

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6640863号  
(P6640863)

(45) 発行日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(24) 登録日 令和2年1月7日(2020.1.7)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8F 214/26 (2006.01)** CO8F 214/26  
**CO8F 214/28 (2006.01)** CO8F 214/28  
**CO8F 8/22 (2006.01)** CO8F 8/22

請求項の数 9 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2017-542147 (P2017-542147)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年2月12日 (2016.2.12)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(65) 公表番号	特表2018-505283 (P2018-505283A)		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
(43) 公表日	平成30年2月22日 (2018.2.22)	(74) 代理人	100099759
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/017715		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開番号	W02016/130900	(74) 代理人	100123582
(87) 国際公開日	平成28年8月18日 (2016.8.18)		弁理士 三橋 真二
審査請求日	平成29年9月27日 (2017.9.27)	(74) 代理人	100092624
(31) 優先権主張番号	62/115,476		弁理士 鶴田 準一
(32) 優先日	平成27年2月12日 (2015.2.12)	(74) 代理人	100114018
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 南山 知広
(31) 優先権主張番号	62/115,462		
(32) 優先日	平成27年2月12日 (2015.2.12)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

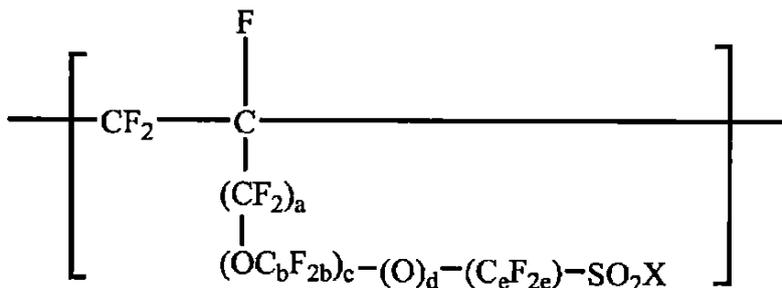
(54) 【発明の名称】 ペンダントスルホニル基を有するテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレン単位と、ヘキサフルオロプロピレン単位と、コポリマーの総量に基づいて0.001~2モル%の範囲の、独立して以下の式

【化1】



(式中、aは0又は1であり、各bは、独立して、1~4であり、cは0~4であり、dは0又は1であり、eは1~6であり、Xは、独立して、-F、-NH<sub>2</sub>、-OH又は-OZ(式中、Zは、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。)によって表される単位と、を含むコポリマーの粒子であって、前記コポリマーが20g/10分~40g/10分の範囲のメルトフローインデックスを有する、コポリ

マーの粒子（但し、コアシェル粒子を除く。）。

【請求項2】

cが0であり、dが1であり、eが1～4である、又は、aが0であり、 $OC_bF_{2b}$ が $OCF_2CF(CF_3)$ であり、cが1又は2であり、dが1であり、eが1～4である、又は、aが1であり、bが1であり、cが0～4であり、dが1であり、eが1～4である、請求項1に記載のコポリマーの粒子。

【請求項3】

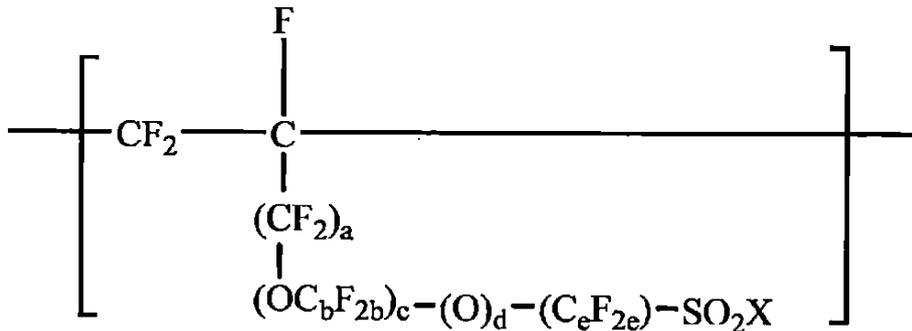
前記コポリマーが、炭素原子 $10^6$ 個あたり最大100個の不安定な末端基を有し、前記不安定な末端基が、 $-COOM$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 及び $-CONH_2$ （式中、Mは、独立して、アルキル基、水素原子、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。）から選択される、請求項1又は2に記載のコポリマーの粒子。

10

【請求項4】

独立して以下の式

【化2】



20

によって表される前記単位が、前記コポリマーの総量に基づいて、0.001～0.5モル%の範囲で存在する、請求項1～3のいずれか一項に記載のコポリマーの粒子。

【請求項5】

前記ヘキサフルオロプロピレン単位が、前記コポリマーの総重量に基づいて、10重量%～17重量%で前記コポリマー中に存在する、請求項1～4のいずれか一項に記載のコポリマーの粒子。

30

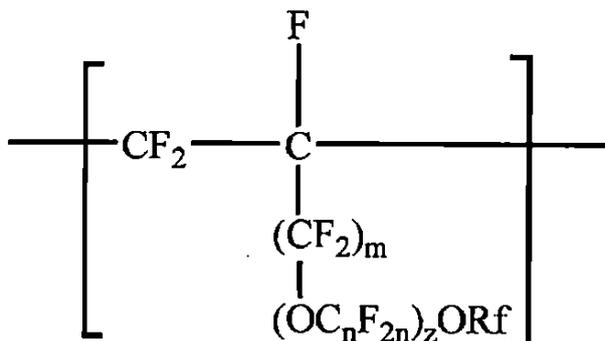
【請求項6】

前記コポリマーが、220～285の範囲の融点を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載のコポリマーの粒子。

【請求項7】

前記コポリマーが、独立して以下の式

【化3】



40

50

(式中、各  $n$  は、独立して、1 ~ 6 であり、 $m$  は 0 又は 1 であり、 $z$  は、0、1 又は 2 であり、 $R_f$  は、1 ~ 8 個の炭素原子を有しかつ任意に 1 つ以上の - O - 基が介在する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。) によって表される単位を更に含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のコポリマーの粒子。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコポリマーの粒子から得られる押出成形物品。

【請求項 9】

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、独立して式  $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - (O)_d - (C_eF_{2e}) - SO_2X$  (式中、 $a$  は 0 又は 1 であり、各  $b$  は、独立して、1 ~ 4 であり、 $c$  は 0 ~ 4 であり、 $d$  は 0 又は 1 であり、 $e$  は 1 ~ 6 であり、 $X$  は、独立して、- F、- NH<sub>2</sub>、- OH 又は - OZ (式中、 $Z$  は、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。) である。) によって表される少なくとも 1 つの化合物と、を含む構成成分、を共重合させること、を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のコポリマーの粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2015年2月12日に出願された米国特許仮出願第62/115,476号、同第62/115,462号及び同第62/115,470号の優先権を主張するものであり、その開示の全容が参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

FEP (すなわち、フッ素化エチレン-プロピレンコポリマー) という名称で知られているテトラフルオロエチレン (TFE) 及びヘキサフルオロプロピレン (HFP) の溶融加工可能なコポリマーは、耐薬品性、耐候性、低可燃性、熱安定性及び優れた電気的特性などの有用な特性を有する。このような有益な特性は、これらフルオロポリマーを、例えば、チューブ、パイプ、ホイル及びフィルムなどの物品において有用ならしめる。FEP コポリマーの様々な実施形態は、ワイヤ及びケーブル用のコーティングとして有用であることが報告されている。例えば、米国特許第5,677,404号及び同第5,703,185号 (それぞれ Blair)、同第6,541,588号 (Kaulbach)、同第6,743,508号及び同第7,923,519号 (それぞれ Kono)、並びに同第7,122,609号及び同第7,126,056号 (それぞれ Earnest) を参照。特定の TFE 及び FEP コポリマーは、ポリマー加工添加剤として有用であることが報告されている。例えば、米国特許第5,089,200号 (Chapmanら) 及び同第5,010,130号 (Chapmanら) を参照。

【0003】

テトラフルオロエチレンとのコポリマーとしてペルフルオロアルコキシアルキルビニルエーテルを使用することが、米国特許第7,060,772号 (Hintzer) に報告されている。

【発明の概要】

【0004】

本開示は、例えば、ワイヤコーティングに有用なテトラフルオロエチレン (TFE) コポリマーを提供する。30 ± 10 のメルトフローインデックス (MFI) では、上記のコポリマーは、典型的には、高速で押出成形され得る。ポリマー骨格に沿って組み込まれるスルホニル基を有すると、高温及び高速押出成形に有用な、金属に対する優れた接着性及び熱安定性のバランスを得ることができる。

【0005】

一態様では、本開示は、テトラフルオロエチレン単位と、ヘキサフルオロプロピレン単位と、コポリマーの総量に基づいて 0.001 ~ 2 モルパーセント (モル%) の範囲の、独立して以下の式

10

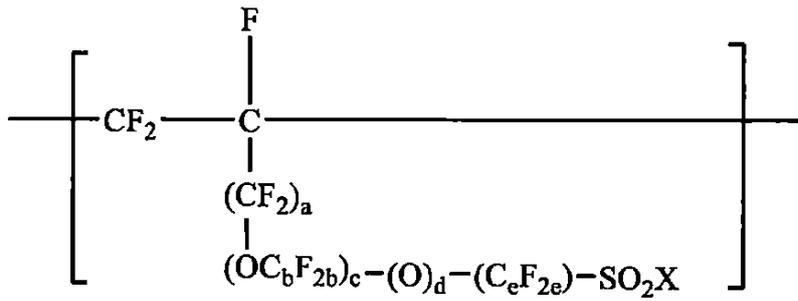
20

30

40

50

## 【化1】



10

によって表される単位と、を有するコポリマー、を提供する。これら単位中、aは0又は1であり、各bは、独立して、1～4であり、cは0～4であり、dは0又は1であり、eは1～6である。-SO<sub>2</sub>X基中、Xは、独立して、-F、-NH<sub>2</sub>、-OH又は-OZ（式中、Zは、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。）である。上記のコポリマーは、20グラム/10分（g/10分）～40g/10分の範囲のメルトフローインデックスを有する。

## 【0006】

別の態様では、本開示は、押出成形物品の製造方法を提供する。上記の方法は、上記のコポリマーを含む熔融組成物、を押出成形すること、を含む。いくつかの実施形態では、熔融組成物は、上記のコポリマーからなる。いくつかの実施形態では、押出成形物品は、フィルム、チューブ、パイプ又はホースである。いくつかの実施形態では、熔融組成物は、導体上に押出成形される。いくつかの実施形態では、熔融組成物は、ケーブル上に押出成形される。

20

## 【0007】

別の態様では、本開示は、上記のコポリマーを含む押出成形物品、を提供する。いくつかの実施形態では、押出成形物品は、フィルム、チューブ、パイプ又はホースである。いくつかの実施形態では、押出成形物品は、その上に押出成形されたコポリマーを有する導体である。いくつかの実施形態では、押出成形物品は、その上に押出成形されたコポリマーを有するケーブルである。

30

## 【0008】

別の態様では、本開示は、上記のコポリマーの製造方法を提供する。上記の方法は、テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレンと、独立して式CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>)<sub>c</sub>-(O)<sub>d</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>-SO<sub>2</sub>X（式中、aは0又は1であり、各bは、独立して、1～4であり、cは0～4であり、dは0又は1であり、eは1～6であり、Xは、独立して、-F、-NH<sub>2</sub>、-OH又は-OZ（式中、Zは、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。）である。）によって表される少なくとも1つの化合物と、を含む構成成分、を共重合させること、を含む。

## 【0009】

共重合は、例えば、水性乳化重合又は懸濁重合によって実施してよい。

40

## 【0010】

フルオロポリマーを金属と接触させる実施形態では、本明細書に開示するコポリマー中の-SO<sub>2</sub>X基は、金属に対する優れた接着性を提供することができる。本明細書に開示するコポリマー中の-SO<sub>2</sub>X基は、本明細書において不安定な末端基と称される-COOM、-CH<sub>2</sub>OH、-COF及び-CONH<sub>2</sub>よりも安定である。したがって、-SO<sub>2</sub>X基は、不安定な末端基を有するポリマーを加工するときに典型的に観察される変色を引き起こさない。更に、後フッ素化（post-fluorination）は、本明細書に開示するコポリマー中の-SO<sub>2</sub>X基を除去することなく、不安定な末端基を排除するのに有用である。

50

## 【0011】

本願では、

「a」、「an」、及び「the」などの用語は、単数の実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般部類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つの」と互換的に使用される。

## 【0012】

リストの前の語句「のうちの少なくとも1つを含む」とは、リスト中の項目のうちいずれか1つ、及びリスト中の2つ以上の項目の任意の組合せを含むことを指す。リストの前の語句「少なくとも1つの」とは、リスト中の項目のうちいずれか1つ、又はリスト中の2つ以上の項目の任意の組合せを指す。

10

## 【0013】

用語「ペルフルオロ」及び「ペルフッ素化」とは、全てのC-H結合がC-F結合に置換されている基を指す。

## 【0014】

例えば、ペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキレン基に関する語句「少なくとも1つの-O-基が介在する」とは、-O-基の両側にペルフルオロアルキル又はペルフルオロアルキレンの一部を有することを指す。例えば、 $-CF_2CF_2-O-CF_2-CF_2-$ は、-O-基が介在するペルフルオロアルキレン基である。

## 【0015】

全ての数値範囲は、特に断りのない限り、これらの範囲の端点、及び端点と端点との間の非整数値を含む（例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む）。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

本開示に係るコポリマーは、様々な用途に有用であり得る。例えば、本開示に係るコポリマーは、絶縁ケーブル又はワイヤに有用である。このような絶縁ケーブルは、例えば、通信ケーブル（例えば、「ローカルエリアネットワーク」（LAN）ケーブルなどのデータ転送ケーブル）として有用であり得る。一般的に、絶縁ケーブルは、熔融コポリマーをチューブの形状に押し出しコーティングし、次いで、その軸方向に樹脂チューブの中心部を通して、コアワイヤを挿入することによって、上記のコポリマーをドロダウンすることによって製造することができる。用語「ドロダウン」とは、本明細書で使用するとき、比較的大きな断面積の開口部を有するダイから、その最終的に意図する寸法に押し出し成形された熔融樹脂を延伸することを意味する。ドロダウンは、ドロダウン比（DDR）によって特徴付けられ、当該比は、ダイの開口部の断面積の、最終製品の絶縁材料の断面積に対する比である。一般的に、ドロダウン比は、好適には、50~150である。

30

## 【0017】

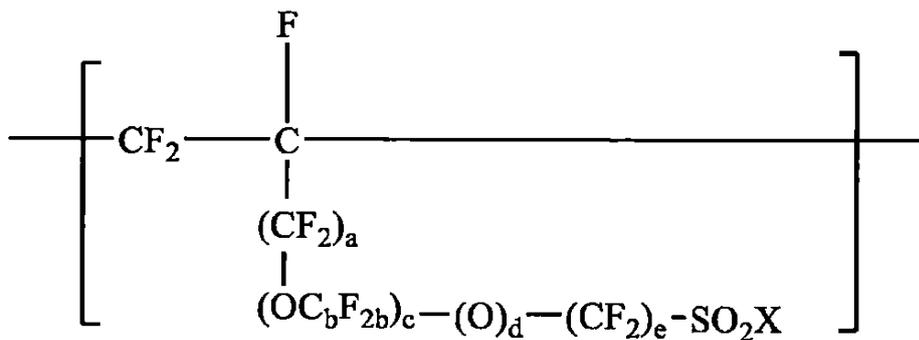
本開示に係るコポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）及びヘキサフルオロプロピレン（HFP）のコポリマーである。本開示に係るコポリマーは、少なくとも部分的に結晶質のフルオロプラスチックである。当業者は、少なくとも部分的に結晶質のフルオロプラスチックを製造するために、当該コポリマー中に含まれるHFPの量を選択することができる。HFPは、上記のコポリマーの総重量に基づいて、5重量パーセント（wt.%）~22重量%の範囲、10重量%~17重量%の範囲、11重量%~16重量%の範囲、又は11.5重量%~15.8重量%の範囲で存在してよい。

40

## 【0018】

本開示に係るコポリマーは、独立して以下の式

## 【化2】



10

(式中、aは0又は1であり、各bは、独立して、1～4であり、cは0～4であり、dは0又は1であり、eは1～6であり、Xは、独立して、-F、-NH<sub>2</sub>、-OH又は-OZ(式中、Zは、独立して、金属カチオン(例えば、ナトリウム又はカリウムなどのアルカリ金属カチオン)又は四級アンモニウムカチオン(例えば、アルキルが1～4個、1～3個又は1～2個の炭素原子を有するテトラアルキルアンモニウム)である。)によって表される-SO<sub>2</sub>X基を含む共重合単位、を更に含む。いくつかの実施形態では、Xは、独立して、-F、-OH又は-OZである。いくつかの実施形態では、Xは、独立して、-OH又は-OZである。これら実施形態のうちのいくつかでは、Zは、金属カチオン(例えば、ナトリウム又はカリウムなどのアルカリ金属カチオン)である。いくつかの実施形態では、bは、1～3、1～2又は1である。いくつかの実施形態では、cは、0、1若しくは2、1若しくは2、又は0若しくは1である。いくつかの実施形態では、eは、1～4、1～3又は1～2である。いくつかの実施形態では、cは0であり、dは1であり、eは1～4である。いくつかの実施形態では、aは0であり、OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>はOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)であり、cは1又は2であり、dは1であり、eは1～4である。いくつかの実施形態では、aは1であり、bは1であり、cは0～4であり、dは1であり、eは1～4である。C<sub>e</sub>F<sub>2e</sub>は、直鎖又は分枝鎖であってよい。いくつかの実施形態では、C<sub>e</sub>F<sub>2e</sub>は、(CF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>と表記することもでき、これは、直鎖状ペルフルオロアルキレン基と称される。cが2である場合、2つのC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>基中のbは、独立して選択してよい。しかし、C<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>基内では、bは独立して選択されないことを当業者は理解する。

20

30

## 【0019】

これら-SO<sub>2</sub>X基を含む単位は、独立して式CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>)<sub>c</sub>-(O)<sub>d</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>-SO<sub>2</sub>X(式中、a、b、c、d、e及びXは、上に定義したとおりである。)によって表される1つ以上のオレフィンモノマーを、共重合させる構成成分中に含めることによって、コポリマーに組み込むことができる。式CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-(OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>)<sub>c</sub>-(O)<sub>d</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>e</sub>-SO<sub>2</sub>Xによって表される好適なオレフィンモノマーの例としては、CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>X、CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>X、CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>X、CF<sub>2</sub>=CF-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X、CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X及びCF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>Xが挙げられる。特定のこれらオレフィンモノマーは、市販されている。他のものは、公知の方法によって調製することができる。例えば、米国特許第3,282,875号(Connolly)、同第3,718,627号(Grot)、同第4,267,364号(Grot)及び同第4,273,729号(Krespan)を参照。

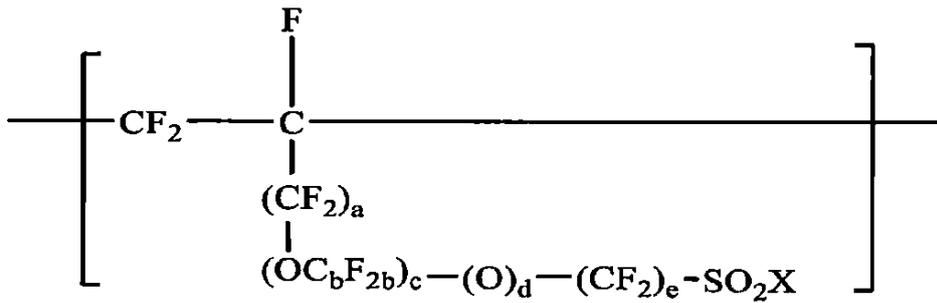
40

## 【0020】

独立して以下の式

50

## 【化3】



10

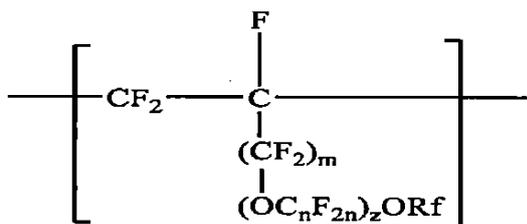
によって表される共重合単位は、コポリマーの総量に基づいて0.001モル%~2モル%の範囲で本開示に係るコポリマー中に存在する。いくつかの実施形態では、この式によって表される共重合単位は、コポリマーの総量に基づいて、1.5、1.0、0.5、0.4、0.3、0.25又は0.2モル%以下の量で当該コポリマー中に存在する。いくつかの実施形態では、この式によって表される共重合単位は、コポリマーの総量に基づいて、0.5モル%未満の量で当該コポリマー中に存在する。いくつかの実施形態では、この式によって表される共重合単位は、少なくとも0.003モル%、0.005モル%又は0.01モル%の量で当該コポリマー中に存在する。上記の共重合単位は、0.001モル%~2モル%、0.003モル%~1.5モル%、0.005モル%~0.5モル%又は0.005モル%~0.45モル%の範囲で当該コポリマー中に存在し得る。本開示に係るコポリマーは、上記の実施形態のいずれかに係るこれら共重合単位のうちの1つ以上の任意の組合せを含み得る。

20

## 【0021】

いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、独立して以下の式

## 【化4】



30

(式中、mは0又は1であり、各nは、独立して、1~6であり、zは、0、1又は2であり、Rfは、1~8個の炭素原子を有しかつ任意に1つ以上の-O-基が介在する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。)によって表される単位を更に含む。いくつかの実施形態では、mは0であり、zは1又は2である。これら実施形態のうちのいくつかでは、nは、1~4、又は1~3、又は2~3、又は2~4である。いくつかの実施形態では、nは1又は3である。いくつかの実施形態では、nは3である。C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>は、直鎖又は分枝鎖であってよい。いくつかの実施形態では、C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>は、(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>と表記することもでき、これは、直鎖状ペルフルオロアルキレン基と称される。いくつかの実施形態では、C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>は、-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-である。いくつかの実施形態では、C<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>は、分枝状であり、例えば、-CF<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)-である。いくつかの実施形態では、(OC<sub>n</sub>F<sub>2n</sub>)<sub>z</sub>は、-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>-[O(CF<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>]<sub>0-1</sub>によって表される。いくつかの実施形態では、Rfは、任意に4個、3個、又は2個以下の-O-基が介在する、1~8個(又は1~6個)の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。いくつかの実施形態では、Rfは、任意

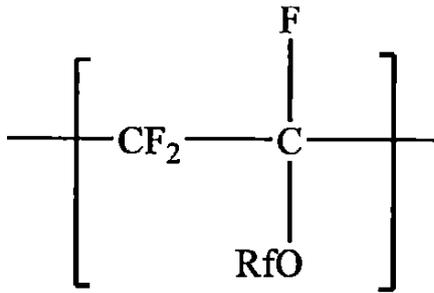
40

50





## 【化 8】



10

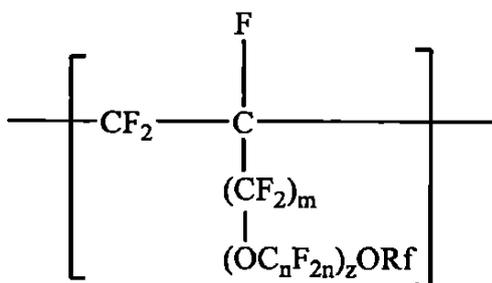
(式中、Rfは、任意に1つ以上の-O-基が介在する、1~8個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。)によって表されることを理解すべきである。これら実施形態のうちいくつかでは、Rfは、1~8個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基(すなわち、1つ以上の-O-基が介在していない。)である。いくつかの実施形態では、Rfは、1~6個、1~5個、1~4個又は1~3個の炭素原子を有する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。これら単位は、典型的には、ペルフルオロアルキルビニルエーテル[例えば、ペルフルオロメチルビニルエーテル( $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_3$ )、ペルフルオロエチルビニルエーテル( $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ )及びペルフルオロプロピルビニルエーテル( $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ )]を、共重合させる構成成分中に含まれることによってコポリマーに組み込まれる。他の実施形態では、本開示に係るコポリマーは、このようなペルフルオロアルキルビニルエーテル由来の単位を実質的に含まない。例えば、当該コポリマーは、0.02、0.01又は0.005モル%以下のこのようなペルフルオロアルキルビニルエーテル由来の単位を含み得る。用語「実質的に含まない」は、これらペルフルオロアルキルビニルエーテル由来の単位を全く含まないコポリマーも含む。

20

## 【0025】

以下の式

## 【化 9】



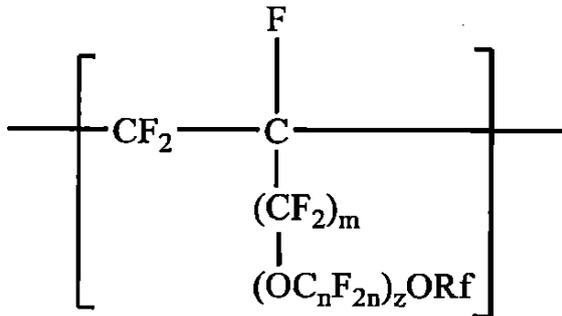
40

によって表される単位を含む本開示に係るコポリマーのいくつかの実施形態では、mは1であり、zは0であり、Rfは、その実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである。これら実施形態では、本開示に係るコポリマーは、独立して式 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{ORf}$ (式中、Rfは、その実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである。)によって表される少なくとも1つのペルフルオロアルキルアリルエーテルを、共重合させる構成成分中に含まれることによって調製することができる。好適なペルフルオロアルキルアリルエーテルの例としては、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{C}_2\text{F}_5$ 及び $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{C}_3\text{F}_7$ が挙げられる。

## 【0026】

50

独立して以下の式  
【化 1 0】



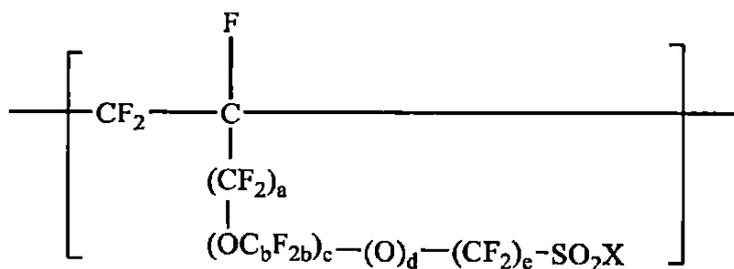
10

によって表される共重合単位は、当該コポリマーの総量に基づいて、0.02モル%～2モル%の範囲で本開示に係るコポリマー中に存在し得る。いくつかの実施形態では、この式によって表される共重合単位は、1.5モル%以下又は1.0モル%以下の量で存在する。いくつかの実施形態では、この式によって表される共重合単位は、少なくとも0.03モル%又は0.05モル%の量で当該コポリマー中に存在する。共重合単位は、0.02モル%～2モル%、0.03モル%～1.5モル%又は0.05モル%～1.0モル%の範囲で当該コポリマー中に存在し得る。本開示に係るコポリマーは、上記の実施形態のいずれかに係るこれら共重合単位のうちの1つ以上の任意の組合せを含み得る。

20

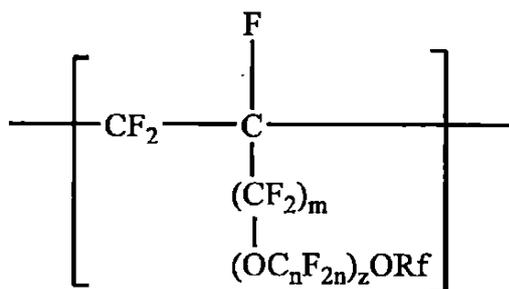
【0027】

いくつかの実施形態では、独立して以下の式  
【化 1 1】



30

によって表される共重合単位及び独立して以下の式  
【化 1 2】



40

によって表される共重合単位は、コポリマーの総量に基づいて0.02モル%～2モル%の合計量で本開示に係るコポリマー中に存在する。いくつかの実施形態では、これら式によって表される共重合単位は、1.5モル%以下又は1.0モル%以下の合計量で当該

50

コポリマー中に存在する。いくつかの実施形態では、これら式によって表される共重合単位は、少なくとも0.03モル%又は0.05モル%の合計量で当該コポリマー中に存在する。これら式によって表される共重合単位は、0.02モル%~2モル%、0.03モル%~1.5モル%又は0.05モル%~1.0モル%の合計量で当該コポリマー中に存在し得る。これら実施形態のいずれかにおいて、 $-SO_2X$ 基を含有する共重合単位は、コポリマーの総量に基づいて、少なくとも0.001モル%の量で存在する。

【0028】

いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、 $220 \sim 285$ 、いくつかの実施形態では、 $235 \sim 275$ 、 $240 \sim 275$ 、又は $245 \sim 265$ の融点を有する。

10

【0029】

特定のフルオロプラスチックの分子量は、多くの場合、熔融粘度又はメルトフローインデックス(MFI、例えば、 $372 / 5 \text{ kg}$ )によって特徴付けられる。本開示に係るコポリマーは、 $30 \pm 10 \text{ g} / 10$ 分のMFIを有する。いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、 $30 \pm 5 \text{ g} / 10$ 分又は $30 \pm 3 \text{ g} / 10$ 分のMFIを有する。MFIが $30 \pm 10 \text{ g} / 10$ 分であるとき、高速押出成形が可能であり、押出成形されたポリマーを容易にドロダウンすることができ、メルトフラクチャ(すなわち、押出成形されたポリマーの異常な流動及び表面粗さ)が最小化される。MFIが $20 \text{ g} / 10$ 分未満である場合、高い押出成形速度を達成することが困難である。また、約40以下のMFIを有するFEPは、典型的には、高温で流動する傾向が低いことから、より高いMFIを有するFEPコポリマーよりも優れたケーブル下燃焼性能評価(under cable burn performance evaluation)となる。本開示に係るコポリマーは、重合中に用いられる開始剤及び/又は連鎖移動剤(これらはいずれも当該コポリマーの分子量及び分子量分布に影響を与える。)の量を調整することによって、 $30 \pm 10 \text{ g} / 10$ 分のMFIを有するように調整することができる。また、MFIは、開始剤を重合に添加する速度によっても制御することができる。また、モノマー組成の変化もMFIに影響を与え得る。本開示の目的のために、MFIは、以下の「実施例」に記載の試験方法に従って測定される。

20

【0030】

所与のMFIでは、これら実施形態のいずれかにおいて本明細書に記載するとおり、比較低レベルの式 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_2b)_c - (O)_d - (CF_2)_e - SO_2X$ によって表されるコモノマー及び任意に式 $CF_2 = CF(CF_2)_m (OC_nF_2n)_z ORf$ によって表されるコモノマーであっても、FEPコポリマーの特性を改善することができる。例えば、低レベルであっても、これらコモノマーのうち少なくとも1つは、FEPコポリマーの伸長粘度を増大させることができ、FEPコポリマーの破裂耐久性及びケーブル燃焼性能に対して正の効果を有する。

30

【0031】

発泡絶縁ケーブルの生産は、ソリッド絶縁ワイヤの高ライン速度生産とは異なり、発泡絶縁ケーブルの生産では、より低いMFIが有用である。したがって、いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは発泡していない。これら実施形態では、上記のコポリマーは、一般的に、フォームセル核剤(例えば、窒化ホウ素と合わせてもよく、合わせなくてもよい、 $F(CF_2)_x CH_2CH_2$ -スルホン酸若しくは塩又はホスホン酸若しくは塩(式中、 $x$ は、6、8、10又は12である。)又はこれらの混合物である。)を含まない。同様に、本開示に係る及び/又は本開示に従って製造される押出成形物品のいくつかの実施形態では、押出成形物品は、発泡しておらず、フォームセル核剤を含んでもいない。これら実施形態のうちいくつかでは、押出成形物品は、発泡絶縁ケーブルではない。

40

【0032】

しかし、一部の用途では、本開示に係るコポリマーを発泡させることが望ましい場合がある。これら実施形態では、上記のコポリマーは、上記のフォームセル核剤を含んでよい。同様に、本開示に係る及び/又は本開示に従って製造される押出成形物品のいくつ

50

かの実施形態では、押出成形物品は、発泡しているか又はフォームセル核剤を含む。これら実施形態のうちいくつかでは、押出成形物品は、発泡絶縁ケーブルである。

【0033】

例えば、上記のコポリマーの分子量分布が非常にブロードであるとき、FEPコポリマーについて高い押出成形速度を達成することができる米国特許第4,552,925号(Nakagawara)に報告されている。ブロードな分子量分布を達成するために、(例えば、MFIによって測定したとき)分子量が大きく異なる少なくとも2つのFEPコポリマーの混合物を用いてよい。所望の混合物は、多くの場合、構成成分を別々に重合させ、それを溶融ペレット化する前に、格子、反応器ビーズ、又は綿毛の形態で混合することによって生成される。したがって、これら混合物の製造は、面倒であり、コストのかかるプロセスである。

10

【0034】

対照的に、いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは比較的低い多分散度を有する。上記のコポリマーの重量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比である多分散度は、約2.5、2.3、2.2、又は2.0以下であり得る。多分散度は、わずか1.5であってもよい。多分散度は、以下の「実施例」に記載のW.H.Tumellino in Polym. Eng. Sci. 26, 1339 (1986)に公開されている方法の修正版に従って測定される。

【0035】

本開示に係るコポリマーは、様々な方法で調製することができる。便利には、本開示に係るコポリマーの製造方法は、ラジカル水性乳化重合を含む。

20

【0036】

乳化重合を実施するとき、ペルフルオロ化又は部分フルオロ化乳化剤が有用であり得る。一般的に、これらフルオロ化乳化剤は、ポリマーに対して約0.02重量%~約3重量%の範囲で存在する。フルオロ化乳化剤を用いて生成されたポリマー粒子は、典型的には、動的光散乱技術によって測定したとき、約10ナノメートル(nm)~約300nmの範囲、いくつかの実施形態では、約50nm~約200nmの範囲の平均直径を有する。好適な乳化剤の例としては、式 $[R_f - O - L - COO^-]_i X^{i+}$ (式中、Lは、直鎖の部分若しくは完全フルオロ化アルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表し、 $R_f$ は、直鎖の部分若しくは完全フルオロ化脂肪族基、又は1つ以上の酸素原子が介在している直鎖の部分若しくは完全フルオロ化脂肪族基を表し、 $X^{i+}$ は、価数iを有するカチオンを表し、iは、1、2又は3である。)を有するペルフルオロ化及び部分フルオロ化乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許第7,671,112号(Hintzer)を参照)。また、好適な乳化剤の更なる例としては、式 $CF_3 - (OCF_2)_x - O - CF_2 - X$ (式中、xは1~6の値を有し、Xは、カルボン酸基又はその塩を表す)及び式 $CF_3 - O - (CF_2)_3 - (OCF(CF_3) - CF_2)_y - O - L - Y$ (式中、yは0、1、2又は3の値を有し、Lは、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 及び $-CF_2CF_2-$ から選択される二価結合基を表し、Yは、カルボン酸基又はその塩を表す)を有するペルフルオロ化ポリエーテル乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許出願公開第2007/0015865号(Hintzer)を参照)。他の好適な乳化剤としては、式 $R_f - O(CF_2CF_2O)_x CF_2COOA$ (式中、 $R_f$ は、 $C_bF_{(2b+1)}$ であり、bが1~4Sであり、Aは、水素原子、アルカリ金属又は $NH_4$ であり、xは1~3の整数である。)を有するペルフルオロ化ポリエーテル乳化剤が挙げられる。

30

40

【0037】

(例えば、米国特許出願公開第2006/0199898号(Funakira)を参照)。また、好適な乳化剤としては、式 $F(CF_2)_bO(CF_2CF_2O)_xCF_2COOA$ (式中、Aは、水素原子、アルカリ金属又は $NH_4$ であり、bは3~10の整数であり、xは0又は1~3の整数である。)を有するペルフルオロ化乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許出願公開第2007/0117915号(Funakira)を参照)。更なる好適な乳化剤としては、米国特許第6,429,258号(Morgan)に記載

50

のフッ素化ポリエーテル乳化剤、及びペルフルオロアルコキシのペルフルオロアルキル構成成分が4～12個の炭素原子又は7～12個の炭素原子を有するペルフッ素化又は部分フッ素化アルコキシ酸及びその塩が挙げられる。(例えば、米国特許第4,621,116号(Morganら)を参照)。また、好適な乳化剤としては、式 $[R_f - (O)_t - CHF - (CF_2)_x - COO - ]_i X^{i+}$ (式中、 $R_f$ は、任意に1つ以上の酸素原子が介在している部分的又は完全フッ素化脂肪族基を表し、 $t$ は0又は1であり、 $x$ は0又は1であり、 $X^{i+}$ は、価数 $i$ を有するカチオンを表し、 $i$ は1、2又は3である。)を有する部分フッ素化ポリエーテル乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許出願公開第2007/0142541号(Hintzerら)を参照)。更なる好適な乳化剤としては、米国特許出願公開第2006/0223924号、同第2007/0060699号及び同第2007/0142513号(それぞれTsudaら)並びに同第2006/0281946号(Moritaraら)に記載のペルフッ素化又は部分フッ素化エーテル含有乳化剤が挙げられる。フルオロアルキルカルボン酸及びその塩、例えば、6～20個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルカルボン酸及びその塩、例えば、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム(APFO)及びペルフルオロノナン酸アンモニウム(例えば、米国特許第2,559,752号(Berry)を参照)も有用であり得る。

#### 【0038】

必要に応じて、米国特許第5,442,097号(Obermeierら)、同第6,613,941号(Felixら)、同第6,794,550号(Hintzerら)、同第6,706,193号(Burkardら)及び同第7,018,541号(Hintzerら)に記載のとおり、フルオロポリマーラテックスから乳化剤を除去又は再利用してもよい。

#### 【0039】

本開示に係るコポリマーの製造方法のいくつかの実施形態では、乳化剤を用いずに重合プロセスを実施してもよい(例えば、非フッ素化乳化剤)。

#### 【0040】

本開示に係るコポリマーの製造方法のいくつかの実施形態では、重合プロセスを開始させるために水溶性開始剤が有用であり得る。ペルオキシ硫酸の塩、例えば、過硫酸アンモニウム又は過硫酸カリウムは、典型的には、単独で適用されるか、又は時には、還元剤、例えば、亜硫酸水素塩若しくはスルフィン酸塩(例えば、米国特許第5,285,002号及び同第5,378,782号(いずれもGrootaert)に開示されているフッ素化スルフィン酸塩)又はヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩(商品名「RONGALIT」として販売、BASF Chemical Company, New Jersey, USA)の存在下で適用される。開始剤及び還元剤(存在する場合)の選択は、上記のコポリマーの末端基に影響を与える。開始剤及び還元剤の濃度範囲は、水性重合媒体に基づいて、0.01重量%～5重量%で変動し得る。

#### 【0041】

いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、 $-SO_2X$ 末端基(式中、 $X$ は、その実施形態のいずれかに上記したとおりである。)を含む。このような末端基は、重合プロセス中に $SO_3^-$ 基を生成することによって導入することができる。亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩(例えば、亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸カリウム)の存在下でペルオキシ硫酸の塩を用いるとき、重合プロセス中に $SO_3^-$ 基が生成され、その結果、 $-SO_3^-$ 末端基が生じる。亜硫酸塩又は亜硫酸水素塩の、ペルオキシ硫酸塩に対する化学量論比を変化させることによって、 $-SO_2X$ 末端基の量を変化させることができる。

#### 【0042】

上記の開始剤及び乳化剤の大部分は、最も高い効率を示す最適pH範囲を有する。この理由から、時にバッファが有用である。バッファとしては、リン酸塩、酢酸塩若しくは炭酸塩(例えば、 $(NH_4)_2CO_3$ 又は $NaHCO_3$ )バッファ、又は任意の他の酸若しくは塩基、例えば、アンモニア若しくはアルカリ金属水酸化物が挙げられる。バッファの濃度範囲は、水性重合媒体に基づいて、0.01重量%～5重量%で変動し得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、最高 1 0 0 p p m、1 5 0 p p m、又はそれ以上のアルカリ金属カチオン又はアルカリ土類金属カチオンを含んでいてよい。アルカリ金属塩又は塩基を開始剤又はバッファとして用いるとき、例えば、本開示に係るコポリマーは、一般的に、少なくとも 5 0 p p m のアルカリ金属カチオンを含む。本開示に係るコポリマーの製造方法の他の実施形態では、アルカリ金属カチオンを添加することなく重合を実施する。これら実施形態では、別の一般的な開始剤、又は過硫酸アンモニウムとの共開始剤である過硫酸カリウムは使用しない。また、米国特許第 5 , 1 8 2 , 3 4 2 号 ( F e i r i n g r a ) に開示されているとおり、有機開始剤を使用することも可能である。生成されるコポリマーは、5 0 p p m 未満のアルカリ金属カチオン、いくつかの実施形態では、2 5 p p m 未満、1 0 p p m 未満又は 5 p p m 未満のアルカリ金属カチオンを有し得る。このような低いアルカリ金属含量を達成するために、重合及び洗浄の水を脱イオン化してよい。上記のコポリマー中のアルカリ金属塩濃度を最小化することによって、押出成形ダイの外面又はダイ内部のガイド先端における高速導体コーティング操作中に形成され得るガイドルールの形成を最小化することができる。このガイドルールは、最小化されない場合、溶融物及び/又は導体に沿って周期的に生じて不所望の塊を形成し、そして、コーンブレイク ( cone-breaks ) を生じさせ得る。

10

## 【 0 0 4 4 】

上記のコポリマーのアルカリ金属イオン含量は、以下の「実施例」に記載の方法に従って当該コポリマーを燃焼させ、残渣を酸性水溶液に溶解させた後にフレイム原子吸光分析によって測定することができる。アナライトとしてのカリウムについては、検出下限は 1 p p m 未満である。

20

## 【 0 0 4 5 】

H<sub>2</sub>、低級アルカン、アルコール、エーテル、エステル及びフッ化メチレンなどの典型的な連鎖移動剤は、本開示に係るコポリマーの調製において有用であり得る。主に連鎖移動を介した終結によって、約 2 以下の多分散度が得られる。本開示に係る方法のいくつかの実施形態では、連鎖移動剤を全く用いることなく重合を実施する。時に、連鎖移動剤の非存在下でより低い多分散度が達成され得る。再結合によって、典型的には、小さな変換については約 1 . 5 の多分散度が得られる。

30

## 【 0 0 4 6 】

有用な重合温度は、4 0 ~ 1 2 0 の範囲であり得る。典型的には、重合は、4 0 ~ 1 0 0 又は 5 0 ~ 8 0 の温度範囲で実施される。重合圧力は、通常、0 . 8 M P a ~ 2 . 5 M P a の範囲、いくつかの実施形態では、1 . 0 M P a ~ 2 . 0 M P a の範囲である。H F P は、例えば、Modern Fluoropolymers, John Scheirs 編, Wiley & Sons, 1997, p. 241 に記載のとおり反応器に事前に仕込み、供給してよい。式  $C F_2 = C F ( C F_2 )_a - ( O C_b F_{2b} )_c - ( O )_d - ( C F_2 )_e - S O_2 X$  ( 式中、a、b、c、d、e 及び X は、これら実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである。 ) によって表されるコモノマー、及び式  $C F_2 = C F ( C F_2 )_m ( O C_n F_{2n} )_z O R f$  ( 式中、m、n、z 及び R f は、これら実施形態のいずれかにおいて上に定義したとおりである。 ) によって表されるペルフルッ素化ビニル又はアリルエーテルは、典型的には液体であり、反応器に噴霧してもよく、又は直接添加し、蒸発若しくは霧化させてもよい。また、式  $C F_2 = C F ( C F_2 )_a - ( O C_b F_{2b} )_c - ( O )_d - ( C F_2 )_e - S O_2 X$  によって表されるコモノマー及び式  $C F_2 = C F ( C F_2 )_m ( O C_n F_{2n} )_z O R f$  によって表されるペルフルッ素化ビニル又はアリルエーテルは、他のコモノマーと合わせる前、例えば、気体状フルオロオレフィンの添加前に、乳化剤で予め乳化しておいてもよい。

40

## 【 0 0 4 7 】

水性乳化重合後に得られるポリマー分散体は、そのまま用いてもよく、又はより高濃度の固形分が望ましい場合、濃縮しなくてもよい。得られるフルオロポリマーラテックスを凝固させるために、フルオロポリマーラテックスの凝固に一般的に用いられる任意の凝固

50

剤を用いてよく、それは、例えば、水溶性塩（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム又は硝酸アルミニウム）、酸（例えば、硝酸、塩酸又は硫酸）、又は水溶性有機液体（例えば、アルコール又はアセトン）であってよい。添加される凝固剤の量は、フルオロポリマーラテックス100質量部あたり0.001~20質量部の範囲、例えば、0.01~10質量部の範囲であってよい。あるいは又は更に、フルオロポリマーラテックスは、凝固のために凍結させてもよく、又は米国特許第5,463,021号（Beyerら）に記載のとおり、例えばホモジナイザを用いて機械的に凝固させてもよい。いくつかの実施形態では（例えば、コポリマーが50ppm未満のアルカリ金属チオンを含む実施形態では）、凝固剤としてアルカリ金属塩を避けることが有用である。また、金属の混入を避けるために、凝固剤として酸及びアルカリ土類金属塩を避けることが有用であり得る。

10

## 【0048】

凝固したコポリマーは、濾過によって回収し、水で洗浄してよい。洗浄水は、例えば、イオン交換水、純水又は超純水であってよい。洗浄水の量は、コポリマーの1~5倍の質量であってよく、したがって、当該コポリマーに結合している乳化剤の量は、1回の洗浄によって十分に減少し得る。

## 【0049】

凝固したコポリマーを粒塊化させて粒塊の形態のポリマーを生成してもよい。粒塊は、典型的には、平均サイズ（すなわち、直径）1mm~5mmの流動性球形ビーズである。凝固したコポリマーを粒塊化させることによって得られる粒塊が小さすぎる場合、典型的には1mm~10mmの平均サイズを有する圧縮粒塊を生成するために粒塊を圧縮することが望ましい場合がある。いくつかの実施形態では、Modern Fluoropolymers, John Scheirs編, Wiley & Sons, 1997, p. 227に記載されているガソリンなどの水不混和性有機液体を用いて、凝固したコポリマーを粒塊化させる。粒塊は、例えば、250、180、150又は130以下の温度で、穏やかな真空下で加熱することによって乾燥させてよい。

20

## 【0050】

本開示に係るコポリマーの製造方法のいくつかの実施形態では、懸濁重合によってラジカル重合を実施してもよい。懸濁重合によって、典型的には、数ミリメートル（mm）以下の粒径が生じる。

30

## 【0051】

いくつかの実施形態では、上記のコポリマーを溶融させ、押出成形し、所望のサイズの顆粒に切断してよく、この顆粒を溶融顆粒と呼ぶ場合がある。

## 【0052】

フッ素化熱可塑性プラスチックは、加工したときに熱分解する傾向がある。熱分解は、主に、重合中に形成される熱的に不安定な末端基を介して、すなわち、鎖の末端から生じる。無機開始剤（例えば、過硫酸塩、 $\text{KMnO}_4$ など）を用いる水性乳化重合によって得られるFEPコポリマーは、典型的には、多数の不安定な炭素系末端基を有する（例えば、炭素原子 $10^6$ 個あたり200個超の-COOM末端基）。テトラフルオロエチレンコポリマーの後処理及び溶融ペレット化中、当該コポリマーは、熱分解のため褐色がかった外観になる。これらの場合、不安定な末端基の数が、更に高速の加工では許容できない場合がある。熱的に不安定な末端基の分解の機構は、Modern Fluoropolymers, John Wiley & Sons, 1997, in K. Hintzer and G. Lohr, 「Melt Processable Tetrafluoroethylene-Perfluoropropylvinyl Ether Copolymers (PFA)」, page 227fに詳細に記載されている。熱分解中、腐食性ガスが生成され、金属の混入又は気泡形成を介して最終生成物の品質が著しく損なわれ、工具及び加工機械が腐食することがある。この作用は、むろん、分子量が減少するにつれて、また、メルトフローインデックスが増大するにつれて増加する。

40

## 【0053】

50

本明細書で使用するとき、本開示に係るコポリマー中の「不安定な末端基」という用語は、 $-COOM$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 及び $-CONH_2$ （式中、Mは、独立して、アルキル基、水素原子、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。）を含む。いくつかの実施形態では、不安定な末端基は、 $-COOM$ 及び $-COF$ 基である。いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、炭素原子 $10^6$ 個あたり最大 $100$ 個の不安定な末端基を有する。いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、炭素原子 $10^6$ 個あたり最大 $75$ 、 $50$ 、 $40$ 、 $30$ 、 $25$ 、 $20$ 、 $15$ 又は $10$ 個の不安定な末端基を有する。不安定な末端基の数は、以下の「実施例」に記載のとおり、フーリエ変換赤外分光法によって決定することができる。

#### 【0054】

不安定な末端基の量を低減し、その結果、熱分解を実質的に抑制するための溶融又は非溶融フルオロポリマーの様々な処理が提案されている。不安定な末端基が酸末端基 $-COF$ 又は $-COOH$ であるとき、上記のフルオロポリマーをアンモニアで処理してより安定なアミド末端基 $-CONH_2$ を形成するか、又は一級若しくは二級アミン（例えば、ジメチル、ジエチル又はプロピルアミン）で処理してアミド末端基 $-CONRH$ 又は $-CONR_2$ （式中、Rは、アミンのアルキル基であり、 $R_2$ については、アルキル基は同じであるか又は異なる。）を形成することができる。不安定な末端基が酸末端基 $-COF$ 又は $-COOH$ であるとき、上記のフルオロポリマーをアルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール又はフッ素含有アルコール）で処理してより安定なエステル $-COOR'$ （式中、R'は、アルコールによって供給されるアルキル基である。）を形成することができる。不安定な末端基が $-COF$ 又は $-COOM$ であるとき、上記のフルオロポリマーを脱炭酸して、それぞれ、より安定な $-CF_2H$ 及び $-CF(CF_3)H$ 末端基を形成することができる。高温（例えば、 $400$ ）におけるフルオロポリマーの水蒸気による処理は、不安定な末端基の数を低減することが示されており、典型的には、 $-CF_2H$ 及び $-CF(CF_3)H$ 末端基が形成される。例えば、米国特許第 $3,085,083$ 号（Schreyer）を参照。本開示に係るコポリマーの製造方法は、これら方法のいずれかを含んでよい。

#### 【0055】

また、フッ素ガスによる後フッ素化も、不安定な末端基及び任意の付随する変色に対処するために一般的に用いられる。後フッ素化によって、典型的には、優れた色を有する溶融ペレット化コポリマーが得られ、不安定な末端基の数がほとんどゼロにまで減少する。上記のフルオロポリマーの後フッ素化は、 $-COOH$ 、アミド、ヒドリド、 $-COF$ 及び他の非ベルフッ素化末端基、又は $-CF=CF_2$ を $-CF_3$ 末端基に変換することができる。

#### 【0056】

粒塊又は溶融顆粒の後フッ素化によって熱的に不安定な末端基を安定な $-CF_3$ 末端基に変換することは、例えば、米国特許第 $4,743,658$ 号（Imbalzano）及び英国特許第 $1210794$ 号（ $1970$ 年 $10$ 月 $28$ 日公開）に記載されている。また、粒塊の静止層を米国特許第 $6,693,164$ 号（Blong）に記載のとおりフッ素化してもよい。

#### 【0057】

いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、 $-CF_2H$ 及び/又は $-CF(CF_3)H$ 末端基を含む。本開示に係る方法のいくつかの実施形態では（例えば、アルカリ金属カチオンが存在するとき）、乾燥したポリマーは、主に、上記の $-CF_2H$ 及び $-CF(CF_3)H$ 末端基を含有する。 $-CF_2H$ 及び $-CF(CF_3)H$ 末端基は、一部の用途について十分に安定である。しかし、 $-CF_2H$ 及び $-CF(CF_3)H$ 末端基の一部を $-CF_3$ 及び $-CF_2F$ 末端基に変換した後フッ素化が望ましい場合、後フッ素化は、一般的に、多くの $-COOH$ 末端基が存在するときよりも容易でありかつ速いが、その理由は、 $-COOH$ 末端基と比べて $-CF_2H$ 又は $-CF(CF_3)H$ 末端基を変換するのに必要なフッ素化のレベルが低いからである。

10

20

30

40

50

## 【0058】

いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、不安定な炭素系末端基（例えば、 $-COF$ 、 $COOM$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CH_2OH$ ）を除去するために、ポリマーを溶解ペレット化した後に、後フッ素化工程を含む方法によって調製することができる。後フッ素化は、便利には、 $20 \sim 250$ 、いくつかの実施形態では、 $50 \sim 200$  又は  $70 \sim 120$  の範囲の温度、及び  $1 \sim 10 \text{ bar}$  の圧力で、 $80 \sim 90 : 20 \sim 10$  の比の窒素/フッ素ガス混合物を用いて実施することができる。これら条件下では、ほとんどの不安定な炭素系末端基が除去されるが、 $-SO_2X$  基はほとんど残存する。いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、 $-SO_2NH_2$  基を得るために後フッ素化後に、水性アンモニア溶液で後処理することを含む方法、又は  $SO_3$  アルカリ基若しくはその後  $SO_3H$  基を得るために、水性アルカリ水酸化物（例えば、 $LiOH$ 、 $NaOH$  又は  $KOH$ ）で後処理することを含む方法によって調製することができる。

10

## 【0059】

いくつかの実施形態では、本開示に係るコポリマーは、比較的少ない不安定な末端基しか有さないが、ポリマーの金属表面（例えば、銅ワイヤ）への良好な接着性を確保するために、特定の量の極性基を有することが望ましい。本発明者らは、安定な極性  $-SO_2X$  基を有する本開示に係るコポリマーが、金属表面に対する良好な接着性を確保することを見出した。これらコポリマーは、典型的には鮮やかな色を有し、 $-COOM$  末端基が熱的に分解されるときに生じ得る褐色がかった外観は呈しない。

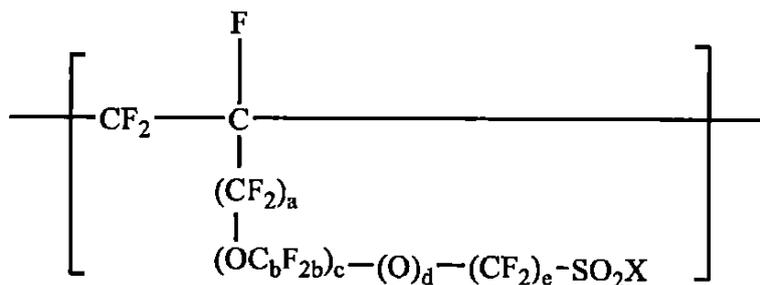
20

## 【0060】

本開示のいくつかの実施形態

第1の実施形態では、本開示は、テトラフルオロエチレン単位と、ヘキサフルオロプロピレン単位と、コポリマーの総量に基づいて  $0.001 \sim 2$  モル%の範囲の、独立して以下の式

## 【化13】



30

（式中、 $a$  は  $0$  又は  $1$  であり、各  $b$  は、独立して、 $1 \sim 4$  であり、 $c$  は  $0 \sim 4$  であり、 $d$  は  $0$  又は  $1$  であり、 $e$  は  $1 \sim 6$  であり、 $X$  は、独立して、 $-F$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$  又は  $-OZ$ （式中、 $Z$  は、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。））によって表される単位と、を含むコポリマーであって、 $372$  の温度及び  $5.0 \text{ kg}$  の支持重量で測定される  $20 \text{ g} / 10 \text{ 分} \sim 40 \text{ g} / 10 \text{ 分}$  の範囲のメルトフローインデックスを有するコポリマー、を提供する。

40

## 【0061】

第2の実施形態では、本開示は、 $c$  が  $0$  であり、 $d$  が  $1$  であり、 $e$  が  $1 \sim 4$  である、第1の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

## 【0062】

第3の実施形態では、本開示は、 $a$  が  $0$  であり、 $OC_bF_{2b}$  が  $OCF_2CF(CF_3)$  であり、 $c$  が  $1$  又は  $2$  であり、 $d$  が  $1$  であり、 $e$  が  $1 \sim 4$  である、第1の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

## 【0063】

50

第4の実施形態では、本開示は、aが1であり、bが1であり、cが0～4であり、dが1であり、eが1～4である、第1の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0064】

第5の実施形態では、本開示は、当該コポリマーが、炭素原子 $10^6$ 個あたり最大100個の不安定な末端基を有し、当該不安定な末端基が、 $-COOM$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COF$ 及び $-CONH_2$ （式中、Mは、独立して、アルキル基、水素原子、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。）から選択される、第1～第4の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0065】

第6の実施形態では、本開示は、炭素原子 $10^6$ 個あたり最大50個の不安定な末端基を有する、第1～第5の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

10

【0066】

第7の実施形態では、本開示は、炭素原子 $10^6$ 個あたり最大25個の不安定な末端基を有する、第1～第6の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0067】

第8の実施形態では、本開示は、50ppm未満のアルカリ金属カチオンを含む、第1～第7の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0068】

第9の実施形態では、本開示は、少なくとも50ppmのアルカリ金属カチオンを含む、第1～第7の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

20

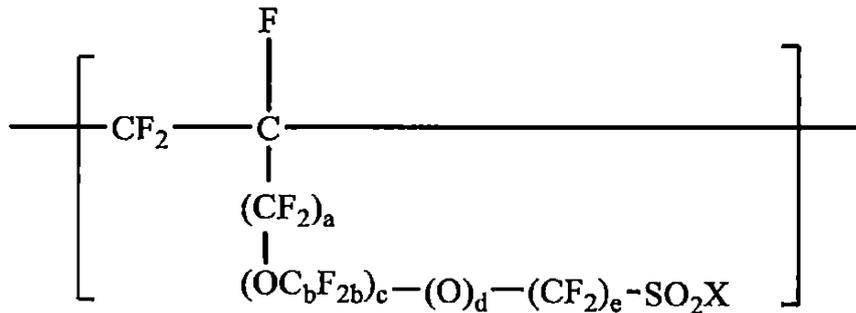
【0069】

第10の実施形態では、本開示は、2.5以下の多分散度を有する、第1～第9の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0070】

第11の実施形態では、本開示は、独立して以下の式

【化14】



30

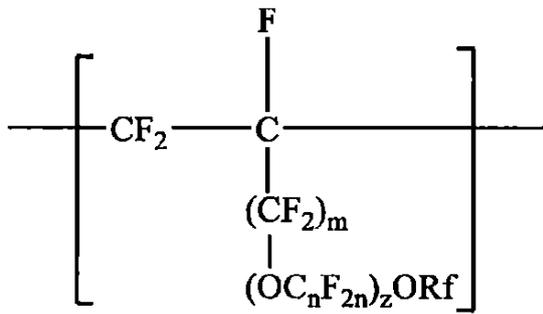
によって表される単位が、当該コポリマーの総量に基づいて、0.5モル%以下又は0.5モル%未満の量で存在する、第1～第10の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

40

【0071】

第12の実施形態では、本開示は、独立して以下の式

【化15】



10

(式中、各  $n$  は、独立して、1 ~ 6 であり、 $m$  は 0 又は 1 であり、 $z$  は、0、1 又は 2 であり、 $\text{Rf}$  は、1 ~ 8 個の炭素原子を有しかつ任意に 1 つ以上の - O - 基が介在する、直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。) によって表される単位を更に含む、第 1 ~ 第 11 の実施形態のいずれか 1 つに記載のコポリマーを提供する。

【0072】

第 13 の実施形態では、本開示は、 $m$  が 0 である、第 12 の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0073】

第 14 の実施形態では、本開示は、 $z$  が 1 又は 2 である、第 12 又は第 13 の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

20

【0074】

第 15 の実施形態では、本開示は、 $\text{Rf}$  が  $-\text{CF}_3$  であり、 $n$  が 1 又は 3 である、第 12 ~ 第 14 の実施形態のいずれか 1 つに記載のコポリマーを提供する。

【0075】

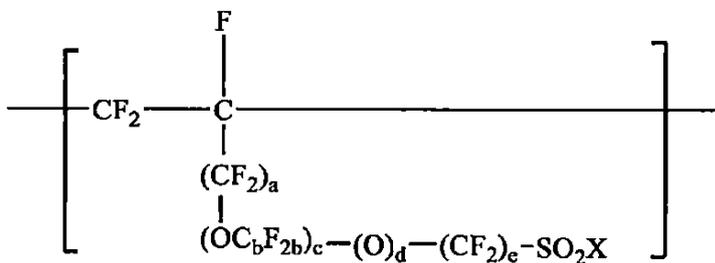
第 16 の実施形態では、本開示は、 $m$  が 0 であり、 $z$  が 0 である、第 12 又は第 13 の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0076】

第 17 の実施形態では、本開示は、独立して以下の式

30

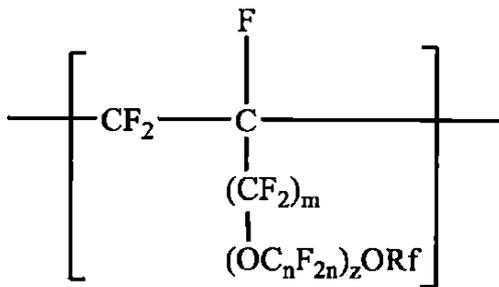
【化16】



40

によって表される共重合単位及び独立して以下の式

## 【化 17】



10

によって表される共重合単位が、当該コポリマーの総重量に基づいて、0.02モル% ~ 2モル%の合計量で当該コポリマー中に存在する、第12 ~ 第16の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

## 【0077】

第18の実施形態では、本開示は、当該ヘキサフルオロプロピレン単位が、当該コポリマーの総重量に基づいて、10重量% ~ 17重量%で当該コポリマー中に存在する、第1 ~ 第17の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

## 【0078】

20

第19の実施形態では、本開示は、220 ~ 285 の範囲の融点を有する、第1 ~ 第18の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

## 【0079】

第20の実施形態では、本開示は、発泡していない、第1 ~ 第19の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

## 【0080】

第21の実施形態では、本開示は、発泡している、第1 ~ 第19の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

## 【0081】

第22の実施形態では、本開示は、25g / 10分 ~ 35g / 10分の範囲のメルトフローインデックス(372 / 5kgで測定)を有する、第1 ~ 第21の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

30

## 【0082】

第23の実施形態では、本開示は、27g / 10分 ~ 33g / 10分の範囲のメルトフローインデックス(372 / 5kgで測定)を有する、第1 ~ 第22の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

## 【0083】

第24の実施形態では、本開示は、-SO<sub>2</sub>X末端基を更に含む、第1 ~ 第23の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

## 【0084】

40

第25の実施形態では、本開示は、第1 ~ 第24の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを含む(又はからなる)溶融組成物、を押出成形すること、を含む、押出成形物品の製造方法を提供する。

## 【0085】

第26の実施形態では、本開示は、当該押出成形物品が、フィルム、チューブ、パイプ又はホースのうちの少なくとも1つを含む、第25の実施形態に記載の方法を提供する。

## 【0086】

第27の実施形態では、本開示は、当該溶融組成物が、導体上に押出成形される、第25又は第26の実施形態に記載の方法を提供する。

## 【0087】

50

第28の実施形態では、本開示は、当該溶融組成物が、ケーブル又はワイヤ上に押出成形される、第25～第27の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0088】

第29の実施形態では、本開示は、第1～第24の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを含む押出成形物品、を提供する。

【0089】

第30の実施形態では、本開示は、フィルム、チューブ、パイプ又はホースのうちの少なくとも1つを含む、第29の実施形態に記載の押出成形物品を提供する。

【0090】

第31の実施形態では、本開示は、上に押出成形された当該コポリマーを有する導体である、第29又は第30の実施形態に記載の押出成形物品を提供する。

10

【0091】

第32の実施形態では、本開示は、上に押出成形されたコポリマーを有するケーブル又はワイヤである、第29～第31の実施形態のいずれか1つに記載の押出成形物品を提供する。

【0092】

第33の実施形態では、本開示は、当該押出成形物品が、発泡していない、第25～第28の実施形態のいずれか1つに記載の方法又は第29～第32の実施形態のいずれか1つに記載の押出成形物品を提供する。

【0093】

20

第34の実施形態では、本開示は、当該押出成形物品が、発泡している、第25～第28の実施形態のいずれか1つに記載の方法又は第29～第32の実施形態のいずれか1つに記載の押出成形物品を提供する。

【0094】

第35の実施形態では、本開示は、テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレンと、独立して式  $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_2)_c - (O)_d - (CF_2)_e - SO_2X$  (式中、 $a$  は0又は1であり、各  $b$  は、独立して、1～4であり、 $c$  は0～4であり、 $d$  は0又は1であり、 $e$  は1～6であり、 $X$  は、独立して、 $-F$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 又は $-OZ$  (式中、 $Z$  は、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。) である。) によって表される少なくとも1つの化合物と、を含む構成成分、を共重合させること、を含む、第1～第24の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーの製造方法を提供する。

30

【0095】

第36の実施形態では、本開示は、共重合が水性乳化重合によって実施される、第35の実施形態に記載の方法を提供する。

【0096】

第37の実施形態では、本開示は、共重合が懸濁重合によって実施される、第35の実施形態に記載の方法を提供する。

【0097】

第38の実施形態では、本開示は、当該構成成分が、独立して式  $CF_2 = CF(CF_2)_m(OC_nF_2)_zORf$  (式中、各  $n$  は、独立して、1～6であり、 $m$  は0又は1であり、 $z$  は、0、1又は2であり、 $Rf$  は、1～8個の炭素原子を有しかつ任意に1つ以上の $-O-$ 基が介在する、直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。) によって表される少なくとも1つの化合物を更に含む、第35～第37の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

40

【0098】

第39の実施形態では、本開示は、 $m$  が0である、第38の実施形態に記載の方法を提供する。

【0099】

第40の実施形態では、本開示は、 $z$  が1又は2である、第38又は第39の実施形態

50

に記載のコポリマーを提供する。

【0100】

第41の実施形態では、本開示は、 $Rf$ が $-CF_3$ であり、 $n$ が1又は3である、第38～第40の実施形態のいずれか1つに記載のコポリマーを提供する。

【0101】

第42の実施形態では、本開示は、 $m$ が0であり、 $z$ が0である、第39の実施形態に記載のコポリマーを提供する。

【0102】

第43の実施形態では、本開示は、共重合が、亜硫酸水素塩又は亜硫酸塩の存在下で実施されて $-SO_2X$ 末端基(式中、 $X$ は、独立して、 $-F$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 又は $-OZ$ であり、 $Z$ は、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。)を生成する、第35～第42の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

10

【0103】

本開示をより十分に理解することができるように、以下の「実施例」に記載する。これら実施例は、単なる例示目的のものであり、いかなる方法でも本開示を限定すると解釈されるものではないと理解すべきである。略記は、グラムの $g$ 、キログラムの $kg$ 、質量の $m$ 、ミリメートルの $mm$ 、リットルの $L$ 、分の $min$ 、時間の $hrs$ 、毎分回転数の $rpm$ を含む。

【実施例】

【0104】

20

試験方法

MFI

5.0kgの支持重量及び372の温度でDIN EN ISO 1133-1:2012-03に記載の手順と同様の手順に従って、Goettfert MPX 62.92メルトインデクサ(Buchen, Germany)を用いて、メルトフローインデックス(MFI)を測定した( $g/10$ 分で報告)。直径2.1mm及び長さ8.0mmの標準化された押出成形ダイを用いて、MFIを得た。

【0105】

融点

10/分の加熱速度で窒素流下にてPerkinElmer Pyris 1 DSC (Waltham, MA, USA)を用いて、ASTM D4591-07(2012)に記載の手順と同様の手順に従って、示差走査熱量測定を用いて、フルオロ熱可塑性ポリマーの融点を決定した。報告する融点は、溶融ピーク最大値に関する。

30

【0106】

粒径

ラテックスの粒径の決定は、DIN ISO 13321:2004-10に記載の手順と同様の手順に従って、Malvern Zetasizer 1000 HSA (Malvern, Worcestershire, UK)を用いて動的光散乱によって実施した。報告する平均粒径は、 $z$ 平均である。測定前に、重合から得られたポリマーラテックスを0.001mol/LのKCl溶液で希釈した。全ての場合において測定温度は20であった。

40

【0107】

モノマー単位含量

コポリマー中の $CF_2 = CF - CF_2 - O - (CF_2)_3 - OCF_3$  (MA-31)、 $CF_2 = CF - CF_2 - O - C_3F_7$  (MA-3)、 $CF_2 = CF - O - (CF_2)_3 - OCF_3$  (MV-31)、 $CF_2 = CF - O - C_3F_7$  (PPVE-1)、 $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2 - CF_2 - SO_2F$  (PSEPVE)及び $CF_2 = CF - CF_3$  (HFP)の含量をフーリエ変換赤外分光法によって決定した。加熱されたプレートプレスを用いて350で、ポリマーを成形することによって、厚さ約0.1mmの薄いフィルムを調製した。次いで、Nicolet DX 510 FT-IR分

50

光計を用いて、窒素雰囲気中でフィルムをスキャンした。データ解析のためにOMNICソフトウェア(ThermoFisher Scientific, Waltham, Mass., USA)を用いた。MA-31、MA-3、MV-31、PPVE-1、PSEPVE及びHFPPの含量(m/m%の単位で報告)をモノマー特異的波数 $\nu_M$ におけるIR帯域から決定し、モノマー特異的係数 $\epsilon_{rel}$ と $\nu_M$ におけるIRピークの吸光度 $A(\nu_M)$ の $2365\text{ cm}^{-1}$ におけるIRピークの吸光度 $A(2365\text{ cm}^{-1})$ に対する比との積、すなわち、 $\epsilon_{rel} \times A(\nu_M) / A(2365\text{ cm}^{-1})$ として計算した。波数 $\nu_M$ 及び係数 $\epsilon_{rel}$ を以下の表に記載する。

【表1】

モノマー	波数 $\nu_M$ [1/cm]	係数 $\epsilon_{rel}$
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{(CF}_2\text{)}_3-\text{OCF}_3$	892	3.81
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$	995	61
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{(CF}_2\text{)}_3-\text{OCF}_3$	893	3.24
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$	993	0.95
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$	1467	1.06
$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$	983	3.2

10

## 【0108】

PPVE-1及びHFPPが同時に存在する場合、デコンボリューションソフトウェア「PeakFit」(AISN Software Inc.製)バージョン4.06を用いて、 $\nu_M$ におけるIRピークのモノマー特異的吸光度を決定した。自動ピーク検出及び当てはめ法II、二次導関数法を適用した。

20

## 【0109】

## 末端基分析

ポリマー末端基の検出は、米国特許第4,743,658号(Imbalzanoら)に記載の方法と同様に実施した。約0.50mmの薄いフィルムを、同じくNicolet Model 510フーリエ変換赤外分光計でスキャンした。変換を実施する前に16回のスキャンを集め、用いた全ての他の操作設定は、Nicoletコントロールソフトウェアにおけるデフォルト設定として提供されているものであった。同様に、分析される末端基を有しないことが知られている参照材料のフィルムを型取りし、スキャンした。ソフトウェアの対話式減算モードを用いて、参照吸光度スペクトルをサンプルの吸光度から減じる。波数2365における $\text{CF}_2$ 倍音帯域を用いて、対話式減算中にサンプルと参照との間の厚さの差を補正する。差スペクトルは、非ペルフッ素化ポリマー末端基に起因する吸光度を表す。炭素原子100万個あたりの末端基の数を以下の等式を介して決定した。末端/1e6炭素 = 吸光度 $\times$ CF/膜厚(mm)。炭素原子100万個あたりの末端基の数を計算するために用いた較正係数(CF)を以下の表に要約する。

30

【表 2】

末端基	波数 [1/cm]	較正係数 (CF)
-COF	1885	1020
-CONH <sub>2</sub>	3438	1105
-COOH、分離	1814	740
-COOH、会合	1775	112
-CF <sub>2</sub> H	2950-3050 (積分)	846
-CF (CF <sub>3</sub> ) H	2820-3000 (積分)	224
-CF=CF <sub>2</sub>	1784	532
-SO <sub>2</sub> F	1467	400
-SO <sub>3</sub> H	1063	3030

10

## 【0110】

対話式減算後、-SO<sub>3</sub>Hピークの吸光度は、Nicolet Model 510フーリエ変換赤外分光計のOMNICソフトウェアを用いて定量されなかったが、その理由は、弱い-SO<sub>3</sub>Hピークが1063 1/cmの直ぐ近傍において他のピークと部分的に重なり合い、そして、1050 1/cmの周囲のピークショルダーの一部として現れるためである。この場合、デコンボリューションソフトウェア「Peak Fit」(AISN Software Inc. 製)バージョン4.06を用いて、-SO<sub>3</sub>Hピークの吸光度を決定した。自動ピーク検出及び当てはめ法II、二次導関数法を適用し、通常、1020~1075 1/cmの波数領域に対して約22%の平滑化を行った。通常、均一な幅のFour Pearson VII Amplitudeピーク及び線形2点ベースラインを適用して、その領域を当てはめた。-SO<sub>3</sub>Hピークは、最高波数に位置するものであり、対応する吸光度は、ピーク当てはめサマリーから得られたパラメータa0である。

20

## 【0111】

-CF<sub>2</sub>Hピークは、3009 1/cmの周囲のピークにおいて認識でき、ショルダーは約2983 1/cmである。2900~3100 1/cmの領域に上記のとおり適用したピークデコンボリューション手順「Peak Fit」ソフトウェア(AISN Software Inc. 製)によって、約2936、2960、3032及び3059 1/cmに位置する更なるピークが明らかになる。これらピークを積分し、炭素原子100万個あたりの末端基の数を、以下の等式、末端/1e6炭素=面積×CF/膜厚(mm)を介して合計ピーク面積から決定し、ここでは、較正係数846を適用した。

30

## 【0112】

-CF(CF<sub>3</sub>)H基は、2973、2930及び2858 1/cmの周囲にメインピークを有するブロードなピークバンドを示す。2820~3000 1/cmの領域に適用したピークデコンボリューション手順「Peak Fit」ソフトウェア(AISN Software Inc. 製)によって、約2830、2845、2871、2885、2900、2916、2943及び2258 1/cmに位置する更なるピークが明らかになり得る。これらピークを積分し、炭素原子100万個あたりの末端基の数を、以下の等式、末端/1e6炭素=面積×CF/膜厚(mm)を介して合計ピーク面積から決定し、ここでは、較正係数224を適用した。-CF<sub>2</sub>H基及び-CF(CF<sub>3</sub>)H基が一度に存在するとき、ピークデコンボリューション手順を2820~3050 1/cmの波数領域に適用する必要がある。次いで、両基のブロードなピークに対する寄与を互いに分離し、上に記載した等式を用いて独立的に考慮する必要がある。

40

## 【0113】

マルチレオロジーによる多分散度の決定

200g以下の力範囲でFRT 200トランスデューサを備える、ひずみ制御ARE

50

Sレオメータ(3ARES-13;ファームウェアバージョン4.04.00)(TA Instruments Inc., New Castle, DE, USA)を用いて、フルオロポリマー溶融物に対して振動剪断流測定を実施した。25mmの平行板形状を用いた周波数掃引実験において、窒素雰囲気中で動的機械データを記録し、通常1.8mmの板間距離を実現した。個々の周波数掃引を372、340、300、280、及び過冷却溶融物では260の温度で記録した。オープンの熱制御は、サンプル/ツール熱素子を用いて操作した。典型的には1~20%に上昇するひずみを適用し、一方、剪断速度は、100rad/秒から典型的には0.1rad/秒に低下した。orchestratorソフトウェア(バージョン7.0.8.13)によって提供される時間-温度重ね合わせ(TTS)ツールを用いて、これら個々の周波数掃引を合わせて1本のマスター曲線にし、ここでは、参照温度として $T = 372$ を選択した。orchestratorソフトウェアによって提供される4パラメータCarreau当てはめ関数を用いて、得られた動的機械マスター曲線の粘度関数 $\eta^*(\omega)$ からゼロ剪断粘度 $\eta_0$ (Pax秒の単位で報告)を外挿した。W.H.Tuminello in Polym. Engineering Sci., 26, 1339-1347(1986)及びEncyclopedia of Fluid Mechanics, Vol. 9, Polymer Flow Engineering, 209によって開示されている手順によって、このようにして得られた動的機械データからフルオロポリマー溶融物の分子量分布を抽出した。上記の方法は、周波数を分子量に変換すること、を含む。この場合、等式

$$1/\eta^* = 7.63e-22 \times M^{3.6}$$

を用いた。Tuminelloによって記載されているのと同じ方法で、以下の式を形成することによって累積分子量分布(CMWD)を評価する。

$$CMWD = 100 \times \{1 - [G'(\omega)/G_N^0]^{0.5}\}$$

式中、 $G_N^0 = 1/1e6$ のプラトー弾性率を用いた。Tuminelloによって記載されている方法の変法では、シグモイドCMWDをWeibullタイプの関数によって近似する。

$CMWD = 100 * (1 - \exp(-((x+d*(b-x_0))/b)^c))$  (式中、 $x = \log M$ 、

$$d = ((c-1)/c)^{(1/c)}, \quad c = 3.376 + 2.305 * b, \quad b = 1.8 + 9.154e-4 * 600.95^{chi}.$$

【0114】

ソフトウェアSigmaPlot12.5(Systat Software, Inc.; San Jose/CA, USA)下で動作するユーザ定義の当てはめルーチンを用いて、2つの当てはめパラメータ $x_0$ 及び $chi$ を決定した。SigmaPlot12.5ソフトウェアによって提供されるマクロ「Compute 1<sup>st</sup> Derivative」を適用することによって、当てはめ関数の一次導関数を評価した。当てはめ関数の一次導関数は、Auhlet al., Macromolecules 2006, Vol. 39, No. 6, p. 2316-2324における等式(6)によって記載されているSchulz-Zimm分布を表している。この分布の最大は、数平均分子量 $M_N$ によって与えられ、その幅は、カップリング度 $k$ によって制御される。次いで、カップリング度 $k$ を、5次多項式に従って多分散度指数 $M_W/M_N$ に変換する。

$k = d_0 + d_1 \times U + d_2 \times U^2 + d_3 \times U^3 + d_4 \times U^4 + d_5 \times U^5$  (式中、 $U = M_W/M_N$

$$\begin{aligned} d_0 &= 183.3296154186 & d_1 &= -445.7760158725 \\ d_2 &= 443.8169326941 & d_3 &= -223.4535380971 \\ d_4 &= 56.6264675389 & d_5 &= -5.7637913869). \end{aligned}$$

【0115】

最後に、以下の式によって、このSchulz-Zimm分布の質量平均分子量 $M_W$ をゼロ剪断粘度から得られたものと比較することによって、得られた結果の整合性を調べる。

10

20

30

40

50

$$\sigma_0 (372) = 9.36 e^{-17} \times M_w^{3.6}.$$

両  $M_w$  値が互いに  $\pm 5\%$  未満しか異なっていない場合、レオロジーデータから分子量分布を正確に抽出している。本明細書に報告する結果は、この整合性基準を満たす。

#### 【0116】

##### アルカリイオン含量

アルカリイオン含量を決定するために、1 g のポリマーをマッフル型炉 (Linn High Term; Eschenfelden, Germany、VMK 39  $\mu$ P) 内で 10 時間燃焼させた (550 の空気)。焼却残渣を、50 mL の 4 体積% HCl / HF (5 : 1) 水溶液 (HCl は、Merck (Darmstadt / Germany) から商品名「SUPRAPUR」として入手可能な 30% 水溶液、HF は、Merck (Darmstadt / Germany) から商品名「SUPRAPUR」として入手可能な 40% 水溶液) に溶解させた。酸性溶液を、「ANALYST 200」Perkin Elmer フレーム原子吸光度計 (Waltham, Massachusetts / USA) によって更に分析した。この装置は、0.500 ppm 及び 1.000 ppm のカリウム水性標準溶液 (Merck、Darmstadt / Germany、「CERTIPUR」元素標準溶液) で校正した。766.5 nm の波長におけるピーク高さを用いて、カリウム含量を評価した。589 nm の波長におけるピーク高さを用いて、ナトリウム含量を評価した。

10

#### 【0117】

##### 剥離強度

ソフトウェア Test Expert 2 (Ulm, Germany) を備える、Zwick 材料試験装置 Z010 を用いて、銅 - ポリマー境界面の剥離強度を決定した。スルファミン酸の 1.5 重量% 水溶液 (98%、Sigma-Aldrich) 中にて周囲温度で 30 分間保存し、次いで、精製水ですすぎ、紙タオルで水気をとることによって、厚さ 0.05 mm の銅箔 (O.F.H.C、99.95%、半硬、Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) を洗浄した。銅箔及びポリマーを、360 及び 53 bar で 5 分間、2 枚の厚さ 50  $\mu$ m の Kapton (登録商標) 200 HN 箔 (Kempel, Vaihingen an der Enz, Germany) 間で加圧して、厚さ 0.8 mm の銅 - ポリマープレートを作製した。Kapton (登録商標) 箔によるホットプレス中に銅箔の一部をポリマーから分離して、この部分における結合を回避した。大気圧及び 23 で 20 時間コンディショニングし、Kapton (登録商標) 箔を除去した後、DIN 53455 - 08.1981 型穿孔ナイフ (試験片番号 5 については; NAEF, Adliswil, Switzerland) を用いて幅 15 mm の試験片を穿孔した。未結合銅末端を 180° 折り曲げ、次いで、両未結合末端を、材料試験装置の試験グリップに固定した。23、150 mm / 分の一定ヘッド速度で荷重を適用し、約 180° の角度で両材料を分離しながら荷重対ヘッドの移動を記録した。初期ピーク後最初の 30 mm の剥離の間の平均剥離荷重をニュートンで決定した。本明細書に報告する剥離強度は、少なくとも 4 回の個々の試験ランの平均を指す。

20

30

#### 【0118】

##### 実施例 1

テトラフルオロエチレン (TFE) と、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) と、及び  $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2 - CF_2 - SO_2F$  (PSEPVE) と、のポリマーを調製した。

40

#### 【0119】

インペラ攪拌機を備える 52 L の重合ケトルに、29 L の脱イオン水、50 g の 30 重量% アンモニア水溶液、及び 465 g の 4, 8 - ジオキサ - 3 - H - ペルフルオロノナン酸アンモニウム  $CF_3O - (CF_2)_3 - O - CHF - CF_2 - COONH_4$  (米国特許第 7, 671, 112 号の「化合物 11 の調製」に記載のとおり調製) の 30 重量% 水溶液を仕込んだ。次いで、酸素を含まないケトルを 70 まで加熱し、攪拌システムを 275 rpm に設定した。PSEPVE (95 g、Anles (St. Petersburg

50

、R u s s i a ) から入手) を添加し、最終圧力が 17.0 bar (1700 kPa) に達するまで、42.4 / 57.6 モル% の比の T F E / H F P を添加した。250 mL の H<sub>2</sub>O に溶解しているペルオキシ二硫酸アンモニウム (A P S ) 65 g を添加することによって、重合を開始させた。重合温度は 70 で維持し、圧力は 17 bar (1700 kPa) で維持した。モノマーの供給は一定であり、全体として T F E 10.9 kg、H F P 1.3 kg、及び P S E P V E 41 g を供給した。合計ランタイムは、4 時間 13 分であった。得られたラテックスの固形分含量は 31 重量% であり、平均粒径は 82 nm であった。凍結凝固によって固形分を単離し、脱イオン水で洗浄し、120 で 16 時間乾燥させて、ポリマーを得た。M F I (372 / 5 kg) は 27 g / 10 分であり、融点は 241 であった。P S E P V E 含量は、0.8 重量% であると決定され、H F P 含量は 14.4 重量% であると決定された。多分散度 M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub> は、1.8 であり、イオン含量は、Na < 5 ppm 及び K < 5 ppm であった。

10

## 【0120】

炭素原子 10<sup>6</sup> 個あたりの末端基を決定した。COOH、会合 = 188、COOH、分離 = 406、CONH<sub>2</sub> = 7、SO<sub>2</sub>F = 847。このポリマーの剥離強度は、4.58 N であった。

## 【0121】

## 実施例 2

## 実施例 1 の乾燥ポリマーの後フッ素化

10 L の後フッ素化反応器に、100 g の実施例 1 の乾燥ポリマーを仕込んだ。次いで、酸素を含まない反応器を 200 まで加熱した。次いで、反応器を 0.250 絶対 bar (25 kPa) まで排気した。フッ素ガス / 窒素混合物 (10 体積% / 90 体積%、N50、Air Liquide、Munich / Germany) を用いて、0.99 絶対 bar (99 kPa) の圧力になるまで真空を破った。30 分間の反応時間後、フッ素 / 窒素混合物を 0.250 絶対 bar (25 kPa) まで排気した。このプロセスを 14 回繰り返した。その後、反応器を換気し、N<sub>2</sub> で 30 サイクルフラッシングした。

20

## 【0122】

炭素原子 10<sup>6</sup> 個あたりの末端基を決定した：COOH、会合 = 1、COOH、分離 = 0、SO<sub>2</sub>F = 625。このポリマーの剥離強度は、1.46 N であった。

## 【0123】

## 比較例 1

M F I (372 / 5 kg) が 25 g / 10 分である 3M (商標) D y n e o n (商標) F E P 6 3 2 2 Z (3M Company, St. Paul Minn., USA から市販) を、それぞれ 200 で 14 サイクル / 30 分間、後フッ素化した。炭素原子 10<sup>6</sup> 個あたりの末端基を決定した。COOH、会合 = 2、COOH、分離 = 0、COF = 1。このポリマーの剥離強度は、0.57 N であった。

30

## 【0124】

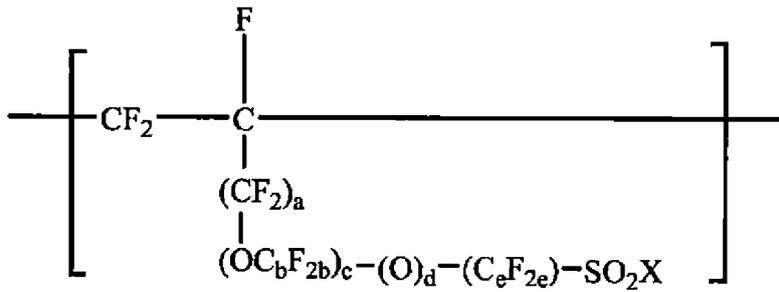
本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、当業者によって本開示の様々な修正及び変更を行うことができ、また本発明は、本明細書に記載される例示的な実施形態に不当に限定されるものではない点を理解するべきである。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [1] - [15] に記載する。

40

[項目 1]

テトラフルオロエチレン単位と、ヘキサフルオロプロピレン単位と、コポリマーの総量に基づいて 0.001 ~ 2 モル% の範囲の、独立して以下の式

## 【化1】



10

(式中、aは0又は1であり、各bは、独立して、1～4であり、cは0～4であり、dは0又は1であり、eは1～6であり、Xは、独立して、-F、-NH<sub>2</sub>、-OH又は-OZ(式中、Zは、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。))によって表される単位と、を含む前記コポリマーであって、20g/10分～40g/10分の範囲のメルトフローインデックスを有するコポリマー。

## 【項目2】

cが0であり、dが1であり、eが1～4である、項目1に記載のコポリマー。

## 【項目3】

aが0であり、OC<sub>b</sub>F<sub>2b</sub>がOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)であり、cが1又は2であり、dが1であり、eが1～4である、項目1に記載のコポリマー。

20

## 【項目4】

aが1であり、bが1であり、cが0～4であり、dが1であり、eが1～4である、項目1に記載のコポリマー。

## 【項目5】

2.5以下の多分散度を有する、項目1～4のいずれか一項に記載のコポリマー。

## 【項目6】

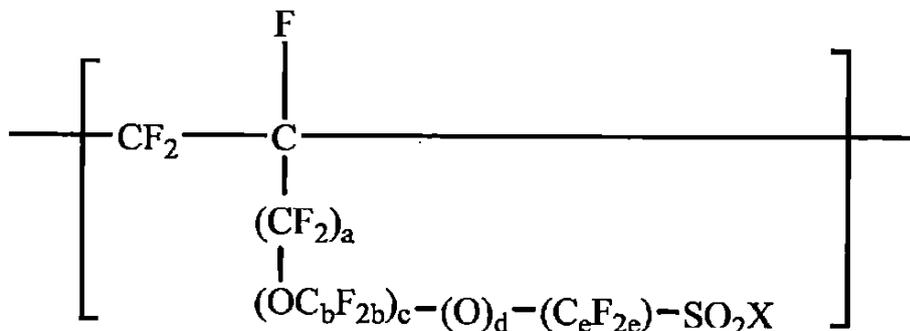
前記コポリマーが、炭素原子10<sup>6</sup>個あたり最大100個の不安定な末端基を有し、前記不安定な末端基が、-COOM、-CH<sub>2</sub>OH、-COF及び-CONH<sub>2</sub>(式中、Mは、独立して、アルキル基、水素原子、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。)から選択される、項目1～4のいずれか一項に記載のコポリマー。

30

## 【項目7】

独立して以下の式

## 【化2】



40

によって表される前記単位が、前記コポリマーの総量に基づいて、0.001～0.5モル%の範囲で存在する、項目1～4のいずれか一項に記載のコポリマー。

## 【項目8】

前記ヘキサフルオロプロピレン単位が、前記コポリマーの総重量に基づいて、10重量

50

% ~ 17重量%で前記コポリマー中に存在する、項目1 ~ 4のいずれか一項に記載のコポリマー。

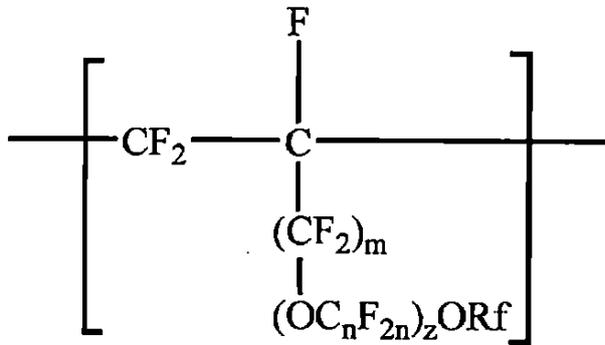
[項目9]

220 ~ 285 の範囲の融点を有する、項目1 ~ 4のいずれか一項に記載のコポリマー。

[項目10]

独立して以下の式

【化3】



10

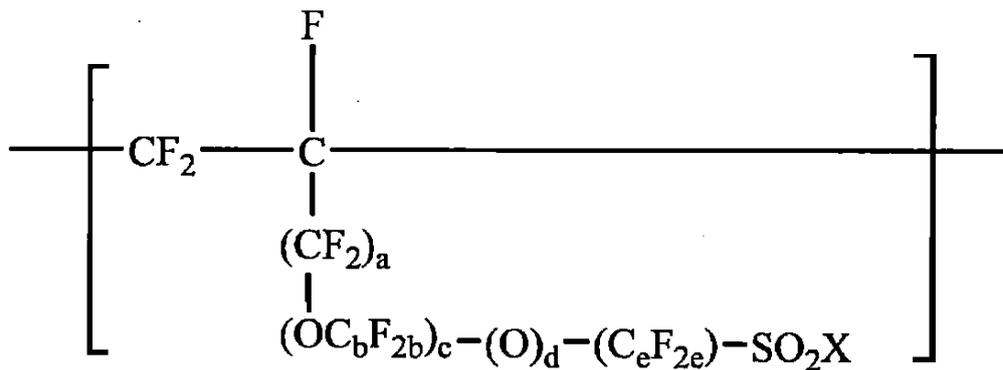
(式中、各nは、独立して、1 ~ 6であり、mは0又は1であり、zは、0、1又は2であり、Rfは、1 ~ 8個の炭素原子を有しかつ任意に1つ以上の-O-基が介在する直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基である。)によって表される単位を更に含む、項目1 ~ 4のいずれか一項に記載のコポリマー。

20

[項目11]

独立して以下の式

【化4】

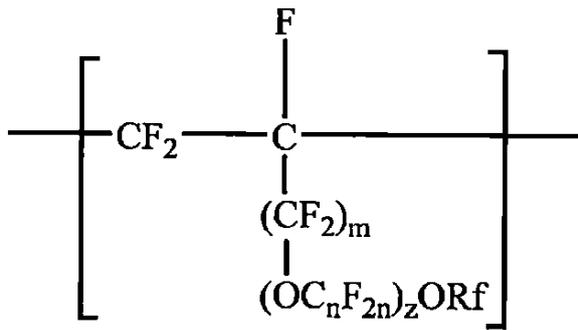


30

によって表される共重合単位及び独立して以下の式

40

## 【化5】



10

によって表される共重合単位が、前記コポリマーの総量に基づいて、0.02モル%～2モル%の合計量で前記コポリマー中に存在する、項目10に記載のコポリマー。

## [項目12]

項目1～4のいずれか一項に記載のコポリマーを含む溶融組成物を押出成形すること、を含む、押出成形物品の製造方法。

## [項目13]

項目1～4のいずれか一項に記載のコポリマーを含む押出成形物品。

20

## [項目14]

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、独立して式  $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2)_a - (\text{OC}_b\text{F}_{2b})_c - (\text{O})_d - (\text{C}_e\text{F}_{2e}) - \text{SO}_2\text{X}$  (式中、aは0又は1であり、各bは、独立して、1～4であり、cは0～4であり、dは0又は1であり、eは1～6であり、Xは、独立して、-F、-NH<sub>2</sub>、-OH又は-OZ (式中、Zは、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。)である。)によって表される少なくとも1つの化合物と、を含む構成成分、を共重合させること、を含む、項目1～4のいずれか一項に記載のコポリマーの製造方法。

## [項目15]

亜硫酸水素塩又は亜硫酸塩の存在下で共重合を実施して、-SO<sub>2</sub>X末端基 (式中、Xは、独立して、-F、-NH<sub>2</sub>、-OH又は-OZ (式中、Zは、独立して、金属カチオン又は四級アンモニウムカチオンである。)である。)を生成する、項目14に記載の方法。

30

## フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 62/115,470  
(32)優先日 平成27年2月12日(2015.2.12)  
(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

## 早期審査対象出願

## 前置審査

- (74)代理人 100117019  
弁理士 渡辺 陽一
- (74)代理人 100173107  
弁理士 胡田 尚則
- (74)代理人 100146466  
弁理士 高橋 正俊
- (72)発明者 デニス ドゥシェーヌ  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック  
ス 3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 クラウス ヒンツァー  
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール-シュルツ-シュトラッセ 1
- (72)発明者 ハーラルト カスパル  
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール-シュルツ-シュトラッセ 1
- (72)発明者 カイ ヘルムート ロッホハース  
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール-シュルツ-シュトラッセ 1
- (72)発明者 イェンス シュローテン  
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール-シュルツ-シュトラッセ 1
- (72)発明者 ティルマン ツェー . ツィップリース  
ドイツ連邦共和国, 4 1 4 5 3 ノイス, カール-シュルツ-シュトラッセ 1

審査官 工藤 友紀

- (56)参考文献 特公昭46-023245(JP, B1)  
特表平11-501685(JP, A)  
特開2008-144139(JP, A)  
特開2001-226436(JP, A)  
特開平05-140401(JP, A)  
特開2004-018673(JP, A)  
特開昭52-005888(JP, A)  
特開平10-130395(JP, A)  
特開平03-247609(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 214/26  
CAplus/REGISTRY(STN)