

(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2005-534750

(P2005-534750A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int.Cl.⁷**C08F 2/26**
C08F 2/00
C08F 16/28

F 1

C08F 2/26
C08F 2/00
C08F 16/28

テーマコード(参考)

Z 4J011
A 4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2004-524923 (P2004-524923)
 (86) (22) 出願日 平成15年7月25日 (2003.7.25)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年1月27日 (2005.1.27)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/023498
 (87) 國際公開番号 WO2004/011508
 (87) 國際公開日 平成16年2月5日 (2004.2.5)
 (31) 優先権主張番号 60/399,245
 (32) 優先日 平成14年7月29日 (2002.7.29)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 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
 (74) 代理人 100092783
 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 100114409
 弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロエラストマーの製造方法

(57) 【要約】

過フッ素化アルカンスルホン酸若しくはカルボン酸又はその塩、硬化部位を含む液体フッ素化モノマー、および、任意に不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物から得られる水性マイクロエマルジョン。本水性マイクロエマルジョンは、水、過フッ素化アルカンスルホン酸若しくはカルボン酸又はその塩、任意に不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物、および硬化部位を有する液体フッ素化モノマーと一緒に混合することによって生成されてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

過フッ素化アルカンスルホン酸若しくはカルボン酸又はその塩、硬化部位を含む液体フッ素化モノマー、および、任意に不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物を含む水性マイクロエマルジョン。

【請求項 2】

前記過フッ素化アルカンスルホン酸若しくはカルボン酸又はその塩が、次式、
 $(Y - R_f - Z)_n - M \quad (I)$

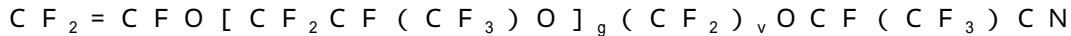
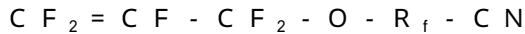
(式中、YはC₁又はFを表し、R_fは炭素原子3～15の直鎖又は分枝鎖過フッ素化アルキレンを表し、ZはCOO⁻又はSO₃⁻を表し、Mは一価および多価のカチオンを含むカチオンを表し、nはMの原子価に相当する)に相当する、請求項1に記載の水性マイクロエマルジョン。

【請求項 3】

前記液体フッ素化モノマーは、1つ以上のニトリル基を有するフッ素化ビニルエーテル、1つ以上のニトリル基を有するフッ素化オレフィン、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選択される1つ以上のハロゲン原子を有するフッ素化オレフィン、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選択される1つ以上のハロゲン原子を有するフッ素化ビニルエーテル、並びにこれらの混合物の群から選択される、請求項1に記載の水性マイクロエマルジョン。

【請求項 4】

前記液体フッ素化モノマーが、次式、



(式中、1は2～12の整数を表し、gは0～4の整数を表し、kは1又は2を表し、vは0～6の整数を表し、uは1～6の整数を表し、R_fはパーフルオロアルキレン基又は2価のパーフルオロエーテル基である)の1つに相当する、請求項1に記載の水性マイクロエマルジョン。

【請求項 5】

前記不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物が過フッ素化炭化水素化合物を含む、請求項1に記載の水性マイクロエマルジョン。

【請求項 6】

水、過フッ素化アルカンスルホン酸若しくはカルボン酸又はその塩、任意に不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物、および硬化部位を有する液体フッ素化モノマーと一緒に混合するステップを含む、請求項1～5のいずれかに記載の水性マイクロエマルジョンの製造方法。

【請求項 7】

フルオロエラストマーに硬化され得るフルオロポリマーの製造方法であって、1種類以上のフッ素化モノマーと、硬化部位を有する1種類以上の液体フッ素化モノマーとの水系乳化重合を含む方法において、前記液体フッ素化モノマーの少なくとも一部が、前記水系乳化重合プロセスの少なくとも初期段階中に、請求項1～5のいずれかに記載の水性マイクロエマルジョンとして提供されることを特徴とする、方法。

【請求項 8】

硬化部位を有する液体フッ素化モノマーの総重量を基準にして、前記硬化部位を有する液体フッ素化モノマー少なくとも2重量%が、前記重合の初期段階中に提供される、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

前記重合が、フルオロ脂肪族スルフィナートと、前記スルフィナートをスルホニル基に酸化できる酸化剤との組合せ、および、フリー・ラジカル開始剤と水溶性塩化物塩との組合

10

20

30

40

50

せから選択される開始剤系を用いて開始される、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記フルオロポリマーがパーフルオロポリマーであり、得られるパーフルオロポリマー中のイオン性末端基の量が、前記パーフルオロポリマーのフーリエ変換赤外スペクトル中の 1840 cm^{-1} ~ 1620 cm^{-1} の範囲内の積分ピーク強度、対、 2740 cm^{-1} ~ 2200 cm^{-1} の範囲内の積分ピーク強度を計算することによって決定される吸光度比が 0.1 未満となる量であるように、前記開始剤系およびその量が選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記重合方法の終了時に得られる水性分散体から、前記フルオロポリマーを単離するステップを更に含む、請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法によるフルオロポリマーを提供するステップと、前記フルオロポリマーを、前記フルオロポリマー中に含有される前記硬化部位成分により前記フルオロポリマーの硬化を実施できる 1 種類以上の化合物を含む硬化組成物と混合するステップを含む、硬化性フルオロエラストマー組成物の製造方法。

【請求項 13】

前記硬化組成物が多価不飽和助剤を更に含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 に記載の方法による硬化性フルオロエラストマー組成物を提供するステップと、このようにして得られる前記硬化性フルオロエラストマー組成物を硬化させるステップとを含む、フルオロエラストマーの製造方法。 20

【請求項 15】

硬化部位を有する液体フッ素化モノマーから誘導される単位を含むフルオロポリマーの硬化から誘導可能な硬化フルオロポリマーであって、パーフルオロベンゼンを用いて 20 時間のソックスレー抽出を行う間、前記硬化フルオロポリマーから抽出可能な有機成分の量は、前記硬化フルオロポリマーの重量を基準にして 5 重量 % 未満である、硬化フルオロポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロエラストマーの製造方法に関する。特に、本発明は、1 種類以上のフッ素化モノマーと、硬化部位を有する 1 種類以上の液体フッ素化モノマーとの水系乳化重合方法に関する。このように調製されるフルオロポリマーは、フルオロエラストマーの調製に好適であり、以下フルオロエラストマーゴムとも呼ばれる。

【背景技術】

【0002】

フルオロエラストマー、および、特に、(非特許文献 1) に記載されるものなどのパーフルオロエラストマーは、高い使用温度に対する優れた防御を提供し、様々な化学試薬に対する耐性がある。フルオロエラストマーは、高温や腐食性の化学薬品に耐える能力、並びに標準的なエラストマー加工装置を使用して加工されるフルオロエラストマーガムの能力のため、多くの用途に成功裡に使用してきた。例えば、フルオロエラストマーは、自動車の燃料ホース、補給孔ホース、およびインジェクターリングなどの燃料管理系に使用してきた。燃料管理の用途には、低燃料蒸気浸透性と合わせて、良好な低温特性、シール能力、および可撓特性が必要である。また更に、フルオロエラストマーは、半導体産業において、フルオロエラストマーがチップ製造装置でシールとして使用される場合があるチップ製造プロセスで使用してきた。チップ製造中、フルオロエラストマーは、高温および腐食性の化学薬品に暴露され得る。また更に、フルオロエラストマーは、電気ケーブル絶縁体として使用されている。

【0003】

10

20

30

40

50

フルオロエラストマーは、1つ以上のフッ素原子を含有するモノマー、又はこのようなモノマーと他のモノマーとのコポリマー（フルオロモノマーの質量が最も多い）から製造されるフルオロエラストマー前駆体（「フルオロエラストマーガム」）を硬化させることによって調製されるエラストマーである。フルオロエラストマー前駆体は、所望の弾性特性を有するフルオロエラストマーを調製するのに好適なフルオロポリマーである。典型的には、フルオロエラストマー前駆体は、無定形フルオロポリマー、又は融点をほとんど示さないフルオロポリマーである。フルオロポリマーが過フッ素化主鎖を有するときは、部分フルオロエラストマーとなるが、同様に部分フッ素化された主鎖を有するポリマーも使用される。

【0004】

フルオロポリマーの調製に通常使用される方法は水系乳化重合であり、水系乳化重合は、環境上の利点が溶媒中での重合に勝る。一般に、フッ素化モノマーの水系乳化重合は、フッ素化界面活性剤の存在下で実施されるが、重合系にフッ素化界面活性剤が添加されない技術も開発されてきた。

【0005】

当該技術は、更に、一定の態様を改善するための、又は特定の目的を達成するための、水系乳化重合方法の様々な変更で激減している。例えば、当該技術分野では、1種類以上のフッ素化モノマーを予備乳化することが一般に認識されている。

【0006】

当該技術分野では、フッ素化モノマーの水系乳化重合にマイクロエマルジョンを使用することも提案してきた。マイクロエマルジョンは、原料の接触の際に、自然に生成する、油、水、および界面活性剤の安定な等方性混合物である。塩又は補助界面活性剤（アルコール、アミン、又は他の両親媒性分子）などの他の成分もマイクロエマルジョン配合物の一部であってもよい。油および水は、界面活性剤が多く含まれる界面層によって分離される別個の領域に存在する。油又は水の領域は小さいため、マイクロエマルジョンは、視覚的には透明又は半透明に見える。エマルジョンおよび前記参考文献中に開示されるエマルジョン前駆体とは異なり、マイクロエマルジョンは平衡相である。

【0007】

フルオロポリマーが、三次元網目構造を形成する硬化反応に関する、いわゆる硬化部位を含有する場合、水系乳化重合により製造されたフルオロポリマーを硬化してフルオロエラストマーを得てもよい。フルオロポリマーを加硫するのに使用される周知の硬化反応には過酸化物の使用が必要であり、ここで、フルオロポリマーは、過酸化物硬化反応に関するハロゲン、例えば、臭素又はヨウ素を含有する。これらのハロゲンは、典型的には、1種類以上のフッ素化モノマーを、このようなハロゲンを含有するフッ素化モノマーと共に重合することによってフルオロポリマー中に導入される。

【0008】

或いは、フルオロポリマーは、ニトリル基を有するフッ素化モノマーから誘導される1つ以上の単位を有してもよい。このようなニトリル基を使用し、アンモニア発生化合物、又はニトリル基の硬化を引き起こすことができる他の硬化剤若しくは触媒の存在下でフルオロポリマーを硬化することができる。

【0009】

1つ以上の硬化部位を有する相当するモノマーから誘導される前述の硬化部位を有するフルオロポリマーが、水系乳化重合によって調製されるとき、得られるフルオロエラストマーは、フルオロポリマーの硬化後、光沢のある、濡れているように見える表面を示す場合があることが、現在分かっている。更に、フルオロエラストマーから抽出できる有機物質の量は望ましくないほど多い場合がある。光沢のある、濡れているように見える表面、並びに抽出可能な多量の有機物質があると、フルオロエラストマーは一定の用途、特に、要求の厳しい用途に好適でない場合がある。この効果は、低濃度、例えば1モル%以下の硬化部位モノマーが使用されるとき、特に顕著である。

【0010】

10

20

30

40

50

- 【特許文献 1】米国特許第 5,285,002 号明細書
 【特許文献 2】米国特許第 5,266,650 号明細書
 【特許文献 3】米国特許第 4,259,463 号明細書
 【特許文献 4】米国特許第 3,752,787 号明細書
 【特許文献 5】米国特許第 5,677,389 号明細書
 【特許文献 6】米国特許第 5,565,512 号明細書
 【特許文献 7】米国特許第 5,668,221 号明細書
 【特許文献 8】国際公開第 00/09603 号パンフレット
 【特許文献 9】欧州特許出願公開第 0 661 304 A1 号明細書
 【特許文献 10】欧州特許出願公開第 0 784 064 A1 号明細書 10
 【特許文献 11】欧州特許出願公開第 0 769 521 A1 号明細書
 【非特許文献 1】「現代フルオロポリマー (Modern Fluoropolymers)」ジョン・シャイアーズ (John Scheirs) 編、 Wiley Science、1997 年
 【非特許文献 2】一般化学誌 (Zh. Obs. Khimii)、36巻 5号 862~71 頁、1966 年
 【非特許文献 3】CA 65 12206c
 【非特許文献 4】有機化学誌 (J. Org. Chem.)、30巻、3724 頁 (1965 年)
 【発明の開示】
 【発明が解決しようとする課題】
 【0011】
 従って、引き続き、フルオロエラストマーの特性を改善する必要があり、特に、水系乳化重合方法により製造されるフルオロポリマーから製造されるフルオロエラストマーの特性を改善する必要がある。
 【課題を解決するための手段】
 【0012】
 水性マイクロエマルジョンは、過フッ素化アルカンスルホン酸若しくはカルボン酸又はその塩、硬化部位を含む液体フッ素化モノマー、および、任意に不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物から得ることができるということが分かった。前記水性マイクロエマルジョンは、水、過フッ素化アルカンスルホン酸若しくはカルボン酸又はその塩、任意に不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物、および硬化部位を有する液体フッ素化モノマーと一緒に混合することによって生成されてもよい。成分を穏やかに攪拌すると、および / 又は任意に混合物を加熱すると、マイクロエマルジョンが生成する。加熱を使用するとき、混合物は、典型的には、清澄で透明な混合物が生成する温度まで加熱され、その後、混合物は周囲温度まで冷却される。
 【0013】
 別の態様では、本発明は、フルオロエラストマーに硬化され得るフルオロポリマーの製造方法を提供し、本方法は、1種類以上のフッ素化モノマー、および硬化部位を有する 1 種類以上の液体フッ素化モノマーの水系乳化重合を含み、ここで、前記液体フッ素化モノマーの少なくとも一部は、前記水系乳化重合プロセスの少なくとも初期段階中に、前述の水性マイクロエマルジョンとして提供される。
 【0014】
 更に別の態様では、本発明は、前述の方法によるフルオロポリマーを提供するステップ、および、前記フルオロポリマーの前記硬化部位成分を通して前記フルオロポリマーの硬化を実施できる 1 種類以上の化合物を含む硬化組成物と前記フルオロポリマーを混合するステップを含む、硬化性フルオロエラストマー組成物の製造方法を提供する。
 【0015】
 更に別の態様では、本発明は、前述の硬化性フルオロエラストマー組成物が硬化される、フルオロエラストマーの製造方法も提供する。
 20
 30
 40
 50

【0016】

また、別の態様において本発明は、硬化部位を有する液体フッ素化モノマーから誘導される単位を含むフルオロポリマーを硬化することによって誘導可能な硬化フルオロポリマーも提供し、ここで、20時間のソックスレー(Soxhle)抽出する間にパーフルオロベンゼンを用いて前記硬化フルオロポリマーから抽出可能な有機成分の量は、前記硬化フルオロポリマーの重量を基準にして5重量%未満である。

【0017】

硬化部位を有する前記液体フッ素化モノマーのマイクロエマルジョンの使用により、フルオロポリマーを製造する前記水系乳化重合プロセスの少なくとも初期段階で、硬化時に、このようなフルオロポリマーから製造できるフルオロエラストマーが実質的に改善されることが分かった。特に、フルオロエラストマーは、加硫後、濡れて光沢のある外観を示さず、また、フルオロポリマーから抽出可能な有機成分の量が減少することが分かった。また、製造されるフルオロエラストマーは、良好な物理的および機械的特性を示し、このフルオロエラストマーは、要求のより厳しい用途でも好適な場合がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明に関するマイクロエマルジョンは、液体フッ素化モノマー、任意に不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物、水、およびフッ素化界面活性剤の安定な等方性混合物である。マイクロエマルジョンは、典型的には、原料の接触又は穏やかな攪拌および/又は任意の加熱で、自然に生成する。一般に、加熱を使用する場合、マイクロエマルジョンが生成する、即ち、清澄で透明な混合物が得られる温度は、40~90 の範囲である。冷却時に混合物は清澄で透明な状態を維持する。液体フッ素化モノマーと、任意に不活性液体の高フッ素化炭化水素との混合物は、界面活性剤の多く含まれる界面層によって分離されている水性媒体中に別個の油領域を形成する。油又は水の領域は非常に小さいため、マイクロエマルジョンは視覚的には透明又は半透明に見える。エマルジョンとは異なり、マイクロエマルジョンは平衡相である。マイクロエマルジョンは、フッ素化界面活性剤と、硬化部位を有する液体フッ素化モノマーとの間でのみ生成するが、マイクロエマルジョンの形態で得ることができる液体フッ素化モノマーの量は、不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物を添加することによって多くなる。

【0019】

「液体」の用語は、フッ素化モノマー、又は不活性の高フッ素化炭化水素に関して使用される場合、各成分が周囲温度および周囲圧力条件で、即ち、約20 および約1 atm の圧力で液体であることを意味する。

【0020】

本発明に関する「高フッ素化」の用語は、ほとんどの、および好ましくは全ての水素原子がフッ素原子で置換された化合物、並びに、大部分の水素原子がフッ素原子で置換され、残りの水素原子のほとんど又は全てが臭素、塩素、又はヨウ素で置換された化合物を示すのに使用される。典型的には、本発明に関する高フッ素化化合物は、水素原子が少ししか、例えば、水素原子が1個又は2個しかフッ素原子以外のハロゲンで置換されておらず、および/又は水素原子が1個又は2個しか残っていない。全ての水素原子がフッ素又は別のハロゲンで置換されてはいないとき、即ち、化合物が過フッ素化されていないとき、水素原子は、化合物上に、そこに実質的に連鎖移動が生じないような、即ち、化合物が重合中に不活性物質として挙動する、即ち、化合物がフリーラジカル重合に関与しないような位置に存在しなければならない。全ての水素がフッ素および/又は他のハロゲン原子で置換された化合物は、本明細書では、「過フッ素化」と称される。

【0021】

マイクロエマルジョンの調製に使用できるフッ素化界面活性剤は、典型的には炭素原子4~15、好ましくは炭素原子8の過フッ素化アルカンスルホン酸若しくはカルボン酸又はその塩である。好ましくは、フッ素化界面活性剤は、次式、



10

20

30

40

50

(式中、YはC1又はFを表し、R_fは炭素原子3~15、好ましくは炭素原子4~10の直鎖又は分枝鎖過フッ素化アルキレンを表し、ZはCOO⁻又はSO₃⁻を表し、Mは一価および多価のカチオンを含むカチオンを表し、nはMの原子価に相当する)に相当する。カチオンの例には、アンモニウム、アルカリ金属カチオン(ナトリウム、カリウム、およびリチウムなど)およびアルカリ土類金属カチオン(カルシウム又はマグネシウムなど)が挙げられる。

【0022】

マイクロエマルジョンの調製に使用できる不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物は、典型的には、炭素原子3~25、好ましくは炭素原子5~20であり、酸素、イオウ、又は窒素から選択されるヘテロ原子を最大2個含有してもよい。好ましくは、高フッ素化炭化水素化合物は、過フッ素化炭化水素化合物である。好適な過フッ素化炭化水素には、過フッ素化飽和直鎖、分枝鎖、および/又は環状脂肪族化合物(過フッ素化直鎖、分枝鎖又は環状アルカンなど)、過フッ素化芳香族化合物(過フッ素化ベンゼン、又は過フッ素化テトラデカヒドロフェナントレンなど)が挙げられる。これは、過フッ素化トリアルキルアミンなどの過フッ素化アルキルアミンとすることもできる。これは、更に、過フッ素化環状脂肪族化合物(デカリンなど)、好ましくは環中に酸素又はイオウを含有する複素環式脂肪族化合物(パーカルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランなど)とすることができる。

【0023】

過フッ素化炭化水素の具体例には、パーカルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーカルオロデカリン、パーカルオロメチルデカリン、パーカルオロメチルシクロヘキサン、パーカルオロ(1,3-ジメチルシクロヘキサン)、パーカルオロジメチルデカヒドロナフタレン、パーカルオロフルオレン、パーカルオロ(テトラデカヒドロフェナントレン)、パーカルオロテトラコサン、パーカルオロケロシン、オクタフルオロナフタレン、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)のオリゴマー、パーカルオロ(トリアルキルアミン)(パーカルオロ(トリプロピルアミン)、パーカルオロ(トリブチルアミン)、又はパーカルオロ(トリペンチルアミン)など)、およびオクタフルオロトルエン、ヘキサフルオロベンゼン、および市販のフッ素化溶媒(フルオリナート(Fluorinert)FC-75、FC-72、FC-84、FC-77、FC-40、FC-43、FC-70、FC-5312又はFZ348(全て3M社(3M Company)製)など)が挙げられる。更に、当業者には、過フッ素化炭化水素の混合物を使用してマイクロエマルジョンを調製できることが明らかである。好適な不活性液体の高フッ素化炭化水素化合物は、C₃F₇-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CHF-CF₃である。

【0024】

マイクロエマルジョン中に使用される液体フッ素化モノマーは、硬化部位、即ち、水系乳化重合で製造されるフルオロポリマーの硬化に後で使用できる官能基を含有するフッ素化モノマーである。典型的には、硬化部位は、過酸化物硬化反応に関与できるハロゲン(塩素、臭素又はヨウ素など)であるか、又は硬化部位はニトリル基とことができる。好ましい実施形態では、硬化部位を有するフッ素化モノマーは、過フッ素化されている。硬化部位を有する液体フッ素化モノマーの例には、1つ以上のニトリル基を有する(過)フッ素化ビニルエーテル、1つ以上のニトリル基を有する(過)フッ素化オレフィン、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選択される1つ以上のハロゲン原子を有する(過)フッ素化オレフィン、塩素、臭素およびヨウ素からなる群から選択される1つ以上のハロゲン原子を有する(過)フッ素化ビニルエーテルが挙げられる。液体フッ素化モノマーの混合物も同様に使用できる。

【0025】

本発明の一実施形態では、硬化部位を有する液体フッ素化モノマーは、次式、



10

20

30

40

50



(式中、1は2~12の整数を表し、gは0~4の整数を表し、kは1又は2を表し、vは0~6の整数を表し、uは1~6の整数を表し、R_fはパーフルオロアルキレン又は2価のパーフルオロエーテル基である)の1つに相当するニトリル含有モノマーである。ニトリル含有液体フッ素化モノマーの具体例には、パーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)、C F₂ = C F O (C F₂)₅ C N、およびC F₂ = C F O (C F₂)₃ O C F (C F₃) C Nが挙げられる。

【0026】

別の実施形態によれば、硬化部位を有する液体フッ素化モノマーは、次式の1つに相当する。
10

(a) 次式、



(式中、ZはBr又はIであり、R_fは任意に塩素および/又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C₂-C₁₂である)を有するプロモ-又はヨード-(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、Br C F₂ C F₂ - O - C F = C F₂、Br C F₂ C F₂ C F₂ - O - C F = C F₂、およびC F₃ C F Br C F₂ - O - C F = C F₂など。

(b) 次式、



(式中、Z'はBr又は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C₁-C₁₂である)を有するものなどのプロモ-又はヨード-(パー)フルオロオレフィン、例えば、プロモトリフルオロエチレン、および4-プロモ-パーフルオロブテン-1など、又は4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1などのプロモフルオロオレフィン。
20

【0027】

マイクロエマルジョンは、追加の原料を含有してもよいが、必ずしも含有しなくてもよい。例えば、それに連鎖移動剤を添加することができる、および/又は他の液体(フッ素化)モノマーを同様に添加してもよい。例えば、硬化部位を含有しない液体フッ素化ビニルエーテルをマイクロエマルジョンに添加してもよい。しかし、マイクロエマルジョンに添加される原料はどれも、マイクロエマルジョンを破壊しないように選択されなければならないことが分かるであろう。
30

【0028】

初期マイクロエマルジョンを構成する成分の量は、典型的には次のように選択される(パーセンテージは全て、マイクロエマルジョンの総重量を基準にする重量%として表される)。パーフルオロアルカンカルボン酸若しくはスルホン酸又はその塩5~50%、不活性液体の高フッ素化、好ましくは過フッ素化炭化水素化合物0~15%、および硬化部位を有する液体フッ素化モノマー5~30%。好ましい範囲は、パーフルオロアルカンカルボン酸若しくはスルホン酸又はその塩10~30%、不活性液体の高フッ素化、好ましくは過フッ素化炭化水素化合物0.2~10%、および硬化部位を有する液体フッ素化モノマー8~20%である。更に、初期マイクロエマルジョンは、例えば、重合開始前に重合媒体にマイクロエマルジョンを添加することによって、使用前に1~1000倍希釈されてもよい。このような希釈が、本発明の利点に影響を及ぼすようには見えない。
40

【0029】

前述のマイクロエマルジョンを水系乳化重合に使用し、フルオロエラストマーに硬化され得るフルオロポリマーを製造する。フルオロポリマーの製造方法により、1種類以上のフッ素化モノマー、および硬化部位を有する1種類以上の液体フッ素化モノマーが水系乳化重合で共重合され、ここで液体フッ素化モノマーの少なくとも一部は前述の水性マイクロエマルジョンとして提供される。液体フッ素化モノマーの水性マイクロエマルジョンは、少なくとも重合プロセスの初期段階中に提供される。従って、水性マイクロエマルジョ
50

ンは、典型的には、重合を開始する前、又はその直後もしくはその直ぐ後に重合媒体に仕込まれる。本明細書で使用される場合、重合の初期段階は、重合開始後の最初の5~10分を意味する。

【0030】

本発明の一実施形態によれば、硬化部位を有する液体フッ素化モノマーを全て、前述のように調製されるマイクロエマルジョンの形態で添加してもよい。しかし、これは、必要でない場合もあり、従って、代替の実施形態によれば、液体フッ素化モノマーの一部はマイクロエマルジョン以外の形態で添加されてもよい。一般に、硬化部位を有する液体フッ素化モノマーの総重量の少なくとも2重量%、好ましくは硬化部位を有する液体フッ素化モノマーの総重量を基準にして少なくとも10重量%をマイクロエマルジョンの形態で添加する。硬化部位を有する液体フッ素化モノマーをマイクロエマルジョン以外の形態で添加するとき、好ましくはフッ素化界面活性剤で予備乳化され、従って水性エマルジョンとして添加される。このようなエマルジョンは、水中の液体フッ素化モノマーをフッ素化界面活性剤で、好ましくはマイクロエマルジョンに使用されるのと同じもので、ウルトラ・ターラックス(Ultra-turrax)装置および/又はマイクロフルイダイザーなどの乳化装置(国際公開第1/49752号パンフレットに記載される)を使用して乳化することにより調製できる。典型的には、このように生成されるエマルジョンは、外観が乳白色又は不透明であり、通常、平均粒径が200nm~1μmである。水系重合に使用される硬化部位を有する液体フッ素化モノマーの総量は、典型的には、生じるフルオロポリマー中に所望の量の硬化部位成分が得られるように選択される。一般に、硬化部位を有する液体フッ素化モノマーから誘導されるフルオロポリマー中の繰返し単位の量は、フルオロポリマーを生成するのに使用されるモノマーから誘導される繰返し単位の総量を基準にして0.1モル%~5モル%である。好ましくは、その量は、0.5モル%~3モル%である。硬化部位を有する液体フッ素化モノマーから誘導される繰返し単位の量が低い、例えば、1.5モル%以下のとき、特にその量が1モル%以下のとき、本発明は最も有効である。

【0031】

硬化部位を有する液体フッ素化モノマーとの共重合に使用される1種類以上のフッ素化モノマーは、典型的には、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)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、およびフッ化ビニリデン(VDF)などの少なくとも1種類のフッ素化オレフィンを含む。1種類以上の前述のフッ素化オレフィンと組合せて典型的に使用される他のフッ素化モノマーには、(過)フッ素化ビニルエーテルおよび(過)フッ素化アリルエーテルが挙げられる。また、重合には、エチレン(E)およびプロピレン(P)などの非フッ素化モノマーが含まれてもよい。特に好ましい実施形態では、製造されるフルオロポリマーは過フッ素化主鎖を有する。このような過フッ素化ポリマーは、重合において過フッ素化モノマーだけを使用することによって製造できる。それにも関わらず、本発明は、部分フッ素化された主鎖を有するポリマーの製造にも有用であるが、一般に、フルオロポリマーの主鎖中のフッ素含有量は少なくとも35重量%、更に好ましくは少なくとも50重量%、最も好ましくは少なくとも65重量%である。

【0032】

過フッ素化ビニルエーテルモノマーの例には、次式、



(式中、 R_f は1つ以上の酸素原子を含有してもよい過フッ素化脂肪族基を表す)に相当するものが挙げられる。好ましくは、パーフルオロビニルエーテルは、次式、



(式中、 R_f および R'_f は炭素原子2~6の異なる直鎖又は分枝鎖パーフルオロアルキレン基であり、 m および n は独立に0~10であり、 R''_f は炭素原子1~6のパーフルオロアルキル基である)に相当する。上式のパーフルオロビニルエーテルの例には、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-

10

20

30

40

50

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、パーフルオロメチルビニルエーテル (P M V E) 、パーフルオロ - n - プロピルビニルエーテル (P P V E - 1) 、および $C F_3 - (C F_2)_2 - O - C F (C F_3) - C F_2 - O - C F (C F_3) - C F_2 - O - C F = C F_2$ が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明の方法で製造できるフルオロポリマーの特定の例には、フッ化ビニリデン (V D F) 、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) および C S M ; T F E 、 V D F および C S M ; T F E 、 P および C S M ; T F E 、 C S M およびパーフルオロビニルエーテル (例えば、 P M V E 、 P P V E - 1 、 P P V E - 2 、又は P P V E - 1 と P P V E - 2 との組合せ) ; V D F 、 C S M およびパーフルオロビニルエーテル (例えば、 P M V E 、 P P V E - 1 、 P P V E - 2 、又は P P V E - 1 と P P V E - 2 との組合せ) ; T F E 、 E 又は P 、 C S M およびパーフルオロビニルエーテル (例えば、 P M V E 、 P P V E - 1 、 P P V E - 2 、又は P P V E - 1 と P P V E - 2 との組合せ) ; T F E 、 C S M 、 H F P およびパーフルオロビニルエーテル (例えば、 P M V E 、 P P V E - 1 、 P P V E - 2 、又は P P V E - 1 と P P V E - 2 との組合せ) ; T F E 、 V D F 、 H F P 、 C S M 、 および任意に C T F E ; T F E 、 V D F 、 C S M 、 およびパーフルオロビニルエーテル (例えば、 P M V E 、 P P V E - 1 、 P P V E - 2 、又は P P V E - 1 と P P V E - 2 との組合せ) ; 並びに、 T F E 、 E 又は P 、 H F P 、 C S M およびパーフルオロビニルエーテル (例えば、 P M V E 、 P P V E - 1 、 P P V E - 2 、又は P P V E - 1 と P P V E - 2 との組合せ) を含むモノマーの組合せから誘導される繰返し単位の組合せを含むものが挙げられる。前記では、 C S M は液体フッ素化硬化部位モノマーの略語として使用され、好ましくはニトリル含有フッ素化ビニルエーテルである。
10
20

【 0 0 3 4 】

マイクロエマルジョンの使用とは別に、水系乳化重合方法は、一般に、通常既知の方式で実施される。好ましい重合温度は、 10 ~ 100 、好ましくは 30 ~ 80 、圧力は 4 ~ 30 バール、特に 6 ~ 15 バールである。

【 0 0 3 5 】

一般に、フリーラジカル生成開始剤を使用して重合を開始する。開始剤として、フッ素化モノマーの重合に通常使用される既知の開始剤のいずれかを使用することができる。例えば、過酸化物をフリーラジカル開始剤として使用できる。過酸化物開始剤の具体例には、過酸化水素、過酸化ナトリウム又はバリウム、ジアシルパーオキシド (ディアセチルパーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ジブチリルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルアセチルパーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド (d i g l u t a r i c a c i d p e r o x i d e) 、およびジラウリルパーオキシドなど) 、並びに更に水溶性過酸およびその水溶性塩 (例えば、アンモニウム、ナトリウム、又はカリウム塩など) が挙げられる。過酸の例には、過酢酸が挙げられる。過酸のエステルも同様に使用することができ、その例には、 t - ブチルパーオキシアセテート、および t - ブチルパーオキシピバレートが挙げられる。使用できる別の部類の開始剤は、水溶性アゾ化合物である。開始剤として使用するのに好適なレドックス系には、例えば、ペルオキソニ硫酸塩と亜硫酸水素塩又は二亜硫酸水素塩との組合せ、チオ硫酸塩とペルオキソニ硫酸塩との組合せ、ペルオキソニ硫酸塩とヒドラジン又はアゾジカルボキサミドとの組合せ (その塩、好ましくはアルカリ又はアンモニウム塩を含む) が挙げられる。更に、使用できる開始剤には、過マンガン酸又はマンガン酸のアンモニウム塩、アルカリ金属塩、若しくはアルカリ土類金属塩、又はマンガン酸がある。
30
40

【 0 0 3 6 】

特に好ましい開始系には、フリーラジカル開始剤、例えば、過マンガン酸又はその塩 (過マンガニ酸カリウムなど) 又は過硫酸塩、および塩化物塩 (次式の塩化物塩など) の使用が含まれる。

M C 1_n

(式中、 M は 1 個又は多個のカチオンを表し、 n はカチオンの原子価に相当する) 。好適
50

なカチオンMには、有機および無機のカチオンが挙げられる。特に有用なカチオンは、アンモニウム、並びに1価のカチオン（ナトリウムおよびカリウムなど）および2価のカチオン（カルシウムおよびマグネシウムなど）を含む金属カチオンである。アンモニウムクロライド塩の例には、テトラブチルアンモニウムクロライドなどのテトラアルキルアンモニウムクロライドが挙げられる。このような重合系を使用する利点は、製造されるフルオロポリマー中のイオン性末端基の数を好都合に減少できることである。一般に、塩化物塩の量を増大することによって、イオン性末端基の数が減少する。開始系に塩化物塩を使用すると CF_2Cl 末端基が生成すると考えられる。一般に、塩化物塩の量は、塩化物イオン対開始剤（例えば、過マンガン酸塩）のモル比が1：0.1～0.1：1.0、好ましくは1：0.5～0.1：5になるように選択される。

10

【0037】

フルオロポリマー中のイオン性末端基の量を低下させる代替の方法には、（特許文献1）に開示されるように、フルオロ脂肪族スルフィナートと、該スルフィナートをスルホニル基に酸化できる酸化剤との組合せの使用が含まれる。好適な酸化剤には、例えば、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩が挙げられる。

【0038】

従って、特定の実施形態によれば、フルオロポリマーがパーフルオロポリマーであるとき、得られるパーフルオロポリマー中のイオン性末端基の量が、パーフルオロポリマーのフーリエ変換赤外スペクトルの 1840 cm^{-1} ～ 1620 cm^{-1} の範囲内の積分ピーク強度、対、 2740 cm^{-1} ～ 2220 cm^{-1} の範囲内の積分ピーク強度を計算することによって決定される吸光度比が0.1未満となる量であるように、開始剤系およびその量が選択される。

20

【0039】

使用される開始剤系の量は、典型的には、重合混合物の総重量を基準にして、0.01～2重量%、好ましくは0.03～1重量%である。重合の開始時に開始剤の全量を添加してもよく、又は、70～80%の転換が達成されるまで、重合中に連続的な方法で開始剤を重合に添加することができる。また、開始時に開始剤の一部を添加し、残りを重合中に1回で、又は複数回に分割し追加して添加することができる。特に、レドックス系を開始剤として使用するとき、好ましくは、促進剤（例えば、鉄、銅、および銀の水溶性塩など）を添加してもよい。

30

【0040】

更に、水系乳化重合系は、緩衝剤、および必要に応じて錯生成剤又は連鎖移動剤などの他の物質を含んでもよい。マイクロエマルジョンの調製に使用されるフッ素化界面活性剤の量、および重合系に添加されるマイクロエマルジョンの量に応じて、水性重合媒体に更にフッ素化界面活性剤を添加しても、又は必ずしも添加しなくてもよい。例えば、マイクロエマルジョンの希釈時に、追加のフッ素化界面活性剤が必要なとき、一般に、マイクロエマルジョンの調製に使用されるのと同じフッ素化界面活性剤を使用することが好ましいか、又は、代わりに、同様の性質を有するフッ素化界面活性剤を使用できる。典型的には、水系乳化重合に使用されるフッ素化界面活性剤の総量は、製造されるフルオロポリマーの重量を基準にして0.1重量%～5重量%である。

40

【0041】

本発明の方法で製造されるフルオロポリマーは、それを用いるフルオロエラストマーの製造に好適である。フルオロエラストマーを得るために、フルオロポリマーおよび硬化組成物を含む硬化性フルオロエラストマー組成物を硬化させる。当業者に既知の方法のいずれかで硬化性フルオロエラストマー組成物を硬化してもよい。硬化組成物は、典型的には、フルオロポリマー鎖を互いに結合させ、それによって三次元網目構造を形成する1種類以上の成分を含む。このような成分には、触媒、硬化剤、および／又は助剤を挙げてもよい。

【0042】

フルオロポリマーが、過酸化物硬化反応に関与できるハロゲンを含む硬化部位を含むと

50

き、硬化組成物は、典型的には有機過酸化物を含む。好適な有機過酸化物は、硬化温度でフリーラジカルを発生するものである。ジアルキルパーオキシド、又は50より高温で分解するビス(ジアルキルパーオキシド)がとりわけ好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素に結合している三級炭素原子を有するジ-t-ブチルパーオキシドを使用することが好ましい。この種の最も有用な過酸化物には、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)ヘキサンがある。他の過酸化物は、ジクミルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーケンゾエート、'-'-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選択することができる。一般に、フルオロポリマー100部当り過酸化物約1~3部を使用する。

【0043】

フルオロポリマーがニトリル含有硬化部位成分を含むとき、1種類以上のアンモニア発生化合物を含む触媒を使用して硬化を引き起こしてもよい。「アンモニア発生化合物」には、周囲温度で固体又は液体であるが硬化条件下でアンモニアを発生させる化合物が挙げられる。このような化合物には、例えば、ヘキサメチレンテトラミン(ウロトロピン)、ジシアソニアミド、および、次式、

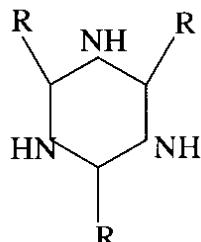


(式中、 A^{w+} は Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 、および Ni^{2+} などの金属カチオンであり、 w は金属カチオンの原子価に等しく、 Y^{w-} は対イオン、典型的にはハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、又は酢酸イオンなどであり、 v は1~約7の整数である)の金属含有化合物が挙げられる。

【0044】

また、次式、

【化1】



30

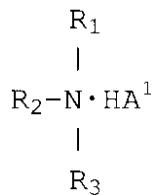
(式中、Rは水素、又は、炭素原子1~約20の置換若しくは非置換アルキル基、アリール基、若しくはアラルキル基である)のものなどの置換および非置換トリアジン誘導体もアンモニア発生化合物として有用である。具体的な有用なトリアジン誘導体には、ヘキサヒドロ-1,3,5-s-トリアジン、およびアセトアルデヒドアンモニア三量体が挙げられる。アンモニア発生化合物は、ニトリル基を有するフルオロポリマーの硬化を実施するのに使用されるとき、典型的にはフルオロポリマー100重量部当り0.1~10重量部(phr)の量で使用され、フルオロポリマーを所望の物理的および機械的特性を有するエラストマーに硬化させる。

【0045】

ニトリル含有フルオロポリマーの硬化に使用できる別の成分には、次式、

40

【化2】



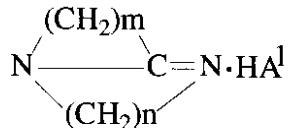
(I I)

(I I)

10

(式中、 HA^1 基は無機又は有機酸、例えば、 HCl 、 HNO_3 、 $C_7F_{15}COOH$ であり、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に、炭素原子1～約20の同じ又は異なるアルキル基であり、それらは環状又は複素環式であってもよく、替わりにR基の1つは、窒素がアルケニル基、シクロアルケニル基若しくは芳香族基に結合し、又はその一部であるよう、別のR基との結合であってもよい)の化合物が挙げられる。置換基はまた、オレフィン系、例えば、モノアルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、およびトリアルキルアミン塩、並びにピリジン塩などであってもよい。上式(I I)の化合物の例には、次式、

【化3】



20

(I I A)

(I I A)

(式中、 m および n は、独立に2～20である)の化合物が挙げられる。

【0046】

式(I I A)の化合物の好ましい例には、 $m = 3$ 且つ $n = 5$ のもの、並びに $m = 4$ 且つ $n = 2$ のものが挙げられる。これには、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン(DBU)、および1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン(DBN)の塩が挙げられる。これらの塩は、例えば、メタノール又はアセトンなどの有機溶媒中で、DBU又はDBNを有機酸又は無機酸と反応させることにより調製されてもよく、又はその場で(in situ)調製されてもよい。酸は、有機酸又は無機酸、例えば、 $C_7F_{15}COOH$ 、又はいずれかの炭化水素若しくはフッ素含有カルボン酸、スルホン酸など、およびHCl、 HNO_3 などの無機酸とすることができる、これらは安定な塩を生成する。式I I Aの別の好ましい化合物は、ピリジン塩酸塩である。ニトリル含有フルオロポリマーの硬化を引き起こすため、式(I I)又は(I I A)の化合物をフルオロポリマーの0.05～1.0phrの量で、好ましくはフルオロポリマーの0.5～5phrの量で使用してもよい。

【0047】

30

前述の式(I I)又は(I I A)の化合物は、好都合に、式、 $R^aC(O R^b) = NH$ (式中、 R^a および R^b は独立に置換又は非置換 C_1 ～ C_{20} (好ましくは C_1 ～ C_{10} 、更に好ましくは C_1 ～ C_7)のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、又はシクロアルケニル基を表す)を有するもの、およびその塩を含むイミデートと組合せられる。「置換」は、所望の生成物に干渉しない置換基で置換されていることを意味する。好適な置換基の例には、ハロゲン(例えば、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素)基、シアノ基、アルコキシ基、およびカルボキシ基が挙げられる。更に、1つ以上の炭素原子が酸素又は窒素などのヘテロ原子で置換されていてもよい。イミデートは、(非特許文献2)、(非特許文献3)および(非特許文献4)に記載のように調製されてもよく、これらの文献は参照により本明細書に組込まれる。 R^a および R^b に有用な基の例には、フル

40

50

オロアルキル基、パーフルオロアルキル基、およびパーフルオロポリエーテル基が挙げられる（例えば、（特許文献2）に記載されている）。更に、化合物中に2つ以上のイミデート基が含まれてもよい。有用なイミデートの例には、例えば、 $C_6F_{13}O(C_6F_{12})_mOC_6F(C_6F_{13})C(NH)OC_6H_5$ （式中、 m は1～4の整数である）、および $C_3F_7(O(C_6F_{13})C_6F_2)_nOC_6F(C_6F_{13})C(NH)OC_6H_5$ （式中、 $n=0\sim3$ ）が挙げられる。

【0048】

ニトリル含有フルオロポリマーの硬化に使用できる更に他の硬化剤には、次式、
 $\{R^dA\}^{(-)}\{OR^c_k\}^{(+)} \quad (III)$

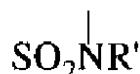
（式中、 R^d は炭素原子1～20のアルキル若しくはアルケニル基、炭素原子3～20のシクロアルキル若しくはシクロアルケニル、又は、炭素原子6～20のアリール若しくはアルカリールであり、 R^d は部分フッ素化又は完全フッ素化されていてもよく、および／又は R^d は基の水素原子が1つ以上Cl、Br又はIで置き換わっているように置換されていてもよい）の化合物が挙げられる。

更に、 R^d には、O、P、S、又はNなどの1つ以上のヘテロ原子が含まれていてもよい。過フッ素化基の R^d の例としては、式 C_nF_{2n+1} （式中、 n は1～20である）のパーフルオロアルキル基、式 C_mF_{2m-1} （式中、 m は3～20である）のパーフルオロシクロアルキル基、 $C_6\sim C_{20}$ パーフルオロアリール基、および $C_2\sim C_{20}$ パーフルオロアルケニル基が挙げられる。

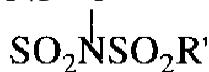
【0049】

Aは、酸アニオン、又は酸誘導体アニオンであり、例えば、Aは、 COO 、 SO_3 、 SO_2 、 S 、 SO_2NH 、 PO_3 、 CH_2OPo_3 、 $(CH_2O)_2PO_2$ 、 C_6H_4O 、 OSO_3 、 $O(R^d)$ （ R^d がアリール又はアルキルアリールである場合）、

【化4】



【化5】



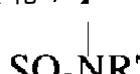
、
および、

【化6】



とすることができる、好ましくは、 COO 、 O 、 C_6H_4O 、 SO_3 、 OSO_3 、又は

【化7】



とすることができる、最も好ましくは、 COO 、 O 、 SO_3 、および OSO_3 とすることができる、 R' は後述の R^c の意味の1つを有することができるか、又は前記の R^d に関して列記される過フッ素化基とすることができます、 R は R^c に対して後述される意味の1つを有することができ、 R' の特定の選択は、 R^d と同じであっても又は異なってもよく、1つ以上のA基が R^d に結合していてもよい。

【0050】

Qは、リン(P)、イオウ(S)、窒素(N)、砒素(As)、又はアンチモン(Sb)

10

20

30

40

50

) であり、k は Q の原子価である。

【0051】

各 R° は、独立に、水素、又は置換若しくは非置換 C₁ ~ C₂₀ のアルキル基、アリール基、アラルキル基、若しくはアルケニル基である。本明細書で使用される場合、「置換」は、所望の生成物に干渉しない置換基で置換されていることを意味する。好適な置換基の例には、ハロゲン（例えば、Cl、F、Br、I）基、シアノ基、OR° 基、および COO R° 基（式中、R° は、水素、又は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属から選択される基であり、このうち、H、K、Na、および NH₄ が好ましい）、C₁ ~ C₂₀ のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、およびそれらのフッ素化又は過フッ素化類似体が挙げられる。更に、前記 R° 基のいずれかの対が、互いにおよび Q 原子に結合し、複素環を形成してもよい。
10

【0052】

上式 (III) のアニオン R° A の例には、C₄F₉SO₃、C₃F₇COO、C₇F₁₅CO O、C₈F₁₇SO₃、C₄F₉SO₂NSO₂C₄F₉、CF₃CF (CF₃)CH₂O、および C_nF_{2n+1}CH₂O（式中、n は 2 ~ 100、好ましくは 2 ~ 20、更に好ましくは 2 ~ 10 である）が挙げられる。他のアニオンには、次の一般式、



（式中、Ph はフェニルであり、各 R_x は炭素原子 1 ~ 10 の同じ又は異なるアルケニル又はアルキルであり、置換されていても又は置換されていてもよく、x は 0 ~ 5 であり、y は 0 又は 1 であり、n は 0 ~ 10 であり、m は 1 ~ 5 であり、D は COO、OSO₃、SO₃ および O (y が 1 のとき) から選択されるが、但し、x と m の合計は 6 以下である）のアニオンが挙げられる。有用なアニオンの例には、Ph - COO、Ph - O、CH₃ - (CH₂)_p - O - SO₃ (p が 1 ~ 10 のとき)、および、一般式、R - COO のカルボン酸イオン（式中、R は炭素原子 1 ~ 10 のアルケニル、アルキル（例えば、酢酸イオン若しくはプロピオン酸イオン）、又は炭素原子 6 ~ 20 のアリールである）が挙げられる。多価カルボン酸イオン、多価硫酸イオン、および多価スルホン酸イオン、例えば、(-)OOC - (CH₂)_p - COO⁽⁻⁾ 又は (-)OOC - (CF₂)_p - COO⁽⁻⁾（式中、p は 0 ~ 10 である）、および Ph - ((CH₂)_p - COO⁽⁻⁾)_q（式中、p および q は独立に 1 ~ 4 である）も同様に有用である。二官能性カルボン酸の好ましい種は、シウ酸である。更に、前述の 2 種類以上の化合物のブレンドを式 (III) の R° A に使用することができる。
20
30

【0053】

代表的な芳香族ポリオキシ化合物には、ジオキシベンゼン、トリオキシベンゼン、およびテトラオキシベンゼン、ナフタレン、およびアントラセン、並びに次式、



（式中、G は結合、又は炭素原子 1 ~ 13 の二官能性脂肪族基、環状脂肪族基、若しくは芳香族基、又はチオ基、オキシ基、カルボニル基、スルフィニル基、若しくはスルホニル基であり、G および / 又は Ph は任意に、少なくとも 1 つの塩素又はフッ素原子で置換されており、y は 0 又は 1 であり、z は 1 又は 2 である）のビスフェノールが挙げられ、ポリオキシ化合物のいずれかの芳香族環は、任意に少なくとも 1 つの塩素、フッ素若しくは臭素原子、又は、カルボキシル基若しくはアシル基（例えば、-COR（式中、R は H、又は C₁ ~ C₈ のアルキル基、アリール基、若しくはシクロアルキル基である））、又は、例えば炭素原子 1 ~ 8 のアルキル基で置換されている。前記ビスフェノールの式中、酸素原子は、どちらかの環の（1番以外の）どの位置でも結合することができる。このような化合物の 2 種類以上のブレンドを使用することもできる。好ましい部類の物質には、一般式、(-)O - Ph - C(CX₃)₂ - Ph - O⁽⁻⁾（式中、X は H、Cl 又は F である）を有するものなどのビスフェノール（例えば、ビスフェノール AF）が挙げられる。多官能性酸を使用するとき、モノ錯体、ビス錯体、およびマルチ錯体を使用することができる。
40

【0054】

当該技術分野で既知のように、有機オニウムは、ルイス塩基（例えば、ホスフィン、ア

ミン、およびスルフィド)の共役酸であり、前記ルイス塩基を好適なアルキル化剤(例えば、ハロゲン化アルキル又はハロゲン化アシル)と反応させ、ルイス塩基の電子供与原子の原子価を拡大させ、有機オニウム化合物に正電荷を生じることによって、生成することができる。式(I II)の化合物に好ましい有機オニウム化合物は、少なくとも1つのヘテロ原子、即ち、有機部分に結合しているP、S、Nなどの非炭素原子を含有する。

【0055】

特に有用な四級有機オニウム化合物の一部類は、相対的な正イオンと相対的な負イオンを広く含み、リン、イオウ、又は窒素が一般に正イオンの中心原子を構成し、負イオンはアルキル酸アニオン又はシクロアルキル酸アニオンであり、これは、部分フッ素化されていてもよい、即ち、少なくとも1つの水素原子がフッ素で置換されているが、但し少なくとも1つの非フッ素原子が残っている。

【0056】

Qがリンのとき、好適な前駆体化合物の例には、テトラメチルホスホニウム、トリプチルアリルホスホニウム、トリプチルベンジルホスホニウム、ジブチルジフェニルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、トリプチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム、およびテトラフェニルホスホニウムが挙げられる。これらのホスホニウムは、水酸化物、塩化物、臭化物、アルコキシド、フェノキシドなどとすることができます。水酸化テトラアルキルホスホニウム、およびテトラアルキルホスホニウムアルコキシドが好ましい。

【0057】

別の部類のホスホニウム化合物には、アミノ-ホスホニウム、ホスホラン(例えば、トリアリールホスホラン)、およびリン含有イミニウム化合物からなる群から選択されるものが挙げられる。使用できるアミノ-ホスホニウム化合物には、当該技術分野で、例えば、(特許文献3)(モギー(Moggie)ら)に記載されているものが挙げられる。

【0058】

本発明で有用な部類のホスホニウム化合物には、ホスホラン化合物(トリアリールホスホラン化合物など)が挙げられ、後者の化合物の幾つかは既知であり、当該技術分野で記載されており、例えば、その記載内容が参照により本明細書に組込まれる(特許文献4)(デ・ブラナー(de Brunner))を参照されたい。

【0059】

Qが窒素のとき、好ましい正イオンは、一般式、 NR^c_4 又は HNR^c_3 (式中、 R^c は前述の通りである)を有する。前駆体化合物として有用な、代表的な四級有機オニウムには、フェニルトリメチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラヘキシリアンモニウム、テトラヘプチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリプチルベンジルアンモニウム、トリプチルアリルアンモニウム、テトラベンジルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム、ジフェニルジエチルアミノアンモニウム、トリフェニルベンジルアンモニウム、8-ベンジル-1,8-ジアゾビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム、ベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム、およびビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムが挙げられる。これらのアンモニウムは、水酸化物、塩化物、臭化物、アルコキシド、フェノキシドなどとすることができます。これらの正イオンのうち、テトラブチルアンモニウム、およびテラフェニルアンモニウムが好ましい。

【0060】

QがAs又はSbのとき、好ましい正イオンには、塩化テトラフェニルアルソニウム、および塩化テトラフェニルスチボニウムが挙げられる。全体的に、テトラアルキルホスホニウム化合物は、式(I II)で表される成分の正イオンに更に好ましい。有機オニウム化合物の混合物も有用である。

【0061】

前述の前駆体は、一般に市販されているか(例えば、ウィスコンシン州ミルウォーキー、アルドリッヂケミカルズ(Aldrich Chemicals, Milwaukee

10

20

30

40

50

, W I) から)、又は当該技術分野で記載されている手順で調製されてもよい。

【 0 0 6 2 】

式(III)の成分を調製するのに有用な炭化水素の酸又は塩は、典型的には、一般式、 R^dCOOM 、 R^dSO_3M 、 R^dOSO_3M 、又は R^dOM を有する。これらの式中、 R^d は式(III)に関して前述されるとおりであり、Mは水素、又は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属である。代表的な物質は、前述のカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、およびフェノール塩である。更に、2つ以上の R^dA 基および/又は2つ以上の QR^c_k 基のブレンドを含む、前述の式(III)の2種類以上の化合物のブレンドを使用できる。

【 0 0 6 3 】

式(III)の化合物を含む組成物は、いずれかの好適な方法で調製できる。例えば、式(III)の活性錯体の2つの成分を酸又は塩、例えば、 R^dAX (式中、Xは水素、又は、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属から選択され、この中でH、K、Na、NH₄が好ましい)、および QR^c_kZ (式中、Zは有機又は無機であってよいアニオン、好ましくはCl、Br、OH、OR³、又はSO₄から選択される)として別々に組込むことができる。2つの成分は、フルオロエラストマーゴムに別々に、又は混合物として添加することができる。この方法では、活性錯体は、加工、加熱、および硬化中にその場で(in situ)生成される。汚染および金属塩の含有を回避するため(これは清浄な用途(例えば、半導体)ではとりわけ重要である)、錯体は、硬化性フルオロエラストマー組成物に組込まれる前に、調製されるべきであり、また、得られる塩XZは、活性錯体が硬化性フルオロエラストマー組成物に組込まれる前に、ろ過又は洗浄されるべきである。当該技術分野で既知の他の好適な方法を使用して、式(III)の化合物を調製してもよい。例えば、得られる塩XZを沈殿させ、ろ過する前に、式(III)の触媒組成物の2つの成分を好適な溶媒(例えば、アルコール)中に溶解することができる。オニウム成分をオニウム-ヒドロキシド又はオニウム-アルコキシドとして、触媒組成物の酸成分と反応させる(例えば、Bu₄NOHをRCOOHと反応させる)ことにより、塩の生成を回避できる。溶媒中に溶解される時、又は乾燥化合物として、活性錯体を硬化性フルオロエラストマー組成物に組込むことができる。過剰量の QR^c_k 物質(例えば、塩化テトラアルキルホスホニウム)又は遊離酸(例えば、R^dAH)は、ポリマーの特性に悪影響を与えない。

【 0 0 6 4 】

式(III)の化合物をフルオロポリマーの0.1~10phr、好ましくは0.5~5phrの量で使用し、フルオロポリマーを、所望の物理的および機械的特性を有するフルオロエラストマーに硬化させてもよい。

【 0 0 6 5 】

式(III)の化合物を、一般式、 R^2-OH (式中、R²は炭素原子1~20、更に好ましくは炭素原子6~12のアルキル基である)を有する任意のアルコールと組合せて好都合に使用してもよい。R²は、例えばR_f-CH₂-OH、又はR_f-CH₂CH₂-OH(式中、R_fは過フッ素化アルキル基などの過フッ素化炭化水素基である)のように部分フッ素化されたものとすることができます。アルコールの添加は必要ではないが、硬化性フルオロエラストマー組成物の粘度および硬化特性を調整するのに役立つ場合がある。アルコールは、典型的には、全組成物中で相溶性となるように選択されるべきである。また、アルコールは、練り操作中に、フルオロポリマーと式(III)の化合物との混合物中に残存し、次いで、後硬化操作中、更に高温で後の加工をする間に蒸発するべきである。現在のところ好ましいアルコールの例には、オクタノールおよびデカノールが挙げられる。有効量のアルコールが硬化系に使用される。この量は、アルコールと式(III)の化合物との所望の割合、選択される特定のアルコール、および練り温度を含む幾つかの要因によって決定される。例えば、低沸点アルコールの所望の割合が大きいほど、また、練り温度が高いほど、練りプロセスに含まれる量が多くなる。選択される組成物のための特定の程度(level)は、普通は、通常の実験の問題である。一般に、この量はフルオロポリ

10

20

30

40

50

マー 100 重量部当り、アルコール 0.01 ~ 1.0 重量部（更に好ましくは 0.5 ~ 5 重量部）の範囲である。

【0066】

ニトリル含有フルオロポリマーを硬化するため、使用できる更に他の化合物には、アミノフェノール（（特許文献5））、アンモニア塩（（特許文献6））、アミドキシン（（特許文献7））、および他のアンモニア発生化合物（（特許文献8））又はイミデートが挙げられる。

【0067】

また、1種類以上の過酸化物硬化剤を使用して、ニトリル含有硬化部位成分を含むフルオロポリマーを硬化することもできる。この目的に好適な過酸化物硬化剤には、前記に列記したものが挙げられる。更に、硬化性フルオロエラストマーは、ニトリル含有硬化部位と、過酸化物硬化反応に関与できるハロゲンを含む硬化部位との混合などの、硬化部位成分の混合を含んでもよいことが当業者には分かるであろう。後者の場合、一般に、ニトリル成分の硬化を引き起こすのに好適な1種類以上の化合物と過酸化物との混合物が使用される。

【0068】

有機過酸化物および / 又はニトリル含有硬化部位成分をベースにする硬化組成物中に通常含まれる別の成分は、過酸化物と協働して有用な硬化を提供できる多価不飽和化合物から構成される助剤である。これらの助剤をフルオロポリマー 100 部当り 0.1 ~ 1.0 部、好ましくはフルオロポリマー 100 部当り 2 ~ 5 部に等しい量で添加することができる。有用な助剤の例には、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、トリアリルホスフィット、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、ジアリル-フタレート、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。他の有用な助剤には、（特許文献9）、（特許文献10）、および（特許文献11）に開示されているビス-オレフィンが挙げられる。

【0069】

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、充填材、およびフルオロポリマー配合に通常使用される加工助剤などの添加剤を更に含有してもよく、これらを本発明の組成物に組込むことができるが、但し、それらが意図される使用条件に十分な安定性を有することを条件とする。更に、フルオロポリマー粒子などの有機充填材を添加してもよい。例えば、T F E と、P P V E (P F A)などのパーカーフルオロビニルエーテルとの共重合から誘導されるパーカーフルオロアルコキシコポリマーを添加してもよく、又はT F E とH F Pとの共重合から誘導されるフッ素化エチレン / プロピレンコポリマー (F E P) を添加することができる。

【0070】

硬化性フルオロエラストマー組成物は、フルオロポリマー、硬化組成物、および他の添加剤を慣用的なゴム加工装置中で混合することにより調製されてもよい。このような装置には、ゴム用ミル、密閉式混合機（バンバリー・ミキサーなど）、および混練押出機などが挙げられる。

【0071】

次の実施例を参照して本発明を更に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。別途表示されない限り、部は全て重量部である。

【実施例】

【0072】

別途記載されない限り、表示される結果は、次の試験方法を使用して得られた。

10

20

30

40

50

【0073】

硬化レオロジー：モンサント移動式ダイレオメータ（Monsanto Moving Die Rheometer）（MDR）モデル2000を使用して、ASTM D5289-93aに従い、177、予備加熱なし、経過時間30分、0.5°アーケで、非硬化の配合サンプルについて試験を行った。最小トルク（ M_L ）と、プラトー又は最大トルクが得られないときには特定時間内に達成される最高のトルク（ M_H ）の両方を測定した。また、トルクが M_L より2単位増大する時間（「 t_{s2} 」）、トルクが $M_L + 0.5$ （ $M_H - M_L$ ）に等しい値に達する時間（「 $t'50$ 」）、およびトルクが $M_L + 0.9$ （ $M_H - M_L$ ）に達する時間（「 $t'90$ 」）も測定した。

【0074】

加圧硬化：150×150×2.0mmのサンプルシートを準備し、別途記載されない限り、約6.9メガパスカル（MPa）で30分間、177で加圧することによって、物理的特性を決定した。

【0075】

後硬化：加圧硬化されたサンプルシートを窒素下で、次の6段階の条件、即ち、6時間にわたり25から200まで、200で16時間、2時間にわたり200から250まで、250で8時間、2時間にわたり250から300まで、および300で16時間、を使用して熱に暴露した。サンプルは、試験する前に周囲温度に戻した。

【0076】

ビス-（テトラブチルホスホニウム）-パフルオロアジペートの調製
2リットル（L）の丸底フラスコに磁気攪拌、温度プローブ、および窒素通気装置への接続を装備した。フラスコにパフルオロアジピン酸（3M社（3M Company）から入手可能なフッ化パフルオロアジポイルから製造）188g（0.65モル）、および蒸留水488gを仕込んだ。攪拌しながら、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（アルドリッチ（Aldrich）から入手可能）の40重量%水溶液898g（1.3モル）を1時間にわたり添加した。僅かな発熱反応が観察された。混合物を室温で更に1時間攪拌した。フラスコを15トール（2Kpa）の減圧下で65に加熱し、水を除去すると、523g（0.65モル）の $(C_4H_9)_4POCO(CF_2)_4COOP(C_4H_9)_4$ が定量的に得られた。ビス-（テトラブチルホスホニウム）-パフルオロアジペートの融点は121～123であり、¹F NMRで構造と2対1のモル比が確認された。

【0077】

実施例1

$C_4F_9 = C_F - O - (CF_2)_5CN(NVE)40g$ 、パフルオロオクタン酸アンモニウムの重量を基準にして、3M社（3M Company）からFZ348として入手可能な炭素原子5～15の過フッ素化炭化水素化合物の混合物を1.5重量%含有する、30%パフルオロオクタン酸アンモニウム溶液（FX1006, 3M）410gを僅かに攪拌しながら50まで加熱した。混合物（pH=4）は、室温で安定な、透明なマイクロエマルジョンを生成した。

【0078】

更に、ウルトラ・ターラックス（Ultratra-turrax）（IKA-ラボテクニック（Labor technik））およびマイクロフルイダイザー（マイクロフルーリックス（Microfluidics）M-110Y）を使用して、FX1006（30%溶液）10gの存在下、水中でNVE0.28kgを乳化することによって、水中のNVEの水性エマルジョンを調製し、平均粒径約250nmを達成した。

【0079】

40Lの反応釜に水26L、水300mL中に溶解させたパフルオロブチルスルフィン酸Na（NaO₂S-C₄F₉）60gを仕込み、マイクロエマルジョンを調製した。次いで、無酸素状態の反応釜にTFE400gとパフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）1160gを仕込んだ。反応釜を71（圧力10バール）まで加熱した後、水中

10

20

30

40

50

に溶解させた過硫酸アンモニウム(APS)45g(10%溶液(sol.))を30分間反応釜に供給することによって重合を開始した。6.25時間内で、TFE6.1kg、PMVE5.14kg、および前述のように調製したNVEの水性エマルジョンを10バールの定圧で反応釜に連続的に供給した。得られるラテックスは、固体含有量32%、粒径70nmであり、凝固したポリマーは、組成がTFE65モル%、PMVE34.2モル%、およびNVE0.8モル%であり、ムーニー粘度10+1、121が58であった。

【0080】

実施例2

$C_2F_2 = C_2F - O - (C_2F_2)_5CN(NVE)35g$ 、パーカルオロオクタン酸アンモニウムの重量を基準にして、3M社(3M Company)からFZ348として入手可能な炭素原子5~15の過フッ素化炭化水素化合物の混合物を1.5重量%含有する、30%パーカルオロオクタン酸アンモニウム溶液(APFO、FX1006, 3M)430gを実施例1に記載のようにマイクロエマルジョンに転換した。このマイクロエマルジョン、水25L、および水300mL中のパーカルオロブチルスルフィン酸Na60gを無酸素状態で、TFE470gとPMVE1360gと共に仕込んだ。APS45gを供給することによって、73、12バールで重合を開始した。5.0時間の間、TFE6.0kg、PMVE5.0kg、および実施例1に記載のように水1300g中で予備乳化されたNVE0.45kgを連続的に供給した。凝固したポリマーは、次の組成、即ち、TFE64.5モル%、PMVE34.2モル%、およびNVE1.3モル%を示し、ムーニー粘度10+1、121が72であった。

【0081】

比較例C1、C2

NVEを全て水性エマルジョンとして添加したこと以外、即ち、マイクロエマルジョンとしてではなく、実施例1に記載されるように予備乳化したこと以外、実施例1および2を繰り返した。

【0082】

【表1】

C1: 組成		C2: 組成	
TFE	66 モル%	TFE	64.2 モル%
PMVE	33.2 モル%	PMVE	34.5 モル%
NVE	0.8 モル%	NVE	1.3 モル%
ムーニー	50	ムーニー	78
粘度		粘度	

30

40

【0083】

ニトリル含有ポリマーを全て、N990(カーボンブラック)20phr、エアロシリル(Aerosil)R972(コロイダルシリカ)2phr、およびビス(テトラブチルホスホニウム-パーカルオロアジペート錯体)1.5phrと共に2本ロールミルで配合した。(実施例1は、次の硬化レオロジーを示した:ML0.83(ポンド単位)、MH12.92(ポンド単位)、 $t_{50} = 4.79$ 分、 $t_{90} = 7.14$ 分、 $t'_{90} = 13.2$ 分)。

【0084】

後硬化したシートを高温の C_6F_6 を用いてソックスレー(Soxhlet)装置中で一

50

晩（20時間）抽出した。冷却したC₆F₆中に、次の量の抽出物が見い出された。

【0085】

【表2】

実施例 1	3.1%	抽出物
実施例 2	3.1%	抽出物
C1	8.5%	抽出物
C2	6.9%	抽出物

10

20

【0086】

C1のシートだけでなくC2のシートも（より少量であるが）、光沢のある、濡れてい るように見える表面を示した。実施例1又は実施例2のフルオロポリマーを使用して調製されたフルオロエラストマーは、光沢のある、濡れているように見える表面を示さなかつた。

【0087】

実施例3

NVE40g、および高精製パーフルオロ-オクタン酸アンモニウムの30重量%溶液390gを、清澄で透明なマイクロエマルジョンが得られるまで、室温で穏やかに攪拌した。マイクロエマルジョンをpH=4に調整した。実施例1に記載のマイクロエマルジョンの替わりに、この実施例3に記載のように調製されるマイクロエマルジョンを使用して、実施例1に記載される重合を繰り返した。次いで、このようにして得られるフルオロポリマーを前記実施例に記載のように配合し、硬化した。得られる硬化パーフルオロポリマーは、光沢のある、濡れているように見える表面を示さず、抽出物の量は3.3%（前記実施例に記載のように測定した場合）であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 03/23498
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F16/28 C08F16/24 C08F14/18		
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) IPC 7 C08F		
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) PAJ, WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 160 258 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 5 December 2001 (2001-12-05) page 3, line 24 - line 56 page 5, line 7 - line 57 page 6, line 3 - line 7; claims 1-12	1
Y	WO 96 22315 A (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 25 July 1996 (1996-07-25) page 5, line 3 - line 35; claims 1-12	1-15
Y	US 5 877 264 A (A. L. LOGOTHETIS) 2 March 1999 (1999-03-02) column 3, line 44 - column 4, line 63 column 5, line 1 - line 40 column 5, line 56 - column 6, line 34 column 7, line 28 - line 65; claims 1-15	1-15
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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		
T 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	
2 December 2003	12/12/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Alphen aan den Rijn Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Permentier, W	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/23498

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 28442 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 26 October 1995 (1995-10-26) page 3, line 15 -page 7, line 16; claims 1-18 ----	1-15
Y	US 5 285 002 A (W. M. GROOTAERT) 8 February 1994 (1994-02-08) cited in the application column 3, line 34 -column 6, line 47; claims 1-7 ----	1-15
A	US 5 182 342 A (A. E. FEIRING) 26 January 1993 (1993-01-26) claims 1-25 ----	1
A	EP 1 172 382 A (AUSIMONT S.P.A.) 16 January 2002 (2002-01-16) claims 1-7 ----	1
A	EP 1 127 896 A (AUSIMONT S.P.A.) 29 August 2001 (2001-08-29) claims 1-13 ----	1
A	EP 0 174 614 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 19 March 1986 (1986-03-19) page 6, line 20 -page 7, line 21; claims 1-13 ----	1
A	US 2 793 202 A (J. M. HOYT) 21 May 1957 (1957-05-21) the whole document ----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/23498

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1160258	A	05-12-2001	EP 1160258 A1 US 6642307 B1 CN 1322216 T WO 0022002 A1	05-12-2001 04-11-2003 14-11-2001 20-04-2000
WO 9622315	A	25-07-1996	AU 690798 B2 AU 4422896 A CN 1149300 A ,B DE 69511583 D1 DE 69511583 T2 EP 0804493 A1 JP 10512303 T WO 9622315 A1 US 6037399 A US 6046271 A	30-04-1998 07-08-1996 07-05-1997 23-09-1999 13-01-2000 05-11-1997 24-11-1998 25-07-1996 14-03-2000 04-04-2000
US 5877264	A	02-03-1999	EP 0863941 A2 JP 2000502123 T US 5789489 A	16-09-1998 22-02-2000 04-08-1998
WO 9528442	A	26-10-1995	US 5447993 A CN 1146776 A ,B DE 69517970 D1 DE 69517970 T2 EP 0756610 A1 JP 9512569 T WO 9528442 A1 US 5527861 A	05-09-1995 02-04-1997 17-08-2000 22-02-2001 05-02-1997 16-12-1997 26-10-1995 18-06-1996
US 5285002	A	08-02-1994	AU 6094594 A CA 2156722 A1 CN 1119870 A ,B DE 69405859 D1 DE 69405859 T2 EP 0690880 A1 JP 3457317 B2 JP 8508062 T RU 2131888 C1 WO 9421697 A1 US 5378782 A	11-10-1994 29-09-1994 03-04-1996 30-10-1997 20-05-1998 10-01-1996 14-10-2003 27-08-1996 20-06-1999 29-09-1994 03-01-1995
US 5182342	A	26-01-1993	DE 69304515 D1 DE 69304515 T2 EP 0628059 A1 JP 7504224 T WO 9317053 A1	10-10-1996 20-02-1997 14-12-1994 11-05-1995 02-09-1993
EP 1172382	A	16-01-2002	IT MI20001417 A1 CA 2351858 A1 EP 1172382 A2 JP 2002088103 A US 2002013439 A1	24-12-2001 23-12-2001 16-01-2002 27-03-2002 31-01-2002
EP 1127896	A	29-08-2001	IT MI20000314 A1 EP 1127896 A1 JP 2001233908 A US 2001020063 A1	22-08-2001 29-08-2001 28-08-2001 06-09-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/23498

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 174614	A	19-03-1986	JP EP	61065841 A 0174614 A2		04-04-1986 19-03-1986
US 2793202	A	21-05-1957		NONE		

フロントページの続き

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

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(72)発明者 グルータエルト, ワーナー, エム., エー.

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

(72)発明者 ヒンツァー, クラウス

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

(72)発明者 ハーシュ, バーンハード

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

(72)発明者 カスパー, ハラルド

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

(72)発明者 コルブ, ロバート, イー.

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

(72)発明者 ロアー, ガーノット

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

(72)発明者 シュウェルトフィガー, ワーナー

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

F ターム(参考) 4J011 AA05 BB01 BB07 BB09 KA02 KA04 KB14 KB30

4J100 AC37Q AE38P AE38Q AE39P BA02P BA02Q BA07P BA07Q BA40Q BB03Q

BB11P BB12P BB12Q BB13P BB13Q BB18P BB18Q CA04 DA31 EA07

FA03 FA20 FA35 GC16 JA15 JA28 JA43