

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5007009号
(P5007009)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月1日(2012.6.1)

(51) Int.Cl.

C08F 214/28 (2006.01)
C08F 216/14 (2006.01)

F 1

C08F 214/28
C08F 216/14

請求項の数 22 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2001-550300 (P2001-550300)
 (86) (22) 出願日 平成12年12月29日 (2000.12.29)
 (65) 公表番号 特表2003-519261 (P2003-519261A)
 (43) 公表日 平成15年6月17日 (2003.6.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/CA2000/001589
 (87) 國際公開番号 WO2001/049760
 (87) 國際公開日 平成13年7月12日 (2001.7.12)
 審査請求日 平成20年1月4日 (2008.1.4)
 (31) 優先権主張番号 2,293,845
 (32) 優先日 平成11年12月29日 (1999.12.29)
 (33) 優先権主張国 カナダ(CA)
 (31) 優先権主張番号 2,299,621
 (32) 優先日 平成12年2月24日 (2000.2.24)
 (33) 優先権主張国 カナダ(CA)

(73) 特許権者 591117930
 ハイドローケベック
 カナダ エイチ2ゼット 1エイ4 ケベ
 ック モントリオール ブールバール ル
 ネーベスク ウエスト 75
 (74) 代理人 100059959
 弁理士 中村 稔
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 複男
 (74) 代理人 100065189
 弁理士 宍戸 嘉一
 (74) 代理人 100096194
 弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低いT_gを有し、ヘキサフルオロプロパンを主成分とし、テトラフルオロエチレンも、シロキサン基も含まない、フルオロスルホン化エラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレンも、シロキサン基をもつモノマーをも含まず、-36~-50なる範囲のガラス転移点(T_g)を示し、かつヘキサフルオロプロパン(HFP)およびパーフルオロスルホニルエトキシプロピルビニルエーテルフルオライド(PSEPVE)またはパーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクタ-7-エン)スルホニルフルオライド(PFSO₂F)とのコポリマーを含み、20~32モル%のHFPと、80~68モル%のPSEPVEまたはPFSO₂Fとを含むことを特徴とする、フルオロスルホン化エラストマー。

【請求項2】

架橋することができる、請求項1に記載のフルオロスルホン化エラストマー。

10

【請求項3】

請求項1~2の何れか1項に記載のエラストマーを含むことを特徴とする、航空機産業、石油産業、自動車産業、鉱業、核産業又はプラスチック成型加工業に適用するための、高分子電解質、イオノマー、燃料電池成分、ジョイント、ラジエータホース、管、環状パッキング、ポンプ本体、隔膜又はピストンヘッド。

【請求項4】

ヘキサフルオロプロパンと、パーフルオロスルホニルエトキシプロピルビニルエーテルフルオライド(PSEPVE)またはパーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクト-7-エン)スルホニルフルオライド(PFSO₂F)とを共重合することによる、請求項1に記載のフルオロスルホン化エラストマーの製造方法であって、有機開始剤の存在下で、20~200

20

なる範囲の温度で、0.2～10 MPa (2～100 bar) なる初期圧力にて、3～6時間、ラジカル共重合により、該調製を行い、かつ該モノマーの消費に応じて、該初期圧力を低下させることを特徴とする、上記方法。

【請求項 5】

該ラジカル共重合を、溶媒の存在下で、溶液として行う、請求項4記載の方法。

【請求項 6】

該溶媒が、

式：R - COOR' で示されるエステル（ここで、RおよびR'は、夫々独立に、C₁～₅アルキルまたは基：OR''を表し、ここでR''は炭素原子数1～5のアルキル基を表し、RはまたHをも表す）、

10

フッ化溶媒内のパーカルオロ-n-ヘキサン、

酢酸メチル、1,2-ジクロロエタン、イソプロパノール、t-ブタノール、アセトニトリルおよびブチロニトリルから選択される、溶媒、
から選択される、請求項5記載の方法。

【請求項 7】

RがHまたはCH₃であり、かつR'がCH₃、C₂H₅、i-C₃H₇またはt-C₄H₉である、請求項6記載の方法。

【請求項 8】

該溶媒が、ClCF₂CFCI₂、n-C₆F₁₄、n-C₄F₁₀およびパーカルオロ-2-ブチル-テトラヒドロフランから選択されるフッ素化溶媒である、請求項6記載の方法。

20

【請求項 9】

該溶媒が、酢酸メチルおよびアセトニトリルから選択される、請求項6記載の方法。

【請求項 10】

該温度が、55～80 なる範囲内にある、請求項4記載の方法。

【請求項 11】

該初期圧力が、1～10 MPa (10～100 bar) 程度である、請求項4記載の方法。

【請求項 12】

該初期圧力が、2～4 MPa (20～40 bar) なる範囲内にある、請求項4記載の方法。

【請求項 13】

該ラジカル共重合を、エマルション重合、ミニエマルション重合、マイクロエマルション重合、塊状重合、懸濁重合、マイクロ懸濁重合または溶液重合によって行う、請求項4記載の方法。

30

【請求項 14】

該共重合を、反応槽内で行う、請求項4記載の方法。

【請求項 15】

該有機開始剤が、アゾ化合物、ジアルキルパーオキシジカーボネート、アルキルパーオキシド、アルキルヒドロパーオキシド、アルキルパーベンゾエートおよびアルキルパーオキシピバレートから選択される、請求項4記載の方法。

【請求項 16】

該有機開始剤が、アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジエチルパーオキシジカーボネート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-アミルパーオキシピバレートおよびt-ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネートから選択される、請求項4記載の方法。

40

【請求項 17】

該開始剤と該モノマーとの間の初期モル比が、0.1～2% なる範囲にある、請求項4記載の方法。

【請求項 18】

該共重合をエマルション重合で行う、請求項13記載の方法。

【請求項 19】

50

該共重合を、界面活性剤の存在下で行う、請求項18記載の方法。

【請求項 20】

該界面活性剤が、アニオン性、カチオン性またはノニオン性界面活性剤である、請求項19記載の方法。

【請求項 21】

該界面活性剤が、アンモニウム塩およびパーフルオロスルホネート塩から選択される、請求項20記載の方法。

【請求項 22】

該共重合を、連鎖移動剤の存在下で行う、請求項4記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【技術分野】

本発明は、極めて低いガラス転移点(T_g)、良好な酸、石油および燃料に対する耐性並びに良好な利用性を有する、新規なフルオロエラストマーの合成に関する。本発明のエラストマーは、ヘキサフルオロプロペン(以下「HFP」と言う)、パーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクト-7-エン)スルホニルフルオライド(以下、「 PFSO_2F 」と/or)、およびビニリデンフルオライド(以下「VDF」と言う)および/またはパーフルオロビニルエーテルおよび/またはフルオロアルケンを含む。これらエラストマーは、様々な公知の有機開始剤、例えばパーオキシド、パーエステル、アゾ化合物またはアルキルパーオキシピバレートの存在下で、該HFPと PFSO_2F とのラジカル共重合により、あるいは該HFPと PFSO_2F およびVDFとのラジカルターポリマー化により製造される。

20

【0002】

【背景技術】

フルオロエラストマーは、極めて有利な固有の特性の組み合わせを示す。中でも、耐熱性、耐酸化性、耐紫外線(UV)性、老化による劣化に対する耐性、腐食性の化学薬品に対する耐性および燃料に対する耐性を列挙することができる。これらは、更に低い表面張力、誘電率および屈折率を有する。その上、これらは、水の吸収に対して抵抗性である。これら全ての性質のために、これら物質は、高度な技術、例えば燃料電池の成分、航空技術の領域における気密ジョイント、マイクロエレクトロニクスにおける半導体、ラジエータホース、管、ポンプ本体および化学、自動車およびタンカー工業における隔膜等の種々の用途で選択されている。

30

【0003】

しかし、ヘキサフルオロプロペン(HFP)を主成分とするエラストマーの数は、余り多くない。市販されているこのようなエラストマー、例えばフルオレル(FluorelTM)、ダイエル(Dai-EITM)、FKMTM、テクノフロン(TechnoflonTM)、ビトン(VitonTM) AまたはビトンB(VDF/HFPまたはVDF/HFP/TFE)等は、良好な耐薬品性および耐熱性を示すが、これらのガラス転移点(T_g)は、十分に低いものとはいえない。上記市販品の T_g は、一般に-10~-25 なる範囲で変動する。文献中に見出されるより低い値は、ビトンBのものであり、その T_g は例えば-26 であり、このことは、製造業者が、この製品に対して、-5~-15 なる範囲で変動する T_g を報告していることから、意外なことである。これらエラストマーとの競合のために、オシモント(Ausimont)社は、耐燃焼性および耐酸化性のコポリマーVDF/ペンタフルオロプロペン[テクノフロン(TechnoflonTM)]を提案しているが、これは-26 以下の T_g を持たず、またこのコモノマーを入手することは困難である。

40

【0004】

テトラフルオロエチレン(TFE)と共に該HFPを含むコポリマーが熱可塑性であり、一方他のフルオロモノマー、例えばトリフルオロビニルエーテルの導入によって、エラストマー特性がもたらされることは周知である。デュポン(DuPont)社は、低温耐性の、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)を主成分とするが、HFPを含まないエラストマーの、新規な製造を示唆している。このように、これらコポリマーは、例えば T_g が-15 以下には低下しない、テトラフルオロエチレン(TFE)/パーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)[カ

50

ルレツ(KalrezTM)]、T_gが-9 の、EP 0,077,998に記載されたTFE/PMVEまたはUS 4,948,853に記載されたTFE/パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)等の製品であった。しかし、更に一層低いT_gを示すのは、特にターポリマーである。その中でも、T_gが-17 のTFE/エチレン/PMVEあるいはターポリマー-TFE/VDF/PAVE (EP 0,131,308に記載されている)および特にT_gが-33 のターポリマー-TFE/VDF/PMVE (ピトン GLTTM)が挙げられる。

【0005】

その上、環状パッキングとして使用されている、TFE/PAVE/VDFを主成分とするエラストマーは、極めて良好な極性溶媒耐性を示す(オシモント社のEP 0 618 241、日本国特許-A-3066714、Chem. Abstr. 115:73436z)。

TFEと、PMVEおよびF₂C=CF[OCF₂CF(CF₃)]_nOC₃F₇ (Polym. J. 1985, 17: 253)とのターポリマー化は、エラストマーを導き、そのT_g (-9 ~ -76)は、HFP部分の数nおよび酸素を含む2つのコモノマーの割合に依存する。

【0006】

また、デュポン社は、更にTFEと F₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₂F₄SO₂F (またはPFSO₂F)との共重合により、膜ナフィオン (NafionTM)を製造した。更に、アサヒガラス(Asahi Glass)社は、膜フレミオン (FlemionTM)の製造のために、同様なスルホン化モノマーを使用している。同様な官能性を持つ他のモノマー、例えばF₂C=CFOCF₂CF(CF₃)OC₃F₆SO₂F (アサヒケミカル(Asahi Chemical)社の膜アシプレックス (AciplexTM)) またはF₂C=CFOC₂F₄SO₂F 、またはF₂C=CFO[CF₂CF(CF₃)]_xC₂F₄CO₂CH₃ のカルボキシレート官能性(xが1の場合には、ナフィオンまたはアシプレックス膜を、またxが0の場合にはフレミオン膜を表す)をもつものも使用される。

【0007】

該HFPと他のフルオロオレフィンとの共重合は、周知であるが、使用されるオレフィンは、PAVE、本質的にパーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)または2-ブロモパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、例えば特許EP 410 351およびCA 2,182,328に挙げられているものである。

その上、EP 0 525 685は、T_gが-23 であるコポリマー-VDF/HFPに対して、-27 (非常に低い値)に等しいT_g を有するエラストマーに導く、ターポリマー-HFP/PMVE/VDFの合成について開示している。また、WO 9220743は、移動剤(1,4-ジヨードパーフルオロブタン)の存在下で調製し、次いでパーオキシドで架橋して得た、ターポリマー-VDF/ HFP/F₂C=CFO(CF₂)_nCF₃ (ここで、nは0~5の範囲内で変動する)の合成を開示している。

【0008】

これは、特に生成された、TFE、VDF、HFPおよびPAVEのテトラポリマーである。例えば、DE 2,457,102は、エマルション共重合によるテトラポリマー-HFP/PMVE/TFE/VDFの調製を開示している。EP 0 525 687は、良好な耐薬品性および利用の容易性(例えば、成形性)を示す、ポリマー-HFP/PAVE/VDF/TFEの合成に関する。同様な特性が、HFP/PAVE/ VDFおよび炭素原子数2~4のオレフィンを主成分とするテトラポリマーについて観測された(EP 0 570 762を参照のこと)。更に、CA 2,068,754は、-9 ~ -18 なる範囲で変動し、またモノマーF₂C=CFOC₂F₄Brもこの重合に関与している場合には(ヘキサポリメリゼーション)、-28 までのT_g をもつ、ペンタポリマー-HFP/VDF/TFE/PMVE/エチレンを考慮している。同様に、HF P、VDF、TFEおよび上記のブロム化モノマーを主成分とする、架橋性のエラストマーが、EP 0 410 351およびCA 2,182,328または文献Rubber Chem. Technology, 1982, 55:1004およびKautsch. Gummi Kunstst. 1991, 44:833に記載されている。

【0009】

前記重合における非共役ジエンH₂C=CHC₄F₈CH=CH₂ の添加は、DE 4,137,967およびEP 0 769 521に記載されているように、これらエラストマーの架橋を補助することができた。

その上、US 3,282,875は、HFP、VDFおよびPFSO₂Fを主成分とし、極低い割合の、例えば約1~2%の、スルホン化モノマーを含むターポリマーに言及している。これらポリマー中のPFSO₂Fの濃度が、元素分析によって決定されたことを明らかにすることは重要である。また、これらターポリマーのT_g は、記載されていない。

10

20

30

40

50

最後に、HFP、PMVEおよび他のフルオロアルケンを主成分とする重合が、臨界点を越えたCO₂環境中で行われた(US 5,674,957)。

従って、極めて低いガラス転移点を有し、かつ安価なコモノマー、例えばHFPから得ることのできる、新規なエラストマーを開発することが望ましい。これらエラストマーは、危険な実験条件を使用する必要無しに、簡単な方法で得る必要がある。

【0010】

【発明の開示】

本発明は、テトラフルオロエチレン(TFE)も、シロキサン基をもつモノマーをも含まず、-36~-50 なる範囲のガラス転移点(T_g)を示し、かつコモノマーへキサフルオロプロペン(HFP)およびコモノマーパーフルオロスルホニルエトキシプロピルビニルエーテルフルオライド(PSEPVE)またはパーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクタ-7-エン)スルホニルフルオライド(PFSO₂F)を含むことを特徴とする、フルオロエラストマーに関する。 10

本発明によるこれらフルオロエラストマーは、またビニリデンフルオライド(VDF)および/またはフルオロアルケンおよび/またはパーフルオロビニルエーテルをも含むことができる。

本発明のもう一つの目的は、本発明のコポリマーの組成を、極めて正確に、かつ曖昧さ無しに知ること、即ち該コポリマーまたはターポリマー中の、各コモノマーのモル百分率を、提示することである。

【0011】

好みの一態様において、該エラストマーは、50モル%以下、好ましくは10~35モル%なる範囲のHFP、15~80モル%なる範囲のPFSO₂Fおよび0~75モル%なる範囲のVDFおよび/またはフルオロアルケンおよび/またはパーフルオロビニルエーテルを含む。 20

本発明は、またヘキサフルオロプロペン(HFP)と、パーフルオロスルホニルエトキシプロピルビニルエーテルフルオライド(PSEPVE)またはパーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクト-7-エン)スルホニルフルオライド(PFSO₂F)とを共重合することによる、フルオロエラストマーの製造方法にも係わり、この方法は、有機開始剤の存在下で、20~200 なる範囲の温度で、0.2~10 MPa (2~100 bar)なる初期圧力にて、2~6時間、ラジカル共重合により、該調製を行い、かつ該モノマーの消費に応じて、該初期圧力を低下させることを特徴とする。

【0012】

【発明を実施するための最良の形態】

技術の現状を考慮して、HFPを、本発明のエラストマーを製造するために使用するが、これはTFEよりも安価で、しかも使用が容易な、アルケンである。より安価であるので、コポリマーにおいて大量に使用でき、第二のモノマーとして、パーフルオロスルホニルエトキシプロピルビニルエーテルフルオライド(PSEPVE)またはパーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクト-7-エン)スルホニルフルオライド(PFSO₂F)を含むことができる。このHFPの使用は、形成されるポリマーに、高いエラストマー特性を付与し、かつその化学薬品、石油および酸化に対する耐性を改善する。

本発明は、更にターポリマーをも含み、該ターポリマーにおいて、第三のコモノマーは、好ましくはVDFであり、このモノマーは、低いT_gに導き、安価であり、かつ取り扱いが容易であり、ラジカル共重合可能である。このポリマーにおけるブロックPVDFは、より一層の化学的不活性さおよび熱的安定性並びに優れた耐老化性をもたらす。 40

【0013】

本発明は、好ましくは、ヘキサフルオロプロペンを主成分とし、パーフルオロスルホニルエトキシプロピルビニルエーテルフルオライドまたはパーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクト-7-エン)スルホニルフルオライドを含み、場合によりフルオロアルケンおよび/またはビニリデンフルオライドおよび/またはパーフルオロビニルエーテルをも含む、独創的なフルオロ共重合体エラストマーの合成に係わる。本発明の利点として、以下の点を列挙することができる。 50

・ PSEPVEまたはPFSO₂Fおよび場合によりVDF、フルオロアルケンおよび/またはパーフルオロビニルエーテルを主成分とする、フルオロエラストマーの合成を、極めて高価であるテトラフルオロエチレン(TFE)の代わりに、HFPを用いて行う。

・ 本発明のフルオロエラストマーの合成は、一般にT_gの低下に寄与する、シロキサン基をもつモノマーの使用を必要としない。事実、シロキサンが、極めて低いT_gを持つことは周知である。例えば、ポリ(ジメチルシロキサン)は、以下の著作に一般的に示されているように、-120 なるT_gを有する：「シロキサン結合：物性および化学的転位(The Siloxane Bond: Physical Properties and Chemical Transformations)」, M.G. Voronkov, V.P. Mileshkevich & Yu. A. Yuzheleskii, (Consultants Bureau), NY (1978)。

【0014】

10

・ 本発明のフルオロエラストマーは、極めて低いT_gを有し、これは、例えば一般的に-35 ~ -50 なる範囲で変動し、これらエラストマーは、またプラスチック成型加工の領域において使用する試薬として、あるいは他の航空、エレクトロニクス等の先端技術、もしくは自動車、タンカー、あるいは液体窒素、液体酸素および液体水素等の極低温流体の輸送工業における用途を見出すことができる。更に、高い耐熱性を要するジョイントを、本発明のエラストマーから製造できる。最後に、これらエラストマーは、エネルギーの領域、例えば膜等の燃料電池用成分の製造における、材料の製造のために利用できる。

【0015】

20

本発明に関わる分野は、一般的に利用されているあらゆる型のラジカル重合法、即ちエマルジョン重合、ミニエマルジョン重合、マイクロエマルジョン重合、塊状重合、懸濁重合、マイクロ懸濁重合および溶液重合に及ぶ。これら全ては、従来通りの実施法に従って利用できるが、特に研究室での実施容易性のために、溶液重合法を利用する。というのは、この溶液重合法の場合、操作圧力は、2~4 MPa (20~40 bar)程度で、それ程高くないからである。エマルジョン重合、塊状重合および懸濁重合の場合には、操作圧力は、著しく高く、4~10 MPa (40~100 bar)である。

【0016】

30

使用されるこれら様々なフルオロアルケンは、好ましくは多くとも4個の炭素原子をもち、かつR₁R₂C=CR₃R₄で示される構造を有し、ここでR₁、R₂、R₃およびR₄は、その中の少なくとも1つが、フルオロまたはパーフルオロであるようなものである。これらは、以下のようなものを包含する：ビニルフルオライド(VF)、ビニリデンフルオライド(VDF)、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、プロモトリフルオロエチレン、1-ヒドロペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、3,3,3-トリフルオロプロペン、1,2-ジクロロジフルオロエチレン、2-クロロ-1,1-ジフルオロエチレン、1,2-ジフルオロエチレン、1,1-ジフルオロジクロロエチレンおよび一般にはフルオロまたはパーフルオロビニル化合物全体。更に、パーフルオロビニルエーテルも、このモノマーの役割を果たすことができる。

【0017】

40

その中で、アルキル基が1~3個の炭素原子を持つ、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)、例えばパーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、パーフルオロエチルビニルエーテル(PEVE)およびパーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)を例示することができる。これらモノマーは、またパーフルオロアルコキシアルキルビニルエーテル(PAAVE)であっても良く、US 3,291,843およびヤマベおよびその共同研究者(Yamabe et coll.)による、概説 Prog. Polym. Sci. 1989, 12:229およびA.L. Logothetis, 1989, 14:251に記載されており、その例は、パーフルオロ(2-n-プロポキシ)プロピルビニルエーテル、パーフルオロ(2-メトキシ)プロピルビニルエーテル、パーフルオロ(3-メトキシ)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、パーフルオロ(3,6,9-トリオキサ-5,8-ジメチル)-ドデカ-1-エン、パーフルオロ(5-メチル-3,6-ジオキソ)-1-ノネンである。更に、末端カルボキシル基または末端スルホニルフルオライド基を持つパーフルオロアルコキシアルキルビニルエーテルモノマー、例えばパーフルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクタ-7-エン)スルホニルフルオライドも、本発明によるフルオロエラストマーを製

50

造するために使用できる。PAVEおよびPAAVEの混合物が、これらコポリマー中に存在できる。

【0018】

該溶液重合を実施するのに好ましい該溶媒は、有利には従来から認められている、以下に列挙するような溶媒である：式：R-COOR'で示されるエステル(ここで、RおよびR'は、夫々独立に、C₁₋₅アルキルまたは基：OR''を表し、ここでR''は炭素原子数1~5のアルキル基を表し、RはまたHを表すことができる)、好ましくは、RはHまたはCH₃であり、かつR'はCH₃、C₂H₅、i-C₃H₇またはt-C₄H₉である；C₁CF₂CFCI₂型のフルオロ溶媒、パーフルオロ-n-ヘキサン(n-C₆F₁₄)、n-C₄F₁₀およびパーフルオロ-2-ブチル-テトラヒドロフラン(FC 75^TM)；および1,2-ジクロロエタン、イソプロパノール、t-ブタノール、アセトニトリルおよびブチロニトリル等の通常の溶媒。
10

好ましい溶媒は、酢酸メチル、アセトニトリルおよびパーフルオロ-n-ヘキサンであり、その量は30~60質量%なる範囲内で変えることができる。

【0019】

この共重合反応の温度は、好ましくは20~200なる範囲内、より好ましくは55~140なる範囲内にある。重合用のオートクレーブの内部圧力は、実験条件によれば、好ましくは0.2~10 MPa (2~100 bar)、有利には1~10 MPa (10~100 bar)、より正確には2~3.5 MPa (20~35 bar)なる範囲内で変動する。上記範囲は、例示の目的で与えられたものであり、あらゆる作業者は、該エラストマーに対して求める特性の関数として、測定により、適当に変更できるであろう。
20

【0020】

本発明の方法において、この重合は、ラジカル重合用の通常の開始剤によって開始できる。このような開始剤の代表的な例は、アゾ化合物(例えば、AIBN)、ジアルキルパーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、アルキルパーオキシド、アルキルヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、アルキルパーエンゾエートおよびアルキルパーオキシピバレートである。しかし、好ましくはジアルキルパーオキシジカーボネート、例えばジエチルおよびジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート並びにアルキルパーオキシピバレート、例えばt-ブチルおよびt-アミルパーオキシピバレートおよびアルキルパーオキシドであり、および更に一層好ましくは、アルキルパーオキシピバレートである。好ましくは、該開始剤と該モノマーとの初期モル比は、0.3~2%なる範囲内にある。
30

【0021】

エマルジョン重合法にとって、広い範囲の補助溶媒の使用を見込むことができ、これら溶媒は、水との混合物において種々の割合、例えば30~70質量%なる量で存在する。同様に、アニオン性、カチオン性またはノニオン性界面活性剤は、通常1~3質量%なる範囲内で変動する量にて、使用できる。エマルジョンまたは懸濁重合法において、該水は、一般に反応媒体として使用される。ところで、該フルオロモノマーが水に難溶性である場合、界面活性剤を使用する必要がある。更に、エマルジョンまたは懸濁重合法において、補助溶媒は、該フルオロモノマーの溶解度を高めるために添加することができる。この場合、アセトニトリル、アセトンまたは他のアルキルアルキルケトン、例えばメチルエチルケトンを、その例として使用できる。
40

【0022】

利用する重合法の一つは、EP 0 250 767に記載されているようなマイクロエマルジョン法あるいはUS 4,789,717; EP 0 196 904; EP 0 280 312およびEP 0 360 292に記載されているような分散重合法であってもよい。

該連鎖移動剤は、一般に該コポリマーの分子量を調節し、かつ主として低下するために使用できる。中でも、炭素原子数1~10の、臭素またはヨウ素末端原子を含むテロゲン、例えばR_FX型の化合物(ここで、R_Fはパーフルオロ基、即ちR_F=C_nF_{2n+1} (n = 1-10)であり、またXは臭素またはヨウ素原子を表す)またはアルコール、エステル、エーテルを例示できる。以下の概説中に、フルオロモノマーのテロマー化において使用される、様々な移動剤
50

のリストを見出すことができる："トピックスインカレントケミストリー(Topics in Current Chemistry)" (R.D. Chambers編), 1997, 192:165, シュプリンガーフェアラーク, 1997における、「フルオロアルカン類のテロマー化反応(Telomerization reactions of Fluoroalkanes)」と題するB. Ameduri & B. Boutevinの概説。

【0023】

本発明のエラストマーは、このようなコポリマーが、該巨大分子の末端位置にヨウ素および/または臭素原子を含む場合、パーオキシドおよびトリアリル(イソ)シアヌレートを主成分とする系を用いて架橋することができる。これらパーオキシド系は周知であり、例えばEP 0 136 596に記載されているパーオキシド系を使用することができる。

また、該ターポリマー中には配列VDF-HFPが存在するので、本発明の該フルオロエラストマーは、ジアミン、ビス-アミドキシムまたはポリフェノールによって架橋することができる。これらの架橋は、以下に列挙する文献に記載されている: Rubber World, 1960, 142:103; US 4,487,878; Prog. Polym. Sci. 1989, 14:251; US 5,668,221; Angew. Makromo. Chem. 76/77, 1979, 36; Rubber Age, 103, 1971。

【0024】

これらエラストマーの加硫は、イオン法、例えば以下の文献に記載されている方法によって、実施することも可能である: US 3,876,654; US 4,259,463; EP 0 335 705またはモダンフルオロポリマーズ(Modern Fluoropolymers), John Scheirs編, ジョン Wiley & Sons, NY, 1997, pp.597-614における、A. Van Cleeffの「フルオロエラストマー(Fluoro-elastomers)」。

フルオロコポリマーおよびターポリマーの形成に導く、使用されたフルオロモノマーから合成できる、種々のコポリマーに対する割合のあらゆる範囲が、検討された。

これら生成物を、¹⁹Fおよび¹H NMRにより分析した。この分析法は、該生成物中に導入された、コモノマーのモル百分率を、正確に知ることを可能とする。例えば、以下の表1において、¹⁹F NMRによるコポリマー-HFP/PFSO₂F(表1参照)およびターポリマー-HFP/ PFSO₂F/ VDF(表2)の特性シグナルと、これら生成物の構造との間の関係を、文献(Polymer, 1987, 28:224およびJ. Fluorine Chem. 1996, 78:145)において特徴付けされた微小構造によって、完全に確立した。種々のフルオロ基の化学シフトを、以下の表1および2に示す。

これらコポリマーおよびターポリマーにおけるHFPおよびVDFのモル百分率は、夫々以下の式1および2に従って決定した。

【0025】

〔式1〕

$$\text{HFPのモル\%} = [(I_{-71} + I_{-75})/3] / [(I_{-83} + I_{-91} + I_{-92} + I_{-93} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116} + I_{-127})/2 + (I_{-71} + I_{-75})/3 + (I_{-112})/2]$$

ここで、I_{-i}は、該¹⁹F NMRスペクトルにおける-i ppmに位置するシグナルの積分値である。

【0026】

〔式2〕

$$\text{VDFのモル\%} = [(I_{-83} + I_{-91} + I_{-92} + I_{-93} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116} + I_{-127})/2] / [(I_{-83} + I_{-91} + I_{-92} + I_{-93} + I_{-95} + I_{-108} + I_{-110} + I_{-113} + I_{-116} + I_{-127})/2 + (I_{-71} + I_{-75})/3 + (I_{-112})/2]$$

ここで、I_{-i}は、該¹⁹F NMRスペクトルにおける-i ppmに位置するシグナルの積分値である。

【0027】

【表1】

表1: コポリマー-HFP/PFSO₂Fの¹⁹F NMRによる特長付け

構造	化学シフト (ppm)
$-\text{SO}_2\text{F}$	+45
$-\text{PFSO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{PFSO}_2\text{F}-$	-71～-75
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	-77～-80
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	-112
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$	-117
$-\text{PFSO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{PFSO}_2\text{F}-$	-118
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$	-122
$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_\text{F}\text{SO}_2\text{F})-$	-125
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$	-144
$-\text{PFSO}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{PFSO}_2\text{F}-$	-175～-185

10

20

【0028】

【表2】

構造	化学シフト (ppm)	
$-\text{SO}_2\text{F}$	+45	10
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-71	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-75	
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	-77～-80	
$\text{tBuO}-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-83	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-91	
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_F)-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-92	
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_F)-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_F)-$	-93	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-95	
$-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{O})-$	-108	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{R}_F)-$	-110	20
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$	-112	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-113	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-116	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-118	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-122	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F})-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-125	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{OR}_F\text{SO}_2\text{F})-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-127	
$-\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{F}_4\text{SO}_2\text{F}$	-144	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{CH}_2-$	-183	
$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-184	

40

【 0 0 2 9 】

上記表 1 および 2 に与えられたデータは、ダイマー-HFP/PFSO₂F、VDF/PFSO₂F および HFP/VDF 並びにブロック単位VDFの頭部-尾部および頭部-頭部連鎖の存在を明確にしている。

本発明のコポリマーは、良好なエラストマー特性、特に良好な低温耐性との組み合わせで、燃料、精油、t-ブチルメチルエーテル、アルコールおよびモーターオイルに対して極めて良好な耐性を持つ膜等の燃料電池の成分、環状パッキング、ポンプ本体、隔壁の製造における用途を見出すことができる。これらコポリマーは、また従来使用されている試薬の存在下で、架橋可能であると言う利点をも示す。

【 0 0 3 0 】

従って、本発明の方法は、興味ある多数の利点を含む。即ち、

50

- ・ 本発明の方法は、反応槽を用いる実施態様によって行われる。
- ・ 本発明の方法は、溶液法で行われ、また市販品として入手できる、典型的な有機溶媒を使用する。
- ・ 本発明の方法は、同様に市販品として入手できる、典型的な開始剤の存在下で行われる、ラジカル重合を含む。

【0031】

【実施例】

以下の実施例は、本発明の好ましい実施態様を例示するために与えられるものであり、本発明の範囲を何等限定するものではない。

実施例1；HFP/PFSO₂F (初期モル百分率：80.0/20.0)の共重合

10

ボロシリケート製の、厚い厚み(長さ150 mm、内径16 mm、厚み2.0 mm、全体積14 cm³)を有し、0.1158 g (0.50 mM)の75% t-ブチルパーオキシピバレート、2.21 g (4.96 mM)のパーグルオロ(4-メチル-3,6-ジオキサオクタ-7-エン)スルホニルフルオライド(PFSO₂F)および2.25 g (0.030 mM)のアセトニトリルを含む、カリウス(Carius)管を、真空引き用の管系と接続し、一次真空(100 mmHg)/ヘリウムのサイクルにより3回ヘリウムでバージする。次いで、該溶液中に溶解している酸素を除去するために、少なくとも5回の凍結/解凍サイクルを行った後、3.00 g (0.020 M)のヘキサフルオロプロペン(HFP)を、液体窒素とアセトンとの浴内で凍結した管内でトラップし、導入した材料の質量を、二重に計量することにより測定した。再度凍結用の浴に浸漬したこの管を封止し、次いで75 にて攪拌された炉内に、6 時間維持した。

20

【0032】

この共重合後、該管を液体窒素内で凍結させ、次いで開放させた。1.80 g の未反応のガスをトラップした。これは、以下の式による該HFPの質量転化率の評価を可能とする： $((m_{HFP} - 1.80) / m_{HFP}) \times 100\% = 40\%$ (ここで m_{HFP} は最初に導入された HFP の質量を表す)。

次いで、得られる黄色味を帯びた液体を、強力に攪拌した冷ペンタン35 mLに滴添する。1時間0-5 に維持した後、この混合物を、デカンテーション用のアンプルに注ぐ。得られる無色の上澄み液を除去し、一方濃い黄色の相を、1 mmHg の下で、70 にて2時間乾燥する。1.67 g の極めて粘性の高いかつ清澄な液体が得られ、これは32%の収率に相当した。このコポリマーのIRTF (IR ニコレット(Nicolet) 510 P)による分析は、以下のような特性振動を示す：IRTF(KBr, cm⁻¹)：1100 1300 (C_F)；1465 (SO₂F)。

30

このコポリマーの組成(即ち、該コポリマーにおける2種のコモノマーまたは該ターポリマーにおける3種のコモノマーのモル百分率)は、¹⁹F (200または250 MHz)のNMRにより、周囲温度にて決定した。ここで、対照溶媒は、重水素化したアセトンまたはDMFであった。この¹⁹F NMR用の基準は、CFCl₃である。このNMR測定の実験条件は、以下の通りであった：フリップ(flip)角30度、0.7秒なるデータ採取時間、「パルス」時間5秒、積算操作回数128および「パルス」幅5 μs。

【0033】

更に、この¹⁹F NMRによる分析は、このコポリマーが最早未反応のPFSO₂Fを含まないことの確認を可能とする。このことは、スルホン化モノマーのエチレンに結合したフッ素原子に特徴的な、-137.5 ppmのシグナルが無いことによって示される。

40

一例として、¹⁹F NMRスペクトルの様々なシグナルおよびその帰属を、表1に示した。該スルホン化モノマーが完全に反応したことは、フルオロエチレンのフッ素原子の一つに帰属される、-137.5 ppmを中心とする特性シグナルが無いことによって確認できる。各コモノマーに対応する、該NMRシグナルの積分後、このコポリマーにおける各HFP / PFSO₂Fのモル百分率は、上記式1によれば、31.8/68.2である。該コポリマーは、無色樹脂状の様相を呈し、-48 なるT_g を示す。その熱分析(ATG)は、該コポリマーが熱的に安定であることを示す。この点に関連して、空気中で5%を分解するために記録された温度は、155 である(表3)。

【0034】

実施例2：HFP/VDF/ PFSO₂F (初期モル百分率：23/59/18)のターポリマー化

50

ハステロイ(Hastelloy; HC 276)製で、ガス導入弁、塩析用弁、マノメータ、HC 276製の破断ゲージおよび700 rpmで回転する磁気攪拌機を備えた、300 mLの反応器内に、48.5 g (0.11 M)のPFSO₂F、1.10 g (4.7 mM)の75% t-ブチルパーオキシペラレートおよび149.8 g の酢酸メチルを導入する。この反応器を閉じ、その気密性を保証する。次のサイクルを、3回実施する：該反応器を、真空にし、次いで窒素ガスを1-1.5 MPa (10-15 bar)導入する。これらのサイクルは、該溶液の脱気を可能とする。次に、この反応器を20 mmHg なる真空にする。次いで、この反応器を、その温度を約-80 とするために、アセトン/液体窒素浴に入れる。更に、該反応器を2回計量することによって、順次21.0 g のHFP (0.14 M)、次いで23.0 g のビニリデンフルオライド(VDF; 0.36 M)を導入する。

【0035】

10

次に、この反応器を油浴に入れ、段階的に75 まで加熱し、この温度にて3時間維持する。到達する最大の反応圧力は、1.3 MPa (13 bar)である。この反応温度にて6時間後に観測された、圧力降下は、0.7 MPa (7 bar)である。反応後、この反応器を、氷浴中に30分間置き、次いで脱気したところ、2.3 g の未反応ガスの喪失が観測され、これは、ガス状モノマーの転化率約95%に相当する。次に、この反応の粗生成物を、前と同様に冷ペンタン中で沈殿させ、更に乾燥させる。回収したコポリマーの質量は、68.2 g である。得られたこのターポリマーは、粘性の高いオレンジ色の液体である。収率は74%である。このターポリマーのIRTF (IR ニコレット 510P)による分析は、以下のような特性振動を示す：IRTF(KBr, cm⁻¹)：1100 - 1300 (C_F)；1467 (SO₂F)。

【0036】

20

¹⁹F NMRによる特長付け(表2)は、痕跡量のスルホン化モノマーの存在も示さず、かつ該ターポリマーにおける3種のコモノマーのモル百分率を知ることを可能とし、そのモル百分率は、上記式1および2によれば、10%のHFP、71%のVDFおよび19%のスルホン化モノマー(PFSO₂F)に等しい。このターポリマーは、-43 なるT_g を示す。その熱分析(ATG)は、このコポリマーが熱的に極めて安定であることを示す。この点に関連して、空気中で5%を分解するために記録された温度は、260 である(表3)。

その他のコポリマー化HFP/PFSO₂Fおよびターポリマー化HFP/VDF/PFSO₂F(実験および結果の詳細)を、以下の表3に示す。

【0037】

【表3】

30

実施例 ^a	質量VDF	質量HFP	質量PFSO ₂ F	質量溶媒	C ₀	VDF初期	HFP初期	PFSO ₂ F初期
	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(モル%)	(モル%)	(モル%)
1	0	3.00	2.21	2.25 ^b	2.0	0	80.0	20.0
2	23.0	21.0	48.5	150°	1.0	59.0	23.0	18.0
3	0	2.51	5.05	2.65 ^b	2.0	0	59.3	40.7
4	6.0	18.0	50	150°	1.0	28.6	36.9	34.4
5	5.9	42.0	41.7	150°	1.0	19.8	60.2	20.0
6	1.9	22.2	45.0	150°	1.0	10.5	53.5	36.0
7	5.9	14.0	40.0	150°	1.0	33.5	34.0	32.5

10

20

表3(続き)

実施例 ^a	VDF コポリマー	HFP コポリマー	PFSO ₂ F コポリマー	ガス状モノマー転化率	質量収率	T _g	T _{deg} 5%空気
	(モル%)	(モル%)	(モル%)	(%)	(%)	(°C)	(°C)
1	0	31.8	68.2	40	32	-48	155
2	71.0	10.0	19.0	95	74	-43	260
3	0	21.3	78.7	11	6	-41	150
4	43.2	14.3	42.5	85	58	-41	195
5	46	24	30.0	79	25	-36	185
6	31.6	17.4	51.0	68	18	-45	205
7	37.7	13.2	49.1	76	41	-38	195

30

40

a: t-ブチルパーオキシペラレートの存在下で、75°にて3~10時間。

b: アセトニトリル; c: 酢酸メチル; C₀ = [開始剤]₀ / ([HFP]₀ + [VDF]₀ + [PFSO₂F]₀)
。C₀の値は、一般に0.1~2%の範囲で変動する。

【0038】

本発明に関わる利点は、主として以下に列挙するものである:

50

- 1) 本発明の合成法は、反応槽(バッチ式)を用いた態様で実施できる。
- 2) 本発明がテーマとする方法は、溶液法で行われ、また従来の市販品として容易に入手できる、有機溶媒を使用する。
- 3) 本発明の方法は、従来の市販品として容易に入手できる、開始剤の存在下での、ラジカル重合を含む。
- 4) テトラフルオロエチレン(TFE)は、本発明において使用されない。
- 5) 本発明によって調製されるフルオロエラストマーの組成物に含まれる、パーカルオロオレフィンは、ヘキサフルオロプロパンであり、これは、明らかに、該TFEよりも高価ではなく、しかも危険性が著しく低く、かつ得られるエラストマーに、良好な酸化、化学薬品、極性溶媒および石油に対する耐性を付与する。

10

【0039】

- 6) 本発明が課題としているこれらフルオロエラストマーは、モノマーPFSO₂Fから調製でき、このモノマーの、HFPとの共重合またはHFPおよびVDFとのターポリマー化は、文献中に記載されている研究の目的には全くなっていない。更に、スルホニルフルオライド官能性の利用によって、このスルホン化されたモノマーは、これらエラストマーにおける、架橋サイトの形成を可能とする。
- 7) 本発明により合成されたこれらフルオロエラストマーは、該TFEよりも多量に市販されており、かつ危険性が少ないビニリデンフルオライドをも含む。このモノマーは、該エラストマーのガラス転移点(T_g)を下げる可能とする。
- 8) 本発明の方法により得られるこれらのフルオロエラストマーは、-36 ~ -48 にて変動する、ガラス転移点を示す。
- 9) 本発明のこれらフルオロエラストマーは、該ターポリマー中における配列VDF-HFPの存在を考慮すると、ジアミン、ビス-アミドキシムまたはポリフェノールによって架橋することができる。

20

【0040】

以上本発明を特定の態様に関連して記載してきたが、多くの変形並びに改良を上記態様に付け加えることができ、また本発明は、このような改良、利用および一般に本発明の原理に従う、本発明の適用をも包含するものとし、従って上記特許請求の範囲と一致する、本発明が関与しおよび上記の必須の要件に適用できる活動分野において、公知のまたは慣習的な上記説明のあらゆる変更を包含する。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
(74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
(74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74)代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治
(72)発明者 アメデュリ ブルーノ ミシェル
フランス エフ - 3 4 0 9 0 モンペリエール リュ トレイル ムスカート 2 8
(72)発明者 アルマンド ミシェル
カナダ ケベック エイチ3ティー 1エヌ2 モントリオール リュ フェンダル 2 9 6 5
(72)発明者 ブーシェル マリオ
カナダ ケベック ジー0エックス 2ピ-0 サン - エティエンヌ - デ - グレ ブールヴァール
デ エキュリュイル 2 0 0
(72)発明者 マンセリ アブデラティフ
フランス エフ - 3 4 0 8 0 モンペリエール リュ シャルル ポナパルト 7 6

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特開昭57-109810(JP, A)
特開昭58-037187(JP, A)
特開昭61-195131(JP, A)
特開平10-279634(JP, A)
特表2002-505356(JP, A)
米国特許第03041317(US, A)
国際公開第99/041292(WO, A1)
ふつ素樹脂ハンドブック, 日本, 日刊工業新聞社, 1990年11月30日, p. 546 - 55
2, p. 556 - 561

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08C 19/00-19/44
C08F 6/00-246/00