中、 R^d_f は、炭素原子1~10個、好ましくは1~5個のパーフルオロアルキル基を表す)に相当する。パーフルオロアルキルビニルモノマーの代表的な例は、ヘキサフルオロプロピレンである。

【0035】

分岐を導入するために本発明で使用されるオレフィン、分けて、または連続式で重合容器に添加することができる。オレフィンは、別々の注入口または貯蔵シリンダーから重合に供給され得る。代替方法としては、オレフィンとフッ素化モノマーの混合物を使用して、オレフィンを重合に供給することができる。後者の方法は、ポリマー中へのオレフィンの向上した均質な組み込みを提供し得、長鎖分岐の分布がより一様となる。重合に供給するためにオレフィンを混合することができる適切なフッ素化モノマーとしては、CTFE、HFPなどのフッ化オレフィン、およびパーフルオロメチルビニルエーテルなどのパーフルオロビニルエーテルが挙げられる。

【0036】

本発明の一実施形態において、非晶質フルオロポリマーは、硬化部位成分を含有する。硬化部位成分は一般に、0.1~0.5モル%の量で存在する。特定の実施形態に従って、硬化部位成分の量は、フルオロポリマーにおける反復単位の総量を基準にして、0.15モル%と0.4モル%との間または0.2モル%と0.3モル%との間である。非晶質フルオロポリマー中に硬化部位成分を導入するために、特定の硬化部位を含むモノマーが使用されてもよいし、あるいはポリマー鎖の末端に硬化部位を導入することができる連鎖移動剤または開始剤を使用することによって、重合を行ってもよい。

【0037】

例えば、鎖に沿って、過酸化物硬化反応に関与することができるハロゲンを導入するために、フルオロポリマーの基本モノマーと適切なフッ素化硬化部位モノマーとの共重合が行われ得る。硬化部位モノマーは一般に、二重結合上にBr原子またはI原子を持たない

10

20

30

40

50

エチレン性不飽和モノマー (ethylenically unsaturated monomer) である。コモノマーの例としては、次式：

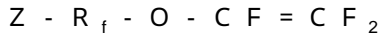


(式中、Xはそれぞれ独立して、H、FまたはClを表し、 R_f は、1つ以上の酸素原子を含有し得る過フッ素化脂肪族基を表し、Zは、BrまたはIを表す)に相当するコモノマーが挙げられる。

【0038】

コモノマーの更なる例は、例えば：

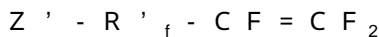
(a) 次式：



10

(式中、Zは、BrまたはIであり、 R_f は、任意に塩素および/またはエーテル酸素原子を含有する(パー)フルオロアルキレン $C_1 \sim C_{12}$ である)を有する、ブromo-(パー)フルオロアルキル-パーフルオロビニルエーテルまたはヨード-(パー)フルオロアルキル-パーフルオロビニルエーテル；例えば： $BrCF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2 - O - CF = CF_2$ 、 $CF_3CFBrCF_2 - O - CF = CF_2$ 等；

(b) 次式



20

(式中、 Z' は、BrまたはIであり、 R'_f は、任意に塩素原子を含有する(パー)フルオロアルキレン $C_1 \sim C_{12}$ である)を有するものなど、ブromo(パー)フルオロオレフィンまたはヨード(パー)フルオロオレフィン；例えば：4-ブromo-パーフルオロブテン-1、または4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1；

(c) 4-ブromo-1-ブテンなどの非フッ素化ブromo-オレフィン；
から選択され得る。

【0039】

硬化部位コモノマーの代わりに、または硬化部位コモノマーに加えて、フルオロポリマーは、末端位置に硬化部位成分を含有することができ、(特許文献5)に記載のようにポリマーの調製中に反応媒体中に導入される適切な連鎖移動剤から誘導されるか、または適切な開始剤から誘導される。有用な開始剤の例としては、 $X(CF_2)_nSO_2Na$ ($n = 1 \sim 10$ であり、Xは、BrまたはIである)または過硫酸アンモニウムおよび臭化カリウムを含む開始剤組成物が挙げられる。

30

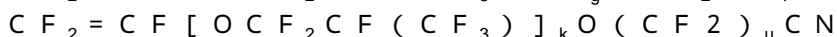
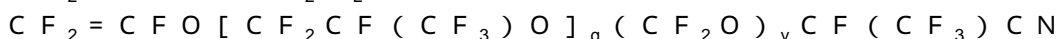
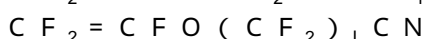
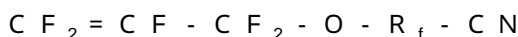
【0040】

連鎖移動剤の例としては、式 R_fBr_x (式中、 R_f は、任意に塩素原子を含有するx価(パー)フルオロアルキルラジカル $C_1 \sim C_{12}$ であり、xは、1または2である)を有する連鎖移動剤が挙げられる。その例としては、 CF_2Br_2 、 $Br(CF_2)_2Br$ 、 $Br(CF_2)_4Br$ 、 CF_2ClBr 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 等が挙げられる。適切な連鎖移動剤の更なる例は、(特許文献6)に開示されている。

【0041】

あるいは、またはさらに、フルオロポリマーは、ニトリル基を有する硬化部位成分を含み得る。かかるニトリル含有硬化部位成分を導入するために、ニトリル基含有硬化部位モノマーを重合プロセスにおいて使用することができる。一実施形態において、有用なニトリル基含有硬化部位モノマーとしては、以下に記載される：

40



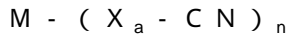
(上記の式に関して： $L = 2 \sim 12$ ； $g = 0 \sim 4$ ； $k = 1 \sim 2$ ； $v = 0 \sim 6$ ； $u = 1 \sim 4$ であり、 R_f は、パーフルオロアルキレン基または二価パーフルオロエーテル基である)などのニトリル含有フッ化オレフィンおよびニトリル含有フッ素化ビニルエーテルが挙げられる。かかるモノマーの代表的な例としては、パーフルオロ(8-シアノ-5-メチ

50

ル - 3 , 6 - ジオキサ - 1 - オクテン)、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 、および $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

ニトリル基含有塩または擬ハロゲン (pseudohalogen) の存在下で重合を開始することによって、フルオロポリマーの末端にニトリル基を導入することもできる。適切なニトリル基含有塩としては、塩の陰イオンにおいてニトリル基を有し、かつ特に次式：



(M は、金属陽イオンまたはアンモニウムイオンなどの一価または多価の陽イオンを表し、X は、O、S、Se または N であり、a は、0 または 1 の値を有し、n は、陽イオンの原子価に相当する) に相当する塩が挙げられる。適切な陽イオン M としては、有機陽イオン (例えば、テトラアルキルアンモニウム陽イオン) および無機陽イオンが挙げられる。特に有用な陽イオンは、ナトリウムおよびカリウムなどの一価陽イオンを含むアンモニウムおよび金属の陽イオン、ならびにカルシウムおよびマグネシウムなどの二価陽イオンである。カリウム塩の例としては、シアン化カリウム、シアン酸カリウムおよびチオシアン酸カリウムが挙げられる。式中、X が O または S である、塩およびシアン化合物が一般に好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明によるプロセスで製造され得るフルオロポリマーの例としては、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテル (例えば、PMVE、PPVE - 1、PPVE - 2 または PPVE - 1 と PPVE - 2 の組み合わせ) のコポリマー、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンのコポリマー、クロロトリフルオロエチレンとフッ化ビニリデンのコポリマー、テトラフルオロエチレンとエチレンのコポリマー、テトラフルオロエチレンとプロピレンのコポリマー、フッ化ビニリデンとパーフルオロビニルエーテル (例えば、PMVE、PPVE - 1、PPVE - 2、または PPVE - 1 と PPVE - 2 の組み合わせ) のコポリマー、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロビニルエーテル (例えば、PMVE、PPVE - 1、PPVE - 2、または PPVE - 1 と PPVE - 2 の組み合わせ) のターポリマー、テトラフルオロエチレンとエチレンまたはプロピレンとパーフルオロビニルエーテル (例えば、PMVE、PPVE - 1、PPVE - 2、または PPVE - 1 と PPVE - 2 の組み合わせ) のターポリマー、テトラフルオロエチレンとエチレンまたはプロピレンとヘキサフルオロプロピレンのターポリマー、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのターポリマー、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテル (例えば、PMVE、PPVE - 1、PPVE - 2、または PPVE - 1 と PPVE - 2 の組み合わせ) のターポリマー、およびテトラフルオロエチレン、エチレンまたはプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロビニルエーテル (例えば、PMVE、PPVE - 1、PPVE - 2、または PPVE - 1 と PPVE - 2 の組み合わせ) のコポリマーが挙げられる。前述のコポリマーのうちのいずれかはさらに、硬化部位モノマーから、かつ / または上述の開始系もしくは連鎖移動剤から得られる硬化部位成分を含有し得る。

【 0 0 4 4 】

本発明による硬化性フルオロエラストマー組成物は、非晶質フルオロポリマーおよび非晶質フルオロポリマーを硬化するための硬化組成物を含む。硬化組成物は当然のことながら、非晶質フルオロポリマーを脱ヒドロフッ素化することができるかどうか、およびフルオロポリマーが硬化部位成分を含むかどうか、ならびにその性質に依存する。

【 0 0 4 5 】

フルオロポリマーが、ハロゲンまたはニトリルなどの硬化部位成分を含有する場合には、硬化組成物は、1 種以上の過酸化物を含み得る。適切な有機過酸化物は、硬化温度で遊離基を生じる過酸化物である。50 を超える温度で分解するジアルキル過酸化物またはビス (ジアルキル過酸化物) が特に好ましい。多くの場合には、ペルオキシ酸素に結合し

10

20

30

40

50

た第三級炭素原子を有する過酸化ジ - t - ブチルを使用することが好ましい。この種類の最も有用な過酸化物の中では、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3 および 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサンが挙げられる。ジクミルペルオキシド、過酸化ジベンゾイル、過安息香酸 t - ブチル、
,
' - ビス (t - ブチルパーオキシ - ジイソプロピルベンゼン)、およびジ [1, 3 - ジメチル - 3 - (t - ブチルパーオキシ) - ブチル] カーボネートなどの化合物から、他の過酸化物を選択することができる。一般に、フルオロポリマー 100 部につき過酸化物約 1 ~ 3 部が使用される。

【 0046 】

有機過酸化物をベースとする硬化組成物中に通常含有される他の成分は、有用な硬化を提供するために過酸化物と協力することができる多価不飽和化合物で構成される助剤 (c o a g e n t) である。これらの助剤は、フルオロポリマー 100 部につき 0 . 1 ~ 10 部、好ましくはフルオロポリマー 100 部につき 2 ~ 5 部に等しい量で添加され得る。有用な助剤の例としては、トリアリルシアヌレート；トリアリルイソシアヌレート；トリアリルトリメリテート；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；亜リン酸トリアリル；N, N - ジアリルアクリルアミド；ヘキサア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；2, 4, 6 - トリビニルメチルトリシロキサン；N, N' - m - フェニレンビスマレイミド；フタル酸ジアリルおよびトリ (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が特に有用である。他の有用な助剤としては、ビスオレフィン、例えば (特許文献 7)、(特許文献 8)、(特許文献 9) に開示されるものが挙げられる。

【 0047 】

さらに、硬化部位成分がニトリルを含有する場合、ニトリル成分を硬化するのに適している硬化組成物のいずれかが使用され得る。例えば、かかるニトリル硬化組成物は、1 種以上のアンモニア発生化合物を含み得る。「アンモニア発生化合物」は、周囲条件で固体または液体であるが、硬化条件下でアンモニアを発生する化合物を含む。かかる化合物としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミン (ウロトロピン)、ジシアンジアミド、および次式：

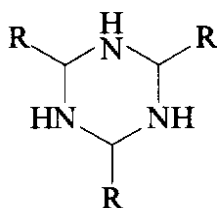


(式中、 A^{w+} は、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^{+} 、および Ni^{2+} などの金属陽イオンであり； w は、金属陽イオンの原子価に等しく； Y^{w-} は、対イオン、一般にハロゲン化イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン等であり； v は、1 ~ 約 7 の整数である) の金属含有化合物が挙げられる。

【 0048 】

次式：

【 化 1 】



(式中、R は、水素、または炭素原子 1 ~ 約 20 個を有する置換もしくは非置換のアルキル、アリール、またはアラルキル基である) の誘導体など、置換トリアジン誘導体および非置換トリアジン誘導体もまた、アンモニア発生化合物として有用である。具体的な有用なトリアジン誘導体としては、ヘキサヒドロ - 1, 3, 5 - s - トリアジンおよびアセトアルデヒドアンモニア三量体が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

あるいは、またはさらに、非晶質フルオロポリマーは脱ヒドロフッ素化することができる。フルオロポリマーが脱ヒドロフッ素化することができる場合、硬化組成物は一般に、脱ヒドロフッ素化剤を含有する。脱ヒドロフッ素化剤として有用な材料の例としては、以下に記述されるような有機オニウムが挙げられる。有用な脱ヒドロフッ素化剤の他の種類は、1, 8 - ジアザ [5 . 4 . 0] ビシクロウンデカ - 7 - エン (D B U) および 1 , 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン (D B N) などの塩基である。好ましい脱ヒドロフッ素化剤としては、トリブチル (2 - メトキシ) - プロピルホスホニウムクロリド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロリド、トリブチル (2 - メトキシ) - ホスホニウムクロリドとビスフェノール A F との錯体、および D B U が挙げられる。所望の場合には、脱ヒドロフッ素化剤の組み合わせを用いることができる。

10

【 0 0 5 0 】

フルオロポリマーが硬化成分を欠いている場合、フルオロポリマーを硬化させるために、脱ヒドロフッ素化剤を使用しなければならない。フルオロポリマーを硬化するのに有効な量の脱ヒドロフッ素化剤は、使用されるフルオロポリマー、および使用される他の添加剤の反応性に依存する。これらのパラメーター内で、脱ヒドロフッ素化剤の有効量は一般に、フルオロポリマー 1 0 0 部につき 0 . 0 1 ~ 2 0 部である。好ましい添加レベルは、1 0 0 部につき 0 . 1 ~ 5 部である。

【 0 0 5 1 】

一般に、脱ヒドロフッ素化剤を含有する硬化組成物は、ポリヒドロキシ化合物も含有する。ポリヒドロキシ化合物の他に、硬化組成物は一般に、1 種以上の有機オニウム促進剤も含む。本発明において有用な有機オニウム化合物は一般に、少なくとも 1 つのヘテロ原子、つまり有機部分または無機部分に結合する N、P、S、O などの非炭素原子を含有し、例えばアンモニウム塩、ホスホニウム塩およびイミニウム塩が挙げられる。本発明において有用な第 4 級有機オニウム化合物の種類は、相対的に正のイオンおよび相対的に負のイオンを広く含み、リン、ヒ素、アンチモンまたは窒素は、陽イオンの中心原子を一般的に含み、負のイオンは有機陰イオンであっても無機陰イオンであってもよい (例えば、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、酢酸イオン、リン酸イオン、ホスホン酸イオン、水酸化物イオン、アルコキシドイオン、フェノキシドイオン、ビスフェノキシドイオン等)。

20

【 0 0 5 2 】

本発明において有用な有機オニウム化合物の多くは、当技術分野で記述されており、公知である。例えば、(特許文献 1 0) (W o r m)、(特許文献 1 1) (G r o o t a e r t ら)、(特許文献 1 2) (G u e n t h n e r ら)、および (特許文献 1 3) (K o l b ら)、(特許文献 1 4) を参照されたい。代表的な例としては、以下に個々に記載される化合物およびその混合物が挙げられる：

30

トリフェニルベンジルホスホニウムクロリド

トリブチルアリルホスホニウムクロリド

トリブチルベンジルアンモニウムクロリド

テトラブチルアンモニウムブロミド

トリアリールスルホニウムクロリド

40

8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 , 4 , 0] - 7 - ウンデセニウムクロリド

ベンジルトリス (ジメチルアミノ) ホスホニウムクロリド

ベンジル (ジエチルアミノ) ジフェニルホスホニウムクロリド。

【 0 0 5 3 】

有用な有機オニウム化合物の他の分類としては、1 種以上のフッ素化アルキルペンダント基を有する化合物が挙げられる。一般に、最も有用なフッ素化オニウム化合物は、C o g g i o らにより (特許文献 1 5) に開示されている。

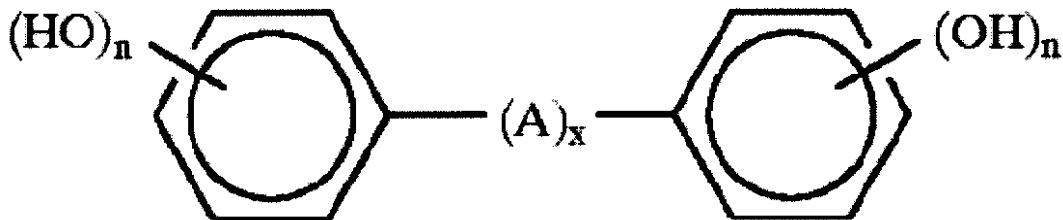
【 0 0 5 4 】

ポリヒドロキシ化合物は、その遊離型で、または塩ではない形で、または選択される有機オニウム促進剤の陰イオン部分として使用することができる。架橋剤は、例えば (特許

50

文献 16) (Pat t i s o n) および (特許文献 10) (W o r m) に開示されるポリヒドロキシ化合物など、フルオロエラストマーの架橋剤または共硬化剤として機能することが当技術分野で知られているポリヒドロキシのいずれかであり得る。代表的な芳香族ポリヒドロキシ化合物としては、以下の：ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、およびテトラヒドロキシベンゼン、ナフタレン、およびアントラセン、ならびに以下の式：

【化 2】



(式中、A は、炭素原子 1 ~ 13 個の二官能性の脂肪族、脂環式、もしくは芳香族のラジカル、またはチオラジカル、オキシラジカル、カルボニルラジカル、スルホニルラジカル、またはスルホニルラジカルであり、A は、少なくとも 1 つの塩素原子またはフッ素原子で任意に置換され、x は、0 または 1 であり、n は、1 または 2 であり、ポリヒドロキシ化合物のいずれかの芳香族環が任意に、塩素、フッ素、臭素のうちの少なくとも 1 つの原子で置換されるか、またはカルボキシルラジカルまたはアシルラジカル (例えば、 $-CO R$ (R は、H または $C_1 \sim C_8$ アルキル、アリール、またはシクロアルキル基である) または例えば炭素原子 1 ~ 8 個を有するアルキルラジカルで置換される) のビスフェノールのうちのいずれか 1 つが挙げられる。上記のビスフェノールの式から、 $-OH$ 基はどちらかの環のいずれかの位置 (1 位以外) で結合し得ることが理解される。これらの化合物の 2 種類以上のブレンドもまた使用される。

【0055】

最も有用かつ一般に使用される上記の式の芳香族ポリフェノールの 1 つは、ビスフェノール A F としてさらに一般に知られている、4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデニルビスフェノールである。化合物、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン (ビスフェノール S としても知られる) および 4, 4' - イソプロピリデニルビスフェノール (ビスフェノール A としても知られる) も実際に広く使用されている。

【0056】

脱ヒドロフッ素化剤をベースとする硬化組成物はさらに、酸受容体を含み得る。酸受容体は、無機であっても無機と有機とのブレンドであってもよい。無機受容体の例としては、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、二塩基性亜リン酸鉛、酸化亜鉛、炭酸バリウム、水酸化ストロンチウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。有機受容体としては、エポキシ、ステアリン酸ナトリウム、およびシュウ酸マグネシウムが挙げられる。好ましい酸受容体は、酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムである。酸受容体は、単独で、または組み合わせて使用することができ、好ましくは、フルオロポリマー 100 重量部につき約 2 ~ 25 重量部の範囲の量で使用される。

【0057】

フルオロポリマーが脱ヒドロフッ素化することができ、さらに 1 種以上の硬化部位成分を含む場合、硬化組成物は、脱ヒドロフッ素化反応および硬化部位成分の硬化の両方を生じさせる、硬化成分の組み合わせを含み得ることは明らかである。

【0058】

硬化性フルオロエラストマー組成物は、カーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤、および加工助剤などの他の添加剤を含有することができ、その添加剤が目的の実

10

20

30

40

50

用条件に対して適切な安定性を有するという条件で、組成物中に組み込むことができる。従来のゴム加工装置においてフルオロポリマー、硬化組成物、および他の添加剤を混合することによって、組成物が調製され得る。かかる装置としては、ラバーミル、パンバリーミキサーなどの密閉式混合機、および混合押出機が挙げられる。

【0059】

硬化性フルオロエラストマー組成物を使用して、硬化させてフルオロエラストマーを提供することができる。特定の一実施形態において、硬化性フルオロエラストマー組成物は、押出し成形され、硬化されて、フルオロエラストマー物品、例えばチューブが得られる。他の実施形態において、硬化性フルオロエラストマー組成物は射出成形において使用され、硬化されて、ガスケットまたはリングなどの射出成形物品を提供することができる。

10

【0060】

本発明は、以下の実施例によってさらに説明されるが、本発明をそれに限定するものではない。

【実施例】

【0061】

(測定方法)

希釈ポリマー溶液の溶液粘度を通常、DIN 53726に従って35のメチルエチルケトン(MEK)中の0.16%ポリマー溶液で決定した。ISO/DIS 3105およびASTM D 2515を満たすCannon-Fenske-Routine-Viskosimeter (Fa. Schott社, マインツ/ドイツ(Mainz/Germany))を測定に使用し、ハーゲンバハ補正(Hagenbach correction)を適用した。ハギンス等式(Huggins equation) ($\eta_{red} = [\eta] + k_H \times [\eta]^2 \times c$) および $k_H = 0.34$ のハギンス定数を用いて、このようにして得られた還元粘度 η_{red} を固有粘度 $[\eta]$ に変換した。固有粘度 $[\eta]$ および還元粘度 η_{red} は、物理単位 ml/g で記録される。

20

【0062】

レオメトリー・サイエンティフィック社(Rheometry Scientific)の歪み制御ARESレオメーターを使用して、265でのゼロずり粘度 η_0 を評価した。窒素雰囲気中で25mm平行プレート配置を用いて、周波数掃引実験においてフルオロポリマーの動的機械データを記録した。ひずみは一般に、1~20%の範囲であった。ゼロずり粘度 η_0 は、オーケストレータ・ソフトウェア(orchestrator software)の4パラメーターCarreauフィット関数を使用して推定し、相関係数は通常、 $r^2 = 0.998$ であった。

30

【0063】

メルトフローインデックス(MFI)装置を一定応力レオメーターとして使用し、本明細書に記載のポリマーの押出特性を評価した。単位 g/10分 で示されるメルトフローインデックス(MFI)は、DIN 53735、ISO 12086またはASTM D-1238に従って、温度265にて、直径2.1mm、長さ8.0mmの標準化押出ダイを使用して得た。様々な標準化支持重量(support weight)を適用した(1.2kg、2.16kg、3.8kg、5.0kg、10.0kgおよび21.6kg)。支持重量 m_{MFI} は、以下の実験的關係： $\log[\eta_{app}/Pa] = 1.03 \times \log[m_{MFI}/kg] + 3.88$ を用いて、見掛けのずり断応力に変換することができる。265でのポリマー密度 $1,50g/cm^3$ を用いて、物理単位 1/s で示される見掛けのずり速度 $\dot{\gamma}_{app}$ を、 $\dot{\gamma}_{app} = 1.23 \times MFI$ によってMFIから計算した。押出し成形されたMFIストランドをメルトフラクチャーに関して目視検査した。本明細書に記載の臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_{crit}$ (メルトフラクチャーの開始を示すずり速度)は、 $\tau_{ti} = 1.31e5 Pa$ の補間臨界壁応力を意味する。

40

【0064】

ラテックス粒径の決定は、ISO/DIS 13321に従って、マルバーン・ゼータ

50

ザイザー (Malvern Zetasizer) 1000 HSA を使用して動的光散乱によって行った。測定前に、重合から得られたポリマーラテックスを 0.001 mol/L KCl 溶液で希釈し、測定温度はすべての場合において 20°C であった。

【0065】

本明細書に記載の TFE/HFP/VDF ターポリマーのモル組成は、以下の手順に従って透過型赤外分光法によって決定した：精製原料ゴム $150 \pm 10 \text{ mg}$ をアセトン $2 \pm 0.2 \text{ ml}$ に溶解した。ケマット・テクノロジー (Chemat Technology) KW-4A スピンコーター (750 rpm で 10 秒および 1250 rpm で 20 秒) を使用して、このポリマー溶液を KBr プレス焼結プレート (スペクトラテック社 (Spectra-Tech)) 上に均一に塗布した。このようにして得られたポリマーフィルムをメトラー・トレド (Mettler-Toledo) LP16 ハロゲンランプ下で 60 にて 5 分間乾燥させた。窒素雰囲気下で吸光モードで動作するニコレット (Nicoret) DX 510 FT-IR 分光計の 164 スキャンで、スペクトル範囲 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ におけるポリマー赤外スペクトルを記録した。ポリマーフィルムの厚さを調節して、 1194 cm^{-1} で 0.5 と 0.7 との間の吸光度を得た。生データスペクトルの組成分析は、Grams/32, Vers. 5.1a ソフトウェアの部分最小二乗法 (PLS) によって行った。フッ素含有率 $68.3 \sim 72.6\%$ の範囲 ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$ クロス積分 (cross integration) NMR 技術によって定量化された) の異なる組成を有する、 41 の個々の TFE/HFP/VDF ターポリマー標準試料を用いて、この PLS 法を校正した。

10

20

【0066】

ASTM D 5289-95 に従って、アルファ・テクノロジー移動ダイ (Alpha Technology Moving Die) レオメーター (MDR) モデル 2000 を使用して、 177°C で、予熱なしで、経過時間 12 分 (別段の指定がない限り) および 0.5 アークにて、硬化レオロジー試験 (Cure Rheology Test) を未硬化配合混合物で行った。最小トルク (M_L)、最大トルク (M_H)、つまり、プラトーまたは最大値が得られない場合に、指定時間の間に得られた最も高いトルク、およびトルクの差 ($M_H - M_L$) を記録した。 t_{s2} (M_L を超えて 2 単位増加するまでのトルク時間)、 t'_{50} ($M_L + 0.5 [M_H - M_L]$ に達するトルク時間、および t'_{90} ($M_L + 0.9 [M_H - M_L]$ に達するトルク時間) も記録した。

30

【0067】

約 22 MPa 、 177°C で 10 分間プレスすることによって、プレス加硫試料 ($150 \times 150 \times 2.0 \text{ mm}$ シート、別段の指定がない限り) を物理的特性決定のために調製した。循環エアオープン内にプレス加硫試料を入れることによって、後加硫試料を調製した。オープンを 232°C に維持し、試料を 16 時間処理した。

【0068】

DIN S2 ダイで 2.0 mm シートから切断された試料で、DIN 53504 を用いて、破断点引張強さ、破断点伸び、および 100% 伸びでのモジュラスを決定した。単位はメガパスカル (MPa) で記録する。硬度は、ASTM D 2240-02 法 A を用いて A-2 型ショアーデュロメータで測定した。

40

【0069】

(実施例 1)

インペラ攪拌機システムを備えた総容積 48.5 L の重合反応がまに脱イオン水 29.0 L を充填した。次いで、酸素を含有しない反応がまを 70°C まで加熱し、攪拌システムを 240 rpm に設定した。反応がまに、ジメチルエーテル 4 g 、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 1217 g を充填して絶対圧力 10.2 バールとなり、フッ化ビニリデン (VDF) 180 g を充填して絶対圧力 13.5 バールとなり、テトラフルオロエチレン (TFE) 168 g を充填して絶対反応圧力 15.5 バールとなった。ペルオキシ二硫酸アンモニウム (水 120 ml に溶解された APS) 40 g を添加することによって、重合を開始した。反応が開始したら、反応温度 70°C を維持し、HFP (kg) / VDF (

50

kg)の供給比1.029およびTFE(kg)/VDF(kg)の供給比0.726で気相中にTFE、VDFおよびHFPを供給することによって、絶対反応圧力15.5バールを維持した。VDFの総供給量が105分で2700gに達した時に、モノマーバルブを閉じることによって、モノマーの供給を止めた。10分以内に、モノマー気相が反応して、反応がまの圧力が9.5バールに下がった。次いで、反応器をガス抜きし、3サイクルでN₂でフラッシングした。

【0070】

固形分20.7%および動的光散乱による直径485nmのラテックス粒子を有する、このようにして得られたポリマー分散液36.5kgを反応器の底から取り出した。

【0071】

このポリマー分散液5.0Lを冷蔵庫内で一晚、凍結凝固させた。材料を解凍した後、得られたスポンジ状原料ポリマーを脱塩水で5回洗浄し、ポリマーを絞り、130のオーブン内で12時間乾燥させた。このようにして得られたポリマーは、TFE22.8モル%、HFP22.9モル%、VDF54.3モル%の組成を有し、メチルエチルケトン(MEK)およびテトラヒドロフラン(THF)に容易に溶解することができ、以下に示す物理的特性が示された：

- MFI(265/5)：12.2g/10分
- 265でのゼロずり粘度 η_0 ：3.8e3 Pa·s
- 還元粘度(35でのMEK)：76ml/g
- 固有粘度(35でのMEK)：73ml/g
- LCB I：0.01
- 臨界ずり速度：93 s⁻¹

【0072】

異なる量のジメチルエーテルを有するが、これらの試料および同様に調製された試料から、TFE₂₃/HFP₂₃/VDF₅₄ターポリマーに関して、臨界ずり速度($\dot{\gamma}_{crit.}$)とゼロずり速度粘度 η_0 との間の相関性が確立された。この相関性は以下のとおりである：

$$\log [\dot{\gamma}_{crit.} / s^{-1}] = 5.55 - \log [\eta_0 / Pa \cdot s] \quad \text{等式 1}$$

【0073】

調べたターポリマーが本質的に直鎖のトポロジーを有するという事実に基づいて(LCB Iがゼロに非常に近いことに留意)、ゼロずり粘度 η_0 は、以下のように固有粘度に関連し得る。

$$\eta_0 = 5.5 e^{-8 \times [LCB I]^{5.8}} \quad \text{等式 2}$$

【0074】

(LCBフルオロポリマーの合成)

長鎖分岐状フルオロポリマー(TFE₂₃/HFP₂₃/VDF₂₃ターポリマー)を、本質的に上記の手順に従って製造した。ジメチルエーテルバッチの充填は、それぞれの場合で変化した。さらに、少量のBDFEを重合過程に反応がまにさらに供給した。ジメチルエーテルバッチの充填ならびに使用されたBDFEの総量を、試験結果の物理的データと共に以下の表にまとめる。

【0075】

10

20

30

40

【表 2】

表 1:

		比較例	LCB-FE 1		LCB-FE 2		LCB-FE 3		LCB-FE 4		LCB-FE 5		LCB-FE 6		
Me ₂ O [g]		4.0	3.0		4.5		5.5		3.0		4.0		5.0		
BDFF [g]		0	10		10		10		25		25		25		
BDFF 供給 [%]		0	0.13		0.13		0.13		0.34		0.34		0.34		
IR-組成 TFE/HFP/VDF		22.8/22.9/54.3	23.8/22.3/53.9		22.6/22.0/55.4		24.1/21.8/54.1		22.4/22.1/55.5		24.6/21.3/54.1		22.0/22.3/55.7		
η _{red} [ml/g]		76	77		71		60		83		67.5		64.5		
[η] [ml/g]		73	74		68.5		58		79.5		65		62		
η ₀ (265°C)[Pa·s]		3.8e3	1.8e5		4.0e4		6.3e3		2.5e6		4.5e5		4.0e4		
LCBI [I]		0.01	0.94		0.62		0.39		1.85		1.59		0.79		
γ _{crit.} / Pa		93	26		57		155		14		29		56		
MFI	τ _{app.} / Pa	MFI	γ _{app.}	MFI	γ _{app.}	MFI	γ _{app.}	MFI	γ _{app.}	MFI	γ _{app.}	MFI	γ _{app.}	γ _{app.}	
□-△		[g/10']	[1/s]	[g/10']	[1/s]	[g/10']	[1/s]	[g/10']	[1/s]	[g/10']	[1/s]	[g/10']	[1/s]	[1/s]	
1.2 kg	9.15e3	2.05	2.5	0.25	0.31	0.67	0.82	2.24	2.8	0.08	0.10	0.24	0.30	0.52	0.64
2.16 kg	1.68e4	4.3	5.3	0.58	0.71	1.68	2.1	5.58	6.9	0.29	0.36	0.69	0.85	1.38	1.70
3.8 kg	3.00e4	8.0	9.8	1.55	1.91	4.1	5.0	11.7	14.4	0.66	0.81	1.70	2.1	3.8	4.7
5.0 kg	3.98e4	12.2	15.0	2.70	3.3	10.1	12.4	21.5	26.4	1.4	1.72	3.53	4.3	7.1	8.7
10.0 kg	8.13e4	33	40.6	8.65	10.6	20.2	24.8	54	66.4	5.8	7.1	8.9	11.0	19.2	23.6
21.6 kg	1.80e5	150*)	185*)	45*)	55*)	87*)	107*)	240*)	295*)	37*)	45.5*)	52*)	64*)	85*)	105

*) 押し出し成形 MFI ストランドで観察されたメルトフラクチャー

等式 1 に基づいて、相当する同一分子量の直鎖状フルオロポリマーの臨界ずり速度 $\dot{\gamma}_{crit. (lin.)}$ を計算し得る。分岐状フルオロポリマーに関して確認された値 $\dot{\gamma}_{crit. (br.)}$ を用いて、 $\dot{\gamma}_{crit. (br.)} / \dot{\gamma}_{crit. (lin.)}$ の比を計算することができ、加工特性の向上の因子が数値で表される。これらの値を表 2 にまとめる。

【 0 0 7 7 】

【 表 3 】

表 2:

実施例	$\dot{\gamma}_{crit. (br.)} / \dot{\gamma}_{crit. (lin.)}$	LCBI
LCB-FE 1	13.2	0.94
LCB-FE 2	6.4	0.62
LCB-FE 3	2.8	0.39
LCB-FE 4	102.6	1.85
LCB-FE 5	36.8	1.59
LCB-FE 6	6.3	0.79

10

20

【 0 0 7 8 】

1 の LCBI を有するフルオロポリマーは、同じゼロずり粘度を有する従来技術のポリマーと比較して 10 倍高い臨界ずり速度を示すことが確認される。臨界ずり速度は、2 の LCBI を有する分岐状ポリマーに関しては 100 倍増加する。表 2 に示されるポリマーについて、この観察は、以下の実験式：

$$\log \left[\dot{\gamma}_{crit. (br.)} / \dot{\gamma}_{crit. (lin.)} \right] (LCBI) = 0.99 \quad \text{等式 3}$$

で定量化することができる。

【 0 0 7 9 】

30

この向上した加工挙動は、特にチューブの押出し成形および射出成形の用途に有益である。

【 0 0 8 0 】

(実施例 2)

以下に記載のように、実施例 1 の比較用ポリマーおよび LCB - FE 3 ポリマーをビスフェノール加硫パッケージを使用してプレス加硫し、種々の物理的性質を測定した。それぞれの場合において、ポリマー 100 部を 2 本ロールミルで以下の成分：

- ・トリフェニルベンジルホスホニウムクロリド 1 . 2 8 5 mmol
- ・ビスフェノール - AF 4 . 8 5 mmol
- ・酸化マグネシウム (モートン・インターナショナル社 (Morton International) から市販の Elastomag 170) 3 g
- ・水酸化カルシウム 6 g
- ・カーボンブラック (MT - 990) 30 g

40

と混合した。これらの 2 種類の硬化化合物を硬化レオロジーおよび機械的性質について試験し、互いに比較した。その試験結果を表 3 に報告する。

【 0 0 8 1 】

【表 4】

表 3

	実施例 1	LCB-FE 3
硬化特性 (MDR, 0.5° 12'@177°C)		
最小トルク, ML [インチ/ポンド]	1.2	1.5
最大トルク, MH [インチ/ポンド]	13.8	11.3
MH - ML [インチ/ポンド]	12.7	9.8
Ts2 [分]	1.64	1.95
t'50 [分]	2.48	2.63
t'90 [分]	5.14	5.04
プレス加硫シートの物理的性質		
硬度 (デュロメーター, ショアA)	73	73
引張り強さ [MPa]	14.4	11.2
伸び [%]	319	391
100%モジュラス [MPa]	3.2	2.8

10

20

【0082】

(実施例 3)

本質的に LCB - FE 3 の手順に従って、長鎖分岐状 TFE₂₃/HFP₂₃/VDF₂₃ ターポリマーを調製した。ジメチルエーテルバッチ充填は 5.0 g であり、使用した BDFE の量は 10 g であった。さらに 4 - プロモ - 3, 3, 4, 4, - テトラフルオロブテン - 1 (BTFB) 硬化部位モノマー 66 g (モノマー供給の 0.4 モル%) を、BDFE 10 g と共に重合過程に連続的に供給した。重合に 275 分間要した。このようにして得られた、固形分 20.2% を有する分散液は、動的光散乱による平均直径 448 nm のラテックス粒子を示した。物理的データを以下に示す：

30

- MFI (265 / 1.2) : 11.2 g / 10 分
- MFI (265 / 2.16) : 26.0 g / 10 分
- MFI (265 / 3.8) : 54 g / 10 分
- MFI (265 / 5) : 106 g / 10 分
- MFI (265 / 10) : 230 g / 10 分
- MFI (265 / 21.6) : 841 g / 10 分 (メルトフラクチャーが観察された)
- 265 でのゼロずり粘度 η_0 : 6.8×10^2 Pa · s
- 還元粘度 (35 の MEK) : 40 ml / g
- 固有粘度 (35 の MEK) : 39 ml / g
- LCB I : 0.41
- 臨界ずり速度 : 640 s^{-1}

40

【0083】

このポリマー実施例の臨界ずり速度は、同等な直鎖状ポリマーと比較して 25% 向上している。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		ational application No PCT/US2005/028060
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F14/18 C08K5/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/014900 A1 (HINTZER KLAUS ET AL) 22 January 2004 (2004-01-22) comparative examples 4 and 5; claims paragraphs [0021], [0033]	1-4,7,9, 10,12,13
X	US 2002/028886 A1 (ABE KATSUMI ET AL) 7 March 2002 (2002-03-07) claims; examples paragraphs [0006], [0089] - [0097]	1-4,7,9, 10,12,13
X	EP 0 171 290 A (DU PONT) 12 February 1986 (1986-02-12) cited in the application claims; examples page 7, lines 1-15 page 1, lines 7-13 page 8, lines 1-9	1-4,7,9, 10,12,13
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family 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 "I" 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		Date of mailing of the international search report
30 June 2006		06/07/2006
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) (April 2006)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 ational application No
 PCT/US2005/028060

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 208 314 A (DU PONT) 14 January 1987 (1987-01-14) claims; examples 2,7,8 page 6, line 24 - page 10, line 5 -----	1-6,9, 10,12,13
X	US 4 948 853 A (LOGOTHETIS ANESTIS L) 14 August 1990 (1990-08-14) examples 4-6 column 2, lines 23-36 -----	1-4,9, 10,12,13
X	US 4 983 697 A (LOGOTHETIS ANESTIS L) 8 January 1991 (1991-01-08) column 2, lines 5-38; examples 2-5 -----	1-6,9, 10,12,13
X	US 2003/208004 A1 (SCHMIEGEL WALTER WERNER) 6 November 2003 (2003-11-06) paragraphs [0016], [0060]; claims; examples -----	1-4,9-13
X	EP 0 425 259 A (DU PONT) 2 May 1991 (1991-05-02) page 4, lines 38-53; claims; examples -----	1-4,7,9, 10,12,13
X	US 2001/023280 A1 (DUVALSAINT FRANTZ ET AL) 20 September 2001 (2001-09-20) paragraphs [0059] - [0069]; claims; examples -----	1-4,7, 9-13
X	US 2002/040119 A1 (TANG PHAN L) 4 April 2002 (2002-04-04) claims; examples 1-4,6 paragraphs [0028] - [0040], [0042] - [0044], [0064] -----	1-8
X	US 2004/092684 A1 (LYONS DONALD FREDERICK) 13 May 2004 (2004-05-13) claims; examples -----	1-4,7,9, 10,12,13
X	US 5 447 993 A (LOGOTHETIS ANESTIS L) 5 September 1995 (1995-09-05) claims; examples -----	1,2,5,6, 9,10,12, 13
X	EP 0 424 555 A (DU PONT) 2 May 1991 (1991-05-02) claims -----	1,2,5,6, 9,10,12, 13
X	EP 0 211 251 A (AUSIMONT SPA) 25 February 1987 (1987-02-25) cited in the application page 10, line 18 - page 11, line 17; claims; examples -----	1-4,7,9, 10,12,13
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No
PCT/US2005/028060

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 347 012 A (SOLVAY SOLEXIS S.P.A) 24 September 2003 (2003-09-24) page 8, lines 18-28; claims -----	1,2,7-9, 11
X	US 6 329 469 B1 (BOWERS STEPHEN ET AL) 11 December 2001 (2001-12-11) column 8, lines 22-41; claims; examples -----	1,2,7,9, 11-13
X	US 6 221 971 B1 (TABB DAVID L) 24 April 2001 (2001-04-24) claims; example 4 column 5, line 59 - column 7, line 47 column 3, lines 29-34 -----	1,2,7-13
X	EP 1 160 284 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 5 December 2001 (2001-12-05) paragraphs [0128] - [0132] -----	1,7-9,11
X	US 5 994 487 A (ENOKIDA ET AL) 30 November 1999 (1999-11-30) claims; examples -----	1,7,9, 11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2005/028060**Box II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US2005/028060

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1 (part), 2-6, 7 (part), 9-13 (parts)

A composition comprising an amorphous fluoropolymer that has one or more cure site components

2. claims: 1 (part), 7 (part), 8, 9-13 (parts)

A composition comprising an amorphous fluoropolymer capable of being dehydrofluorinated.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/028060

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004014900	A1	22-01-2004	AU 2003232114 A1 09-02-2004
			CN 1668658 A 14-09-2005
			EP 1539844 A1 15-06-2005
			JP 2005533162 T 04-11-2005
			WO 2004009660 A1 29-01-2004
US 2002028886	A1	07-03-2002	DE 10124126 A1 24-01-2002
			JP 2002037818 A 06-02-2002
EP 0171290	A	12-02-1986	CA 1248286 A1 03-01-1989
EP 0208314	A	14-01-1987	DE 3677076 D1 28-02-1991
			DE 3689832 D1 09-06-1994
			DE 3689832 T2 17-11-1994
			JP 2587578 B2 05-03-1997
			JP 7003101 A 06-01-1995
			JP 7094503 B 11-10-1995
			JP 62015212 A 23-01-1987
US 4948853	A	14-08-1990	DE 69013912 D1 08-12-1994
			DE 69013912 T2 09-03-1995
			EP 0472620 A1 04-03-1992
			JP 2888973 B2 10-05-1999
			JP 4505633 T 01-10-1992
			WO 9014370 A1 29-11-1990
US 4983697	A	08-01-1991	NONE
US 2003208004	A1	06-11-2003	CN 1649917 A 03-08-2005
			EP 1499651 A1 26-01-2005
			JP 2005524728 T 18-08-2005
			WO 03093334 A1 13-11-2003
EP 0425259	A	02-05-1991	CA 2028428 A1 27-04-1991
			DE 69003506 D1 28-10-1993
			DE 69003506 T2 17-02-1994
			JP 1794261 C 14-10-1993
			JP 3221510 A 30-09-1991
			JP 5000406 B 05-01-1993
			US 4948852 A 14-08-1990
US 2001023280	A1	20-09-2001	CN 1422285 A 04-06-2003
			EP 1263797 A1 11-12-2002
			JP 2003524692 T 19-08-2003
			WO 0160869 A1 23-08-2001
			US 6277937 B1 21-08-2001
US 2002040119	A1	04-04-2002	CN 1529717 A 15-09-2004
			CN 1673244 A 28-09-2005
			EP 1325036 A2 09-07-2003
			JP 2004510850 T 08-04-2004
			WO 0228925 A2 11-04-2002
US 2004092684	A1	13-05-2004	CN 1665852 A 07-09-2005
			EP 1551889 A1 13-07-2005
			JP 2005532465 T 27-10-2005
			WO 2004007577 A1 22-01-2004
			US 6646077 B1 11-11-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national application No

PCT/US2005/028060

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5447993	A	05-09-1995	CN 1146776 A	02-04-1997
			DE 69517970 D1	17-08-2000
			DE 69517970 T2	22-02-2001
			EP 0756610 A1	05-02-1997
			JP 9512569 T	16-12-1997
			WO 9528442 A1	26-10-1995
			US 5527861 A	18-06-1996
EP 0424555	A	02-05-1991	US 4983680 A	08-01-1991
EP 0211251	A	25-02-1987	AU 594691 B2	15-03-1990
			AU 5981686 A	15-01-1987
			CA 1281150 C	05-03-1991
			CN 86104545 A	04-02-1987
			DE 3674854 D1	15-11-1990
			ES 2001014 A6	16-04-1988
			IT 1187684 B	23-12-1987
			JP 2023188 C	26-02-1996
			JP 7045554 B	17-05-1995
			JP 62036407 A	17-02-1987
			KR 9040016 B1	05-01-1994
			KR 9040001 B1	05-01-1994
			US 4745165 A	17-05-1988
EP 1347012	A	24-09-2003	BR 0202171 A	13-04-2004
			IT MI20020598 A1	22-09-2003
			JP 2003277563 A	02-10-2003
			US 2003187144 A1	02-10-2003
US 6329469	B1	11-12-2001	US 2001000343 A1	19-04-2001
			US 2002035220 A1	21-03-2002
US 6221971	B1	24-04-2001	DE 69823298 D1	27-05-2004
			DE 69823298 T2	12-05-2005
			EP 0905177 A1	31-03-1999
			JP 11171920 A	29-06-1999
			US 6020440 A	01-02-2000
EP 1160284	A	05-12-2001	CN 1327010 A	19-12-2001
			JP 2001342319 A	14-12-2001
			US 2002016400 A1	07-02-2002
US 5994487	A	30-11-1999	DE 19642029 A1	17-04-1997
			JP 3178312 B2	18-06-2001
			JP 9110937 A	28-04-1997

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100114409

弁理士 古橋 伸茂

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 カスパー , ハラルド

ドイツ連邦共和国 8 4 5 0 4 バークキーシェン , ワーク ジェンドーフ , 3 エム

(72)発明者 ヒンツァー , クラウス

ドイツ連邦共和国 8 4 5 0 4 バークキーシェン , ワーク ジェンドーフ , 3 エム

F ターム(参考) 4J002 BD121 BD141 BD151 BD161 BD181 EJ028 EJ038 EK036 EK046 EQ017

EV297 FD146 FD147 FD148 FD150 GM00

4J100 AA02R AA03R AC21Q AC24P AC26P AC31P AC37Q AC41Q AC42P AC42R

AE38Q AE39Q AE39R AE56Q CA05 FA35