

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成20年9月11日(2008.9.11)

【公開番号】特開2006-52399(P2006-52399A)

【公開日】平成18年2月23日(2006.2.23)

【年通号数】公開・登録公報2006-008

【出願番号】特願2005-223143(P2005-223143)

【国際特許分類】

C 08 F 236/20 (2006.01)

C 08 F 6/06 (2006.01)

C 08 F 216/14 (2006.01)

C 07 C 43/17 (2006.01)

C 07 C 41/24 (2006.01)

【F I】

C 08 F 236/20

C 08 F 6/06

C 08 F 216/14

C 07 C 43/17

C 07 C 41/24

【手続補正書】

【提出日】平成20年7月30日(2008.7.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- 10 より低いガラス転移温度を有し、次の方法、すなわち重合の最後に冷凍して凝固させ、次いで解凍することによってポリマーを単離する；それを脱イオン水で二回洗浄し、恒量になるまでストーブ中で乾燥する；-COF末端基をFT-IR分光分析法によって決定する、ここで、厚さ50～300ミクロンを有するポリマーフィルム上で、4,000 cm<sup>-1</sup>～400 cm<sup>-1</sup>の走査を最初に行い、次いでフィルムをアンモニア飽和蒸気中に12時間置き、最初のIRスペクトルと同じ条件でIRスペクトルを測定し；無処理試料のスペクトル(最初のスペクトル)シグナルに対して、アンモニア蒸気曝露後の試料スペクトルの対応シグナルを差し引くことにより、二つのスペクトルの「差」スペクトルを得、次式：

【数1】

「差スペクトル」

-----  
[フィルム重量(g) / フィルム面積(cm<sup>2</sup>)]

;

により標準化される；アンモニア蒸気と反応した末端基に関する光学濃度を測定する；光学濃度は、M. Piancaらによる報告の"End groups in fluoropolymers"、J. Fluorine Chem. 95 (1999) 71-84(ここに、参考文献として組み込まれる)の73ページ、表1に報告されている吸光係数を用いてmmol/ポリマーkgに変換する；ポリマーのKgに対する末端基-COFのミリモルとして残留-COF末端基の濃度を得る；本パーフルオロエラストマーのスペクトルにおいて、COF基に関するバンド(1900～1830 cm<sup>-1</sup>)は検知されず、感度限界は、0.05 mmol/Kgである方法で測定するとき、ポリマー中の-COF末端基が感度限界以下である、過

酸化物ルートで硬化し得るパーカーフルオロエラストマー。

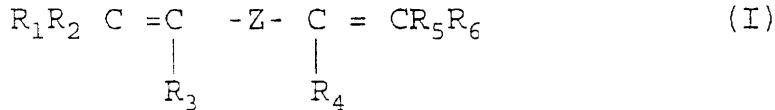
## 【請求項2】

- 20 より低い、ことに - 35 より低い、さらに - 40 より低いガラス転移温度を有する、請求項 1 に記載のパーフルオロエラストマー。

### 【請求項3】

### 一般式：

## 【化 1 】



(式中、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は、互いに同一または異なって、Hまたは $C_1$ - $C_5$ アルキルであり； $Z$ は、任意に酸素原子を含んでいてもよく、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化されている $C_1$ - $C_{18}$ 直鎖または分枝のアルキレンまたはシクロアルキレン基、または(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である)

のビス・オレフィンから誘導される単位を含む、請求項 1 または 2 に記載のパーカルオロエラストマー。

## 【請求項4】

式(Ⅰ)のビス-オレフィンから誘導される鎖中の単位量が、基本的なパーカーフルオロエラストマー構造を構成するモノマー単位100モルに対して、0.01～1.0モル%、好ましくは0.03～0.5モル%、さらに好ましくは0.05～0.2モルであり、モノマーの全合計が100%である、請求項3に記載の硬化性パーカーフルオロエラストマー。

### 【請求項 5】

式(1)において、Zが好ましくはC<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>、さらに好ましくはC<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>のパーグルオロアルキレン基であり、一方、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が好ましくは水素であり、Zが(パー)フルオロポリオキシアルキレン基であるとき、それが次の：

-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O-、-CFX<sub>1</sub>O-（ここで、X<sub>1</sub>=F、CF<sub>3</sub>）、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O-から選択される単位を含む、請求項3または4に記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

### 【請求項 6】

乙が、式：

$$\cdots - (Q)_p - CF_2O - (CF_2CF_2O)_m (CF_2O)_p - CF_2 - (Q)_p \cdots \quad (11)$$

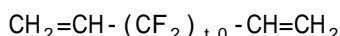
(式中、QはC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキレンまたはオキシアルキレン基であり、pは0または1であり、mおよびnはm/n比が0.2~5であるような数である)を有し、上記の(パー)フルオロポリオキシアルキレン基の分子量が、500~10,000、好ましくは700~2,000の範囲である、請求項3~5のいずれか1つに記載の硬化性パニフルオロエラストマー。

### 【請求項 7】

Qが、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ （ここで、sは1～3である）から選択される、請求項6に記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

## 【請求項 8】

## ビス - オレフィンが、式：

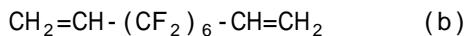


(ここで、 $t_0$ は6～10の整数である)

を有する、請求項 3～7 のいずれか 1 つに記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

### 【請求項 9】

### ビス - オレフィンが、式：



を有する、請求項3～8のいずれか1つに記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

## 【請求項 10】

好ましくはヨウ素および／または臭素を、より好ましくはヨウ素を、全ポリマー重量に対して、0.001～5重量%、好ましくは0.01～2.5重量%の量で含む、請求項1～9のいずれか1つに記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項11】

ヨウ素原子が、鎖中および／または末端に存在する、請求項10に記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項12】

ヨウ素の代わりに、または組み合わされて、臭素が鎖中および末端の両方に存在する、請求項10または11に記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項13】

パーフルオロエラストマー+半結晶質(パー)フルオロポリマーの混合物の乾燥総重量に対する重量パーセントで、0～70重量%、好ましくは0～50重量%、さらに好ましくは2～30重量%の半結晶質(パー)フルオロポリマーを混合物として含む、請求項1～12のいずれか1つに記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項14】

半結晶質(パー)フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレン(TFE)ホモポリマー、または少なくとも一つのエチレンタイプの不飽和を0.01モル%～10モル%、好ましくは0.05モル%～7モル%含む一つ以上のモノマーとのTFEコポリマーから形成され、該コモノマーが水素化されたタイプおよびフッ素化されたタイプの両方のエチレン不飽和を有する、請求項13に記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項15】

水素化されたコモノマーが、エチレン、プロピレン、アクリルモノマー、スチレンモノマーから選択される、請求項14に記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項16】

フッ素化されたコモノマーが、次の：

- $C_3$ - $C_8$ パーフルオロオレフィン；
- $C_2$ - $C_8$ 水素化フルオロオレフィン；パーフルオロアルキルエチレン $CH_2=CH-R_f$ （ここで、 $R_f$ は $C_1$ - $C_6$ パーフルオロアルキルである）；
- $C_2$ - $C_8$ クロロ-および／またはブロモ-および／またはヨード-フルオロオレフィン；
- $CF_2=CFOR_f$ （パー）フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)（ここで、 $R_f$ は $C_1$ - $C_6$ （パー）フルオロアルキルである）；
- $CF_2=CFOX$ （パー）フルオロ-オキシアルキルビニルエーテル（ここで、Xは $C_1$ - $C_{12}$ アルキルまたは一つ以上のエーテル基を有する $C_1$ - $C_{12}$ オキシアルキルもしくは $C_1$ - $C_{12}$ （パー）フルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-ブロポキシ-プロピル；フルオロジオキソール、好ましくはパーフルオロジオキソールである）

から選択される、請求項14に記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項17】

コモノマーがPAVEおよびフルオロジオキソール、好ましくはパーフルオロジオキソールである、請求項13～16のいずれか1つに記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項18】

- 請求項1～17のいずれか1つに記載のパーフルオロエラストマー、および

- 0.05 mmol/Kgよりも多い量の-COF末端基を含むポリマーから得られるパーフルオロエラストマー；

を含み、請求項1～17のいずれか1つに記載のパーフルオロエラストマーの量が、パーフルオロエラストマーの全重量に対して、少なくとも5～10重量%、好ましくは20～40重量%、さらに好ましくは50重量%である組成物。

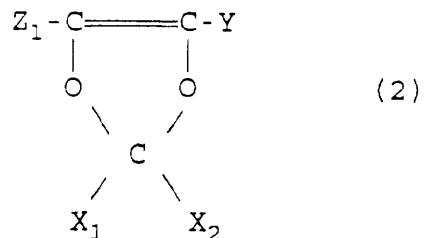
【請求項19】

0.05 mmol/Kgよりも多い量の-COF末端基を含むパーフルオロエラストメリックポリマーが

、以下の：

- パーフルオロジオキソール、好ましくは次の式：

【化2】



(式中、

$\text{Y}=\text{F}$ 、 $\text{ORf}_1$ （ここで、 $\text{Rf}_1$ は $\text{C}_1\text{-C}_5$ パーフルオロアルキル、好ましくは $\text{Rf}_1$ は $\text{CF}_3$ であり； $\text{X}_1$ および $\text{X}_2$ は、互いに同一または異なって、Fおよび $\text{CF}_3$ から選択され、好ましくはFであり；

$\text{Z}_1$ はF、Clから選択され、好ましくはFである）；

- 式 $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ （ここで、 $\text{Rf}$ は $\text{C}_3$ パーフルオロアルキルである）のパーフルオロアルキルビニルエーテル；

- 式 $\text{CF}_2=\text{CFOXa}$ （ここで、 $\text{Xa}$ は一つ以上のエーテル基を有する $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ パーフルオロオキシアルキル、例えば、パーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである）のパーフルオロオキシアルキルビニルエーテル；

- 一般式 $\text{CFX}_{\text{A}1}=\text{CX}_{\text{A}1}\text{OCF}_2\text{OR}_{\text{A}1}$ （ $\text{A-1}$ ）（ここで、 $\text{R}_{\text{A}1}$ は $\text{C}_2\text{-C}_6$ 直鎖、分枝、または $\text{C}_5\text{-C}_6$ 環式のパーフルオロアルキル基、または $\text{C}_2\text{-C}_6$ 直鎖、可能ならば分枝の、1~3の酸素原子を含むパーフルオロオキシアルキル基であり、 $\text{X}_{\text{A}1}=\text{F}$ ）のパーフルオロビニルエーテル(MOVE)、一般式： $\text{CFX}_{\text{A}1}=\text{CX}_{\text{A}1}\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Y}_{\text{A}1}$ （ $\text{A-11}$ ）（ここで、 $\text{Y}_{\text{A}1}=\text{F}$ 、 $\text{OCF}_3$ ）が好ましく、特に(MOVE 1)  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ （ $\text{A-111}$ ）および(MOVE 2)  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ （ $\text{A-IV}$ ）から選択されるコモノマーを含む、請求項1~8に記載の組成物。

【請求項20】

次のモノマー(モルパーセントで)：

A) 式：



のモノマーを1%~100%、好ましくは5%~100%

B) 少なくとも一つのエチレンタイプの不飽和を有する一つ以上のパーフッ素化コモノマーを0%~99%、好ましくは0%~95%；

を含み、モノマーのモルパーセントの合計は100%である（但し、コモノマーB）がTFEであるか、またはコモノマーB）の混合物がTFEを含むとき、そのTFEの量はポリマーがゴム弾性であるような量でなければならない）、請求項1~19のいずれか1つに記載の硬化性パーフルオロエラストマー。

【請求項21】

コポリマーが、TFEの他にコモノマー(B)を含まないとき、式(a)のモノマーの量が約15モル%よりも多い量である、請求項20に記載のパーフルオロエラストマー。

【請求項22】

コモノマーB)が、次の：

-  $\text{C}_2\text{-C}_8$ パーフルオロオレフィン、好ましくはTFE、ヘキサフルオロプロペン；

- 式 $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ （ここで、 $\text{Rf}$ は $\text{C}_1\text{-C}_2$ パーフルオロアルキル、好ましくは $\text{Rf}=\text{CF}_3$ である）のパーフルオロアルキルビニルエーテル；

から選択される、請求項20または21に記載のパーフルオロエラストマー。

【請求項23】

コモノマーB)が、テトラフルオロエチレン(TFE)および/またはパーフルオロメチルビニルエーテル(MVE)である、請求項22に記載のパーフルオロエラストマー。

【請求項24】

モノマーのモルパーセントの合計が100%であり、モルパーセントで表して、以下のモノマー組成：

- 式(a)のモノマー：100%；好ましくは式(a)のモノマー：99.0%～99.99%、式(b)のビス-オレフィン1%～0.01%；さらに好ましくは式(a)のモノマー：99.90～99.99%、式(b)のビス-オレフィン0.1～0.01%；
  - 式(a)のモノマー：15～40%、TFE：60～85%；好ましくは式(a)のモノマー：18～30%、TFE：69～81.99%、式(b)のビス-オレフィン1～0.01%；
  - 式(a)のモノマー：40～99%、TFE：1～60%；好ましくは式(a)のモノマー：39～98.9%、TFE：1～60%、式(b)のビス-オレフィン1～0.01%；
  - 式(a)のモノマー：5～40%、MVE：5～30%、TFE：50～85%；好ましくは式(a)のモノマー：5～40%、MVE：5～30%、TFE：50～85%、式(b)のビス-オレフィン1～0.01%；
  - 式(a)のモノマー：40～99%、MVE：5～30%、TFE：1～60%；好ましくは式(a)のモノマー：40～99%、MVE：5～30%、TFE：1～60%、式(b)のビス-オレフィン1～0.01%；
- を有する、請求項20～23のいずれか1つに記載のパーフルオロエラストマー。

【請求項25】

請求項1～24のいずれか1つに記載の硬化パーフルオロエラストマー。

【請求項26】

請求項25に記載のパーフルオロエラストマーを用いて得られる製品。

【請求項27】

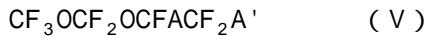
以下の工程：

I CF<sub>3</sub>OFとCOとを80～250の温度で反応させることによってフルオロホルメートCF<sub>3</sub>OCOFを形成し；

II フルオロホルメートCF<sub>3</sub>OCOFと、元素状態のフッ素および式：



を有するオレフィン化合物とを-120～-20の温度で反応させることにより、式：



(式中、AおよびA'は、互いに同一または異なって、H、ClまたはBr(但し、両方がHとはなりえない)である)

のフルオロハロゲンエーテルを形成し；

III 置換基AおよびA'をフルオロハロゲンエーテルから除く反応により、式(V)のフルオロハロゲンエーテルから式：CF<sub>3</sub>OCF<sub>2</sub>OCF=CF<sub>2</sub> (a)のモノマーを製造すること、を含む、モノマー(a)の製造法。

【請求項28】

工程Iにおいて、120～230、特に150～200の温度で反応させる、請求項27に記載の製造法。

【請求項29】

工程Iにおいて、CF<sub>3</sub>OF/COのモル比が0.1～10の間、好ましくは0.2～5の間、さらに好ましくは0.5～2の間である、請求項27または28に記載の製造法。

【請求項30】

工程Iで得られるCF<sub>3</sub>OCOFを含む反応混合物が、混合物の成分を分離することなく、工程IIの反応器に直接供給される、請求項27～29のいずれか1つに記載の製造法。

【請求項31】

工程Iが行われる反応器を構成する物質が、ガラス、不活性パーフッ素化プラスチック、好ましくはPTFE、PFA；またはガラスもしくはパーフッ素化プラスチックで内部がコーティングされた合金から選択される、請求項27～30のいずれか1つに記載の製造法。

【請求項32】

改善された機械的およびゴム弾性の性質を有し、-10より低い温度から300までの温度で使用可能な製品を得るための、請求項1～25のいずれか1つに記載のパーフルオロエラストマーの使用。