(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3657614号
(P3657614)
(45)発行日　平成17年6月8日(2005.6.8)　(24)登録日　平成17年3月18日(2005.3.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08F 214/18	C08F 214/18	
C08F 2/44	C08F 2/44	Z
C08F 4/00	C08F 4/00	

請求項の数 5　(全 13 頁)

(21)出願番号	特願平8-518792
(86)(22)出願日	平成7年11月6日(1995.11.6)
(65)公表番号	特表平10-510859
(43)公表日	平成10年10月20日(1998.10.20)
(86)国際出願番号	PCT/US1995/014260
(87)国際公開番号	WO1996/018665
(87)国際公開日	平成8年6月20日(1996.6.20)
審査請求日	平成14年11月5日(2002.11.5)
(31)優先権主張番号	08/355,506
(32)優先日	平成6年12月14日(1994.12.14)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者
ミネソタ　マイニング　アンド　マニュファクチャリング　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ　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
弁理士　石田　敬
(74)代理人
弁理士　吉田　維夫
(74)代理人
弁理士　戸田　利雄
(74)代理人
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フッ素含有ポリマーおよびその調製

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

フッ素含有エチレン性不飽和モノマーと、アリル水素含有オレフィンモノマーと、フルオロ脂肪族基含有スルフィナートと、前記スルフィナートをスルフォニルラジカルに酸化できる酸化剤とを含む重合可能な混合物の水性エマルジョンまたは懸濁液をラジカル条件下で50℃を超える温度で重合することを含むフッ素含有ポリマーを調製する方法。

【請求項２】

前記重合可能な混合物中のモノマー混合物が、四フッ化エチレンと、フッ化ビニリデンと、プロピレンとからなる群より選択されるモノマーから本質的になる請求項１に記載の方法。

【請求項３】

示差走査熱量分析からの加熱曲線が示すように、全融解熱の10％未満が300℃を超える二次溶融転移に帰することができる、四フッ化エチレンおよびアリル水素含有オレフィンモノマー由来の共重合単位を含む半結晶性ポリマー。

【請求項４】

前記アリル水素含有オレフィンモノマーが、プロピレンである請求項３に記載のポリマー。

【請求項５】

請求項３に記載のポリマーを含む造形品。

【発明の詳細な説明】

本発明はフッ素含有ポリマーと、それらの調製および利用法とに関する。本発明のもう一つの側面は、フッ素含有エチレン性不飽和モノマーおよびアリル水素含有オレフィンモノマーを含むモノマー混合物のラジカル重合の方法と、結果的に得られるポリマーおよびその造形品とに関する。

フッ素含有ポリマーまたはフルオロポリマーは、重要な種類のポリマーであり、例えば、非晶質フルオロカーボンエラストマーおよび半結晶性フルオロカーボンプラスチックなどが挙げられる。この種類のポリマーには、高温で高い熱安定性と有用性を、非常な低温で極度の靭性とたわみ性を有するポリマーが含まれる。これらのポリマーの多くは、多種多様な有機溶剤に対してほぼ完全に不溶性であり、化学的に不活性である。そのいくつかはきわめて低い誘電損と高い耐電圧とを有し、ほとんどがユニークな非粘着性と低摩擦特性とを有する。例えばF.W.BillmeyerによるTextbook of Polymer Science第３版pp.398－403、John Wiley & Sons、New York（1984）を参照されたい。

非晶質フルオロカーボンエラストマー、特にヘキサフルオロプロペンなどのエチレン性不飽和ハロゲン化モノマーと、フッ化ビニリデンとの共重合体は、シール、ガスケットおよびライニングなどの高温用途において特定の用途がある。例えば、Brullo,R.A.によるAutomotive Elastomer & Design 1985年６月号「Fluoroelastomer Rubber for Automotive Applications」、Materials Engineering 1988年10月号「Fluoroelastomer Seal Up Automotive Future」およびKirk－Othmer編Encyclopedia of Chemical Technology、第８巻、pp.500－515（第３版、John Wiley & Sons、1979）の「Fluorinated Elastomers」を参照されたい。

半結晶性フルオロプラスチック、特にポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体およびポリ（フッ化ビニリデン）には、多数の電気、機械および化学的用途がある。フルオロプラスチックは、例えば電線被覆、電気部品、シール、中実および内張りパイプ、および焦電検出器において有用である。例えば、Kirk－Othmer編Encyclopedia of Chemical Technology、第11巻、pp.20、21、32、33、40、41、48、50、52、62、70、71、John Wiley & Sons、（1980）の「Organic Fluorine Compounds」を参照されたい。

フッ素含有ポリマーは、１つ以上のフッ素含有エチレン性不飽和モノマーのラジカル開始重合によって調製できる。ラジカルは通常、ラジカル開始剤の分解によって形成される。ラジカル開始剤は光、熱、高エネルギー放射線により、あるいは酸化還元反応の結果として分解する。ラジカル重合可能なエチレン性不飽和モノマーの存在下でラジカルが生成すると、連鎖反応が起きてポリマーが作られる。ポリマーはバルク中、溶液中、エマルジョン中、または懸濁液中のモノマーの重合で調製できる。迅速でほぼ完全なモノマーの転換、重合熱の容易な除去およびポリマーの即座の分離という理由から、フルオロエラストマーおよびフルオロプラスチックは、水性エマルジョンまたは懸濁重合で調製されるのが好ましい。エマルジョンまたは懸濁重合には、通常、無機ラジカル開始剤システムおよび界面活性剤または懸濁剤の存在下、モノマーを水性媒体中で重合させることが包含される。

四フッ化エチレン（「TFE」）とプロピレンとの共重合体およびTFEと、プロピレンと、フッ化ビニリデンとのターポリマーは、既知の有用なポリマーである。例えばSAE Technical Paper Series ＃890361、SAE Publications Division、Warrendale、Pa.、（1989）のD.E.Hullらによる「New Elastomers are More Resistant to Many Automotive Fluids」、SAE Technical Paper Series ＃900121、SAE Publications Division、Warrendale、Pa.、（1989）のD.E.Hullらによる「New Type Fluoroelastomers With Improved Chemical Resistance to Automotive Oils and Lubricants」、Kirk－Othmer編Encyclopedia of Chemical Technology第４版、第８巻、pp.990－1005、John Wiley & Sons（1993）のGrootaertらによる「Elastomers,Synthetic Fluorocarbon Elastomers」、Rubber Chemistry and Technology第63巻、pp.516－222、American Chemical Society（1990）のGrootaertらによる「A Novel Fluorocarbon Elastomer For Hihg－Temperature Sealing Applications In Aggressive Motor－Oil Environments」およびAutomotive Plymer & Design、第７巻（第６号）、pp.10－13、Lippincott & Peto、Inc.（1988）のKolbらによる「Aging

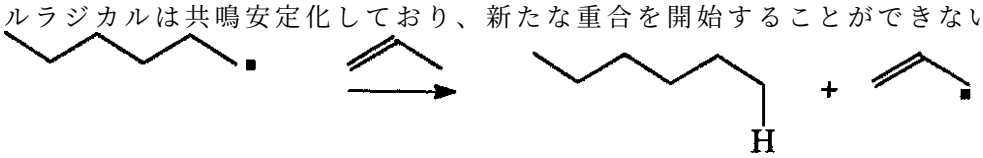
Behavior of Fluorocarbon in Various Mothor Oils」を参照されたい。しかしこれらの製造、特にTFEおよびプロピレン由来の非晶質ポリマーの調製は困難であることが周知である。様々な特許が、これらのポリマーを製造するための方法について述べている。

米国特許番号3,859,259（Harrelら）では、過流酸アンモニウムを開始剤、ラウリル硫酸ナトリウムを乳化剤として使用し、高圧（好ましくは約500乃至1,500psig）下での連続的水性エマルジョン重合法によって、TFEとプロピレンとの特定の非晶質共重合体が調製される。

米国特許番号5,037,921（Carlson）では、ジヨード連鎖移動剤の存在下、半回分式エマルジョン重合法によってTFEとプロピレンとの特定のフルオロエラストマー共重合体が調製される。重合は好ましくは温度70℃乃至90℃、好ましくは圧力2.6乃至2.7MPa（380乃至400psig）で実施される。

米国特許番号3,933,773（Foerster）では、100乃至1,000psig、好ましくは250乃至350psigの圧力の元でレドックス開始剤システムを用いて、エマルジョン重合反応によりTFEとプロピレン特定との熱可塑性エラストマー共重合体が調製される。

これらの重合における１つの重要な問題は、例えばプロピレンなどのアリル水素含有αオレフィンの崩壊連鎖移動反応性であると一般に考えられている。例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering第13巻、pp.714－715、John Wiley & Sons（1988）およびGeorge OdianによるPrinciples of Polymerization第２版、pp.250－251、John Wiley & Sonsを参照されたい。この崩壊連鎖移動反応は、アリル炭素－水素結合の弱さに起因すると考えられている。例えばプロピレン重合では、プロピレン分子が二重結合の代わりにアリル水素の転移を通じて、成長するポリマー鎖ラジカルと反応するために低重合率を引き起こし、低分子量を有するポリマーが帰結すると考えられている。形成したアリルラジカルは共鳴安定化しており、新たな重合を開始することができない。



この反応はまた、温度依存性であると考えられており、高温になるほど重合率の低下が予期される。したがって高反応速度および高分子量共重合体を可能にするような、低温レドックス開始システムの開発に多大な努力が払われている。アリル炭素－水素結合を同様に含有するメタクリル酸メチルおよびメタクリロニトリルなどのその他のモノマーでは、エステルまたはニトリル置換基が成長するラジカルを安定化して、転移に対するそれらの反応性をオレフィンに比べて低下させると考えられるので、大規模な崩壊連鎖移動反応が起きないことに留意されたい。

米国特許番号4,277,586（Ukihashiら）では、TFEとプロピレンとの低温（０－50℃）重合法が開示されている。特許のCol.1は、「従来の方法で調製されたプロピレン－四フッ化エチレン共重合体は低分子量によって特徴づけられる...」と述べている。'586号特許の方法では、「反応温度が50℃を超える場合、共重合体の分子量が低下して、共重合体のムーニー粘度が増加する」（Col.3の68行目およびCol.4の１－３行目）と述べている。またMakromol.Chem.、第182巻、pp.1429－1439（1981）のG.KojimaおよびM.Hisasueによる「Die Emulsionscopolymerisation von Tetrafluoroethylen mit Propylen bei niedrigen Temperaturen」も参照されたい。

米国特許番号4,463,144（Kojimaら）では、特定量の第三ブタノールおよび乳化剤を含有するpH10.5以内のアルカリ性水性溶液中の水溶性過硫酸塩、水溶性鉄塩、ヒドロキシメタンスルフィナートおよびエチレンジアミン四酢酸またはその塩を含む開始システムによって、この方法が改善されている。第三ブタノールは促進剤として作用するとされており、「第三ブタノールの量が５重量％未満の場合、適切な効果は得られない」（Col.4の５－７行目）。

米国特許番号5,285,002（Grootaert）では、フルオロ脂肪族基含有スルフィナートを含む重合可能な混合物の水性エマルジョンまたは懸濁液の重合によるフッ素含有ポリマーの調

製が開示されている。
手短に述べると本発明の一つの側面では、フッ素含有エチレン性不飽和モノマーと、例えばプロピレンなどのアリル水素含有オレフィンモノマーと、フルオロ脂肪族基含有スルフィナートと、前記スルフィナートをスルフォニルラジカルに酸化できる酸化剤とを含む、重合可能な混合物の水性エマルジョンまたは懸濁液のラジカル条件下での重合を含む、フッ素含有ポリマーの調製法が提供される。
本発明のさらに別の側面では、TFEと、例えばプロピレンなどのアリル水素含有オレフィンモノマーとに由来する共重合単位を含む半結晶性の共重合体が提供され、そこでは示差走査熱量測定（DSC）からの加熱曲線が示すように、全融解熱の10％未満、好ましくは５％未満が300℃を超える二次溶融転移に起因する。結果的に得られるポリマーは、従来の技術のポリマーと比較して、特に低加工温度での加工性が改善される。
我々は上記の米国特許番号5,285,002号で開示された開始システムを使用することで、フッ素含有モノマーおよびアリル水素含有モノマーを含有するモノマー混合物に対して、レドックスおよび熱開始の双方が可能になることを見出した。本発明の工程は従来の技術工程に比較して、特に非晶質ポリマーの調製において第三ブタノールなどの補助溶剤を必要とせず、比較的低圧で円滑に進行し比較的早い反応速度で進展する。入手されるポリマーは、それらの粘度またはメルトフローインデックス（MFI）が示すように、商業的に有用なポリマーに一般に見られる粘度またはMFIの範囲内の有用な分子量を有し、清浄で無色のポリマーである。さらに陽電子NMRにおける検知可能なCF_2H共鳴の不在が明示するように、71℃というような高温で重合した場合でも崩壊連鎖移動反応の証拠は全く見られない。
本発明において有用な種類のフルオロ脂肪族スルフィナートは、一般式

$$R_fSO_2M_{1/x} \qquad I$$

or

$$R_f'\left[SO_2M_{1/x}\right]_n \qquad II$$

（式中R_fは例えば１乃至20個の炭素原子、好ましくは４乃至10箇の炭素原子を有する一価のフルオロ脂肪族基を表し、R_f'は例えば１乃至20個の炭素原子、好ましくは２乃至10箇の炭素原子を有する多価の、好ましくは二価のフルオロ脂肪族基を表し、Ｍは水素原子、または原子価ｘが１乃至２、好ましくは１である陽イオンを表し、ｎは２乃至４、好ましくは２である。）によって表すことができる。
一価のフルオロ脂肪族基R_fは、フッ化された安定で不活性の非極性飽和成分である。これは直鎖でも分岐鎖でも良く、十分大きい場合には環状でも良く、あるいはアルキル脂環式群などそれらの組み合わせでも良い。一般にR_fは１乃至20個、好ましくは４乃至10の炭素原子を有し、40乃至83重量％、好ましくは50乃至78重量％のフッ素を含有する。好ましい化合物は、R_fが過フルオロアルキルC_nF_{2n+1}（式中ｎは１乃至20）である場合のように、R_f群が完全にまたは本質的に完全にフッ化されたものである。
多価の、好ましくは二価のフルオロ脂肪族基R_f'は、フッ化された安定で不活性の非極性飽和成分である。これは直鎖でも分岐鎖でも良く、十分大きい場合には環状でも良く、あるいは二価のアルキル脂環式群などそれらの組み合わせでも良い。一般にR_f'は１乃至20個、好ましくは２乃至10個の炭素原子を有する。好ましい化合物の例としては、R_f'群が過フルオロアルキレンC_nF_{2n}（式中ｎは１乃至20）、または過フルオロシクロアルキルC_nF_{2n-2}（式中ｎは５乃至20）の場合が挙げられる。
R_fまたはR_f'に関しては、炭素原子骨格鎖の間には二価の酸素、六価のイオウまたは三価の窒素ヘテロ原子が入っても良く、各原子は炭素原子にのみ結合するが、このようなヘテロ原子が存在する場合、このような骨格鎖には前記ヘテロ原子が炭素原子２個当たり１個以上含まれないことが好ましい。炭素結合水素原子、ヨウ素、臭素または塩素原子が存在することもある。しかしこれらが存在する場合、鎖中の炭素原子２個当たり１個以上含まれないことが好ましい。R_fまたはR_f'が環状構造である場合、または環状構造を含む場合

、このような構造は好ましくは６員環原子を有し、その１個または２個が例えば酸素および／または窒素などの前記ヘテロ原子でも良い。R_f群の例としては、例えばC_4F_9－、C_6F_{13}－、C_8F_{17}－などのフッ化されたアルキル、例えば$C_3F_7OCF_2$－などのアルコキシアルキルが挙げられる。R_f'の例としては、例えば－C_4F_8－、－C_8F_{16}－などのフッ化されたアルキレンが挙げられる。R_fが例えばC_8F_{17}－などの特定群である場合、この群は、例えばC_6F_{13}－乃至$C_{10}F_{21}$－などの混合物の平均的構造を表すかもしれず、混合物もまた分岐構造を含む場合があることを理解すべきである。

本発明の実施において有用なフルオロ脂肪族スルフィナート化合物の代表的なものは次のようである。

CF_3SO_2Na

$C_4F_9SO_2H$

$C_4F_9SO_2Na$

$C_6F_{13}SO_2Na$

$C_8F_{17}SO_2Na$

$CF_3C(Cl)_2CF_2SO_2K$

$Cl(CF_2)_8OC_2F_4SO_2Na$

$Cl(CF_2)_xCF_2SO_2Na$（式中ｘは１乃至10である）

$NaO_2SC_8F_{16}SO_2Na$

$NaO_2SC_6F_{12}SO_2Na$

$NaO_2SC_2F_4OC_2F_4SO_2Na$

$NaO_2SC_2F_4OC_2F_4X$,（式中ＸはBrまたはＩである）

$NaO_2S(C_4F_8O)_nC_3F_6SO_2Na$（式中ｎは１乃至20である）

$NaO_2SCF_2O(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_nCF_2SO_2Na$（式中ｎおよびｍはそれぞれ１乃至20である）

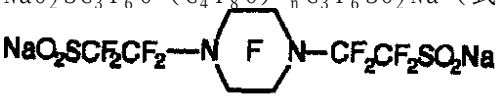
$(CF_3)_2NCF_2CF_2SO_2Na$

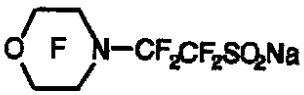
$(C_2F_5)_2NCF_2CF_2SO_2Na$

$N(C_2F_4SO_2Na)_3$

$NaO_2SC_8F_{16}SO_2F$

$NaO_2SC_3F_6O(C_4F_8O)_nC_3F_6SO_2Na$（式中ｎは４乃至８である）





本発明での使用に適したフッ素含有エチレン性不飽和モノマーには、通常、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレン、２－クロロペンタフルオロプロペン、例えば$CF_3OCF=CF_2$または$CF_3CF_2CF_2OCF=CF_2$などの過フルオロアルキルビニルエーテル、四フッ化エチレン、１－ヒドロペンタフルオロプロペン、２－ヒドロペンタフルオロプロペン、ジクロロジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、1,1－ジクロロフルオロエチレン、フッ化ビニルおよびそれらの混合物などのフッ素含有ポリマーの調製に使用される末端が不飽和のモノオレフィンが含まれる。過フルオロ－1,3－ジオキソールを使用することもできる。過フルオロ－1,3－ジオキソールモノマーおよびそれらの共重合体については、例えば米国特許番号4,558,141（Squire）で述べられている。過フルオロジアリルエーテルおよび過フルオロ－1,3－ブタジエンなどの、特定のフッ素含有ジオレフィンもまた有用である。

本発明で有用な種類のアリル水素含有オレフィンモノマーは、炭素、水素およびハロゲン原子のみを含有するモノオレフィンである。本発明の方法において有用である適切なアリル水素含有オレフィンモノマーには、プロピレン、ブチレン、イソブチレンおよび1,1,2－トリフルオロプロペンが含まれる。

本発明で有用なモノマー混合物には、例えばエチレンまたはブタジエンなどの追加的なエチレン性不飽和コモノマーを含めることもできる。また前記モノマー混合物には、例えばフルオロエラストマーなどの過酸化物硬化性ポリマーを調製するために、ヨウ素－または臭素－含有硬化部位コモノマーを含めることもできる。適切な硬化部位モノマーには、ブロモジフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、ヨードトリフルオロエチレン、$CF_2=CFOCF_2CF_2Br$および４－ブロモ－3,3,4,4－テトラフルオロブタン－１などの２乃至４個の炭素原子を有する末端が不飽和のモノオレフィンが含まれる。

本発明の方法はその他の点では、従来のエマルジョンまたは懸濁液ラジカル重合技法を含んでいる。このような従来のエマルジョンまたは懸濁重合技法には、通常、無機ラジカル開始剤システムおよび界面活性剤または懸濁剤の存在下における水性媒体中でのモノマーの重合が包含される。本発明の方法の一側面には、還元剤としてのフッ化スルフィナートと、スルフィナートをスルフォニルラジカルに転換できる水溶性酸化剤との使用が含まれる。好ましい酸化剤は、過流酸と、過リン酸と、過ホウ酸および過炭酸のナトリウム、カリウムおよびアンモニア塩である。特に好ましい酸化剤は、過流酸のナトリウム、カリウムおよびアンモニア塩である。このようにして製造されたスルフォニルラジカルはSO_2を除外して、モノマーの重合を開始するフッ化ラジカルを形成すると考えられる。

スルフィナートに加えて、亜硫酸と、亜硫酸水素と、メタ重亜硫酸と、次亜硫酸と、チオ硫酸と、亜リン酸とのナトリウム、カリウムまたはアンモニア塩、ホルムアルデヒドスルホキシル酸または次亜リン酸のナトリウムまたはカリウム塩などのその他の還元剤が存在しても良い。鉄塩、銅塩および銀塩などの賦活剤が存在しても良い。

水性エマルジョンおよび懸濁重合は、例えばモノマー、水、界面活性剤、緩衝液および触媒が、撹拌される反応器に最適圧力および温度条件下で継続的に供給される一方、結果的に得られるエマルジョンまたは懸濁液が継続的に取り出される従来の定常状態条件下で実施できる。さらに別の技法としては、撹拌される反応器に成分を供給することで、それらを調整温度で規定時間反応させる、または望ましい量のポリマーが形成するまで一定圧力を保持するために、成分を反応器に装入しモノマーを反応器に供給する回分式または半回分式重合がある。

使用するフルオロ脂肪族スルフィナートの量は異なっても良く、例えば、望ましいポリマーの分子量に依存する。フルオロ脂肪族スルフィナートの量は、モノマーの全量を基準にして、好ましくはスルフィナート化合物の0.01乃至50モル％であり、最も好ましくは0.05乃至10モル％である。

スルフィナートを開始剤として使うか、モノマーとして使うか、またはその両者として使うかどうかにより、モノスルフィナートと、ジスルフィナートと、トリスルフィナートとの組み合わせが使用できる。化学式IIで表されるような多価のスルフィナートが使用される場合、スルフィナートはモノマーとして作用すると考えられ、フッ化成分はポリマー主鎖に組み込まれると考えられる。モノスルフィナートが使用される場合、フッ化成分はポリマー末端基に組み込まれると考えられる。

本発明の方法により調製される非晶質フルオロエラストマーなどのポリマーは、従来の方法を用いて配合ならびに硬化できる。このようなポリマーは、ジアミンまたはポリヒドロキシ化合物などの求核試薬によって硬化されることが多い。例えば本発明の方法により調製される特定のフルオロエラストマーは、ビスフェノールなどの芳香族ポリヒドロキシ化合物を用いて架橋でき、これらは四級ホスホニウム塩などの硬化促進剤と、酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムなどの酸受容体と共にポリマーに配合される。特に有用なポリヒドロキシ化合物としては、例えば米国特許番号4,233,421（Worm）で述べられている4,4'－チオジフェノール、イソプロピリデン－ビス（４－フェノール）およびヘキサフルオロイソプロピリデン－ビス（４－フェノール）（「ビスフェノールAF」）が挙げられる。このような架橋方法については、例えば米国特許番号4,287,320（Kolb）、4,882,390（Grootaertら）、5,086,123（Guenthnerら）およびカナダ特許番号2056692（Krugerら）が述べている。

特定のポリマーは過酸化水素を用いて硬化できる。ポリマーを過酸化水素硬化性にするた

めに、一般にラジカル侵蝕感受性の硬化部位モノマーが必要である。例えばヨウ素または臭素を含有するモノマー由来の共重合単位を含有するポリマーは、過酸化水素硬化性であることが多い。このような硬化部位モノマーについては、例えば米国特許番号4,035,565（Apothekerら）、4,450,263（West）、4,564,662（Albin）、およびカナダ特許出願番号2,056,692（Krugerら）で述べられている。

本発明の半結晶性ポリマーは、TFEおよびアリル水素含有オレフィンモノマー由来の共重合単位を含む。本発明の半結晶性ポリマーは、はるかに小さな高温溶融ピークを示す従来の技術におけるものとは異なっている。このことは、本発明のポリマーでは全融解熱の10％未満、好ましくは５％未満、最も好ましくは３％未満が、300℃を超える二次溶融転移に帰しうることを示すDSC曲線によって実証される。本発明の半結晶性ポリマーは、従来の技術のポリマーに比較して特に低加工温度、すなわち300℃以下で改善された加工性を有する。

成形特性およびその他の特性を改善するために、本発明のポリマーに充填剤を混合することができる。充填剤が用いられる場合、ポリマー100重量部に対し約100部、好ましくはポリマー100重量部に対し約15乃至50部まで添加できる。使用できる充填剤の例としては、耐熱等級カーボンブラック、または粘土やバライトなどの比較的低補強特性を有する充填剤が挙げられる。

本発明で有用なスルフィナート化合物からは、非極性で非イオン性末端基を有するポリマーが結果的に生じる。これらの非イオン性末端基は、改善された熱安定性および改善された流動学的挙動など一般に改善された特性を与える。非イオン性末端基を有するポリマーは、例えば射出成形などの加工の間に、イオン性末端基を有するポリマーに比較して同一の剪断速度でより低い見かけの粘度を示す。結果的に得られるポリマーは、エラストマーまたはプラスチックである。ポリマーＯリング、燃料配管ホース、シャフトシールおよび電線用絶縁体などを含む有用な製品に成型できる。

実施例

以下の実施例および比較実施例では、ポリマーが調製された。反応器に１時間当たりに装入された水（または水と補助溶剤の混合物）リットル当たりの消費された全モノマーのグラム数として、平均反応速度を観察し計算した（「g/l－h」）。

ポリマーのムーニー粘度は、ASTM D1646－81に従いMonsantoムーニー粘度計モデルMV2000と大型ローターを使用し、１分間予熱して10分後に121℃で測定した（「ML1＋10@121℃」）。

ポリマーのMFIは、実施例および比較実施例で述べた条件下で、ASTM D－1238に述べられた方法を用いて、Tinius Olsen押し出し可塑度計を用いて求めた。

熱分析は、TA Instruments DSC－2910およびLNCA－II制御冷却アクセサリを装備した2000－シリーズコントローラーを用いて実施した。加熱曲線は窒素パージ下でサンプルを－100℃で平衡化し、１分間恒温に保ち、１分当たり10℃の加熱速度で350℃に加熱し、装置ソフトウェアの「平衡化区分」の下で緩慢に冷却して－100℃に戻し、さらに１分当たり10℃の加熱速度でサイド350℃に加熱して求めた。図に示した加熱曲線は、全て２番目の加熱サイクルからのものである。

特に断りのない限り、百分率は全て重量％である。

スルフィナートの調製

フルオロケミカルスルフィナートは、J.Org.Chem.、1991年第56巻第８号、2803ページに記載のHuらの一般的方法に従って、対応するヨウ化物の脱ヨウ素スルフィナート化によって調製できる。フルオロケミカルスルフィナート、$C_4F_9SO_2Na$および$C_6F_{13}SO_2Na$は、水とジオキサンとの１対１混合物中で、対応するフッ化スルフォニル、$C_4F_9SO_2F$および$C_6F_{13}SO_2F$をNa_2SO_3により還元して調製された。また上記の米国特許番号5,285,002も参照されたい。^{19}F NMR分析により測定されたこれらのフルオロケミカルスルフィナートの純度は、約90％であった。

実施例１

19リットル反応器に、脱イオン水13,500g、KOH37.8g、過フルオロオクタン酸アンモニウ

ム81g（FLUORAD^{TM}FC143フルオロケミカルとして3M Co.より市販されている）、$Na_2SO_3$29.8g、20%過フルオロヘキシルナトリウムスルフィナート水溶液324gおよび500mL脱イオン水に溶解した$CuSO_4$・$5H_2O$0.56gを装入した。真空／窒素パージを繰り返した後、反応器を撹拌（375rpm）しながら、TFE95%およびプロピレン５%の混合物と共に54℃に加熱し、1.93Mpa（280psig）に加圧した。10%過流酸アンモニウム脱イオン水溶液を、１分当たり1.2gの速度で定量ポンプを通じて反応器内に供給した。重合を示す圧力低下が見られたらすぐに、1.86Mpa（270psig）でTFE75%およびプロピレン25%の割合でモノマーを補充した。反応は５時間進行し、その間にモノマー4,712gが消費され、平均反応速度は67g/l－hと計算された。この時点で過流酸アンモニウム溶液の供給を停止すると、反応は２分以内に停止した。反応器から過剰なモノマーを排気し、白色ラテックスを排出し、塩化マグネシウム水溶液中にポリマーを滴下凝固させ、次に洗浄乾燥して白色ゴム状ポリマーが生成した。ムーニー粘度（ML1＋10@121℃）は71であった。

実施例２

19リットル反応器に、脱イオン水14,000g、$K_2HPO_4$50g、KOH9g、過フルオロオクタン酸アンモニウム81gおよび20%過フルオロヘキシルナトリウムスルフィナート脱イオン水溶液324gを装入した。真空／窒素パージを繰り返した後、反応器を撹拌（445rpm）しながら、TFE50%、プロピレン５%およびフッ化ビニリデン45%の混合物と共に71℃に加熱し、2.07Mpa（300psig）に加圧した。10%過流酸アンモニウム脱イオン水溶液を、１分当たり3gの速度で定量ポンプを通じて反応器内に供給した。圧力低下が見られたらすぐに、TFE55%、プロピレン15%およびフッ化ビニリデン30%の割合でモノマーを補充した。過流酸アンモニウム溶液600gを添加した後に、この供給を停止し反応を継続させた。総計７時間の間にモノマー3,848gが消費され、平均反応速度は39g/l－hと計算された。反応器を冷却し、過剰なモノマーを排気した。白色ラテックスが得られ、実施例１と同様に処理され、ムーニー粘度（ML1＋10@121℃）が28のゴム状ポリマーが生成した。

実施例３

150リットルほうろう引き反応器に、脱イオン水105kg、20%過フルオロオクタン酸アンモニウム脱イオン水溶液2,024g、KOH284g、$Na_2SO_3$223g、$CuSO_4$・$5H_2O$4.2gおよび25%過フルオロブチルナトリウムスルフィナート脱イオン水溶液1,472gを装入した。真空／窒素パージを繰り返した後、反応器を撹拌（210rpm）しながら、TFE84.9%、フッ化ビニリデン12.1%およびプロピレン3.0%の混合物と共に54℃に加熱し、1.59Mpa（230psig）に加圧した。10%の過流酸アンモニウム脱イオン水溶液を、１分当たり400gの速度で定量ポンプを通じて反応器内に供給し、圧力低下が見られたらすぐに、TFE71%、プロピレン22%およびフッ化ビニリデン７%の割合でモノマーを補充して、1.59MPa（230psig）の定圧を保った。5.75時間後、全部で30kgのモノマーが消費され、平均反応速度は50g/l－hと計算された。開始剤の供給を停止し、過剰なモノマーを排気した。22.7%固体のラテックスを反応器から排出し、塩化マグネシウム水溶液中にポリマーを滴下凝固させ、次に洗浄乾燥してゴム状ポリマーが生成した。ムーニー粘度（ML1＋10@121℃）は90であった。NMR分光法によって測定した数平均分子量（M_n）は、88,000（C_4F_9末端基0.17モル%）であった。

実施例４

150リットルほうろう引き反応器に、脱イオン水105kg、20%過フルオロオクタン酸アンモニウム脱イオン水溶液2,024g、KOH68g、$K_2HPO_4$376gおよび21%過フルオロブチルナトリウムスルフィナート脱イオン水溶液1,705gを装入した。真空／窒素パージを繰り返した後、反応器を撹拌（210rpm）しながら、TFE83.8%、プロピレン3.2%およびフッ化ビニリデン13%の混合物と共に71℃に加熱し、1.59Mpa（230psig）に加圧した。10%の過流酸アンモニウム水溶液を、１時間当たり1.4kgの速度で反応器内に供給し、圧力低下が見られたらすぐに、TFE71%、プロピレン22%およびフッ化ビニリデン７%の割合でモノマーを補充して、1.59MPa（230psig）の定圧を保った。過流酸アンモニウム溶液3.2kgを添加した後に、この供給を停止し反応を継続させた。5.8時間後に全部で30kgのモノマーが消費され、平均反応速度は49g/l－hと計算された。反応器を冷却し、過剰なモノマーを排気した。22.5%固体のラテックスを反応器から排出し、実施例１と同様に処理した。白色ゴム状

ポリマーが分離され、ムーニー粘度（ML1＋10@121℃）は65であった。NMR分光法によって測定した数平均分子量（M_n）は、91,000（C_4F_9末端基0.16モル％）であった。

実施例５

19リットル反応容器に、脱イオン水14,000g、K_2HPO_4緩衝液50g、KOH9g、FC－143乳化剤81gおよび20％過フルオロヘキシルナトリウムスルフィナート水溶液324gを装入した。反応器を撹拌（455rpm）しながら、TFE95％およびプロピレン５％の混合物と共に71℃に加熱し、2.00Mpa（290psig）に加圧した。10％過流酸アンモニウム脱イオン水溶液を、定量ポンプを用いて１時間当たり135gの速度で反応器内に供給した。反応を示す圧力低下が見られたらすぐに、TFE75％およびプロピレン25％の混合物としてモノマーを補充し、2.00Mpa（290psig）を保った。過流酸アンモニウム溶液389gを添加した後に、この供給を停止し、全部で4000gのモノマーが消費されるまで反応を熱的に継続させた。これは反応開始後４時間45分で達成され、平均反応速度は60g/l－ｈと計算された。その時点で撹拌を減速し、反応器を冷却して排気した。反応器を排水し、高度に透明なラテックスが得られた。塩化マグネシウム水溶液中にラテックスを滴下凝固させて、純白のエラストマーゴムが生成し、それを脱イオン熱水で数回洗浄して110℃で一晩乾燥させた。ムーニー粘度（ML1＋10@121℃）25を有する純白のエラストマーゴムが得られた。

比較実施例C1

実施例５と同様にしてポリマーを調製したが、過フルオロヘキシルナトリウムスルフィナートは除外し、過流酸アンモニウムは経時的にポンプで送る代わりに最初に全て回分式で装入した。重合は極度に緩慢であり、重合は３時間後に断念された。この時間内にわずか368gのモノマーが消費され、平均反応速度は9g/l－ｈと計算された。

実施例１－５と、比較実施例C1との比較から、過フルオロアルキルスルフィナートの効果が明らかになる。過フルオロアルキルスルフィナートが使用された実施例１－５では、反応は急速に進行した。比較実施例C1では過硫酸塩を回分式装入しても、速度は実施例１－５よりもはるかに遅かった。比較実施例C1において、過硫酸塩が回分式装入でなく実施例１－５と同様に経時的に装入されたならば、速度がさらに遅くなったことに留意されたい。

実施例６

19リットル垂直撹拌型重合反応器に、脱イオン水14,000g、KOH9g、$K_2HPO_4$50g、過フルオロオクタン酸アンモニウム81gおよび20％$C_6F_{13}SO_2Na$脱イオン水溶液162gを装入した。次にO_2濃度が50ppm未満になるまで、反応器を交互に脱気およびN_2パージした。次に反応器を脱気して、温度を71℃に上昇させ、撹拌速度を445rpmに設定した。次に反応器にTFE455gおよびプロピレン8.26gを装入し、圧力を1.52Mpa（220psig）にした。１当量の$(NH_4)_2S_2O_8$（溶液約370g）が供給されるまで、定量ポンプを用いて約4g/分の速度で、$(NH_4)_2S_2O_8$の５％脱イオン水溶液を反応器に供給して重合を開始した。圧力低下が観察されたら、TFE93％およびプロピレン７％から構成されるランニング供給を開始し、望ましい圧力を維持するために反応器の制御システムによって継続的に調節した。ランニング供給開始の４時間後、TFE3,784gおよびプロピレン278gを供給した後、撹拌速度を60rpmに低下させて重合を停止した。平均反応速度は73g/l－ｈと計算された。次に反応器を排気、冷却し、排水してラテックスを分離した。結果的に得られたポリマーを凍結凝固によって分離し、脱イオン熱水で６回洗浄し、100℃のオーブンで一晩乾燥させた。DSCで分析すると、ポリマーはピーク溶融温度187℃の広範な溶融転移と、ピーク溶融温度320℃の小さな二次溶融転移を示し、大小の溶融ピークを総合すると全融解熱の0.5％を占めた（図１参照）。炭素、水素およびフッ素に関するポリマーの元素分析からは、ポリマーの組成がTFE92.3％およびプロピレン7.7％であることが示された。ポリマーのメルトフローインデックス（MFI）は、265℃および加荷重2.5kgで13g/10分と測定された。

実施例７

150リットル垂直撹拌型重合反応器に、脱イオン水120,000g、KOH78g、$K_2HPO_4$430g、過フルオロオクタン酸アンモニウム694gおよび20％$C_4F_9SO_2Na$脱イオン水溶液1,023gを装入した。次にO_2濃度が50ppm未満になるまで、反応器を交互に脱気およびN_2パージした。次に

反応器を脱気して、温度を71℃に上昇させ、撹拌速度を210rpmに設定した。次に反応器にTFE3929gおよびプロピレン79gを装入し、圧力を1.52Mpa（220psig）にした。１当量の（NH_4）$_2S_2O_8$（溶液約3,200g）が供給されるまで、定量ポンプを用いて約25g/分の速度で、（NH_4）$_2S_2O_8$の５％脱イオン水溶液を反応器に供給して重合を開始した。圧力低下が観察されたら、TFE91％およびプロピレン９％から構成されるランニング供給を開始し、望ましい圧力を維持するために反応器の制御システムによって継続的に調節した。ランニング供給開始の５時間後、TFE31,300gおよびプロピレン3,080gを供給した後、撹拌速度を低下させて重合を停止した。平均反応速度は51g/l－ｈと計算された。次に反応器を排気、冷却し、排水してラテックスを分離した。ラテックスにHClを添加して結果的に得られたポリマーを凝固し、粒状にして脱イオン水で６回洗浄し、120℃のオーブンで一晩乾燥させた。DSCで分析すると、ポリマーはピーク溶融温度154℃の広範な溶融転移と、ピーク溶融温度316℃の小さな二次溶融転移を示し、大小の溶融ピークを総合すると全融解熱の2.8％を占めた（図２参照）。炭素、水素およびフッ素に関するポリマーの元素分析からは、ポリマーの組成がTFE90.9％およびプロピレン9.1％であることが示された。ポリマーのメルトフローインデックス（MFI）は、265℃および加荷重2.16kgで3.3g/10分と測定された。

実施例８

86リットル垂直撹拌型重合反応器に、脱イオン水52,000g、KOH140g、過フルオロオクタン酸アンモニウム300g、Na_2SO_3 110g、$CuSO_4$・$5H_2O$ 2gおよび20％$C_6F_{13}SO_2Na$脱イオン水溶液1,000gを装入した。次にO_2濃度が50ppm未満になるまで、反応器を交互に脱気およびN_2パージした。次に反応器を脱気して、温度を54℃に上昇させ、撹拌速度を150rpmに設定した。次に反応器にTFE1256gおよびプロピレン37.18gを装入し、圧力を0.83MPa（120psig）にした。溶液778gが供給されるまで、定量ポンプを用いて約3g/分の速度で、（NH_4）$_2S_2O_8$の10％脱イオン水溶液を反応器に供給して重合を開始した。圧力低下が観察されたら、TFE88％およびプロピレン12％から構成されるランニング供給を開始し、望ましい圧力を維持するために反応器の制御システムによって継続的に調節した。ランニング供給開始の５時間後、TFE7,825gおよびプロピレン1080gを供給した後、撹拌速度を低下させて重合を停止した。平均反応速度は34g/l－ｈと計算された。次に反応器を排気、冷却し、排水してラテックスを分離した。結果的に得られたポリマーを凍結凝固によって分離し、脱イオン熱水で６回洗浄し、100℃のオーブンで一晩乾燥させた。DSCで分析すると、ポリマーはピーク溶融温度103℃の広範な溶融転移を示し、300℃を超える二次溶融転移はなかった（図３参照）。炭素、水素およびフッ素に関するポリマーの元素分析からは、ポリマーの組成がTFE88.1％およびプロピレン11.9％であることが示された。ポリマーのメルトフローインデックス（MFI）は、190℃および加荷重2.5kgで7g/10分と測定された。

比較実施例C2

19リットル垂直撹拌型重合反応器に、脱イオン水14,000g、KOH9g、K_2HPO_4 50gおよび過フルオロオクタン酸アンモニウム81gを装入した。次にO_2濃度が50ppm未満になるまで、反応器を交互に脱気およびN_2パージした。次に反応器を脱気して、温度を71℃に上昇させ、撹拌速度を445rpmに設定した。次に反応器にTFE414gおよびプロピレン11.2gを装入し、圧力を1.59Mpa（230psig）にした。１当量の（NH_4）$_2S_2O_8$（溶液約370g）が供給されるまで、定量ポンプを用いて約14g/分の速度で、（NH_4）$_2S_2O_8$の５％脱イオン水溶液を反応器に供給して重合を開始した。重合開始を示す圧力低下は観察されなかった。

比較実施例C3

上記米国特許番号3,933,733の実施例６の手順に従って、86リットル垂直撹拌型重合反応器に、脱イオン水60,000g、NaOH300g、過フルオロオクタン酸アンモニウム300gおよびNa_2SO_3 12gを装入した。次にO_2濃度が50ppm未満になるまで、反応器を交互に脱気およびN_2パージした。次に反応器を脱気して、温度を60℃に上昇させ、撹拌速度を150rpmに設定した。次に反応器にTFE2100gおよびプロピレン46.5gを装入し、圧力を1.72Mpa（250psig）にした。定量ポンプを用いて最大ポンプ速度（約100g/分）で、溶液432gが供給されるまで、（NH_4）$_2S_2O_8$の5.7％脱イオン水溶液を反応器に供給して重合を開始した。圧力低下が観察されたら、TFE88％およびプロピレン12％から構成されるランニング供給を開始し、

望ましい圧力を維持するために反応器の制御システムによって継続的に調節した。ランニング供給開始の６時間後、撹拌速度を50rpmに低下させて重合を停止した。その間、TFE3,458gおよびofプロピレン489.5gが供給され、平均反応速度は11g/l－ｈと計算された。次に反応器を排気、冷却し、排水して６％固体のラテックスを分離した。結果的に得られたポリマーを凍結凝固によって分離し、脱イオン熱水で６回洗浄し、100℃のオーブンで一晩乾燥させた。DSCで分析すると、ポリマーはピーク溶融温度105℃および316℃を有する２つの溶融転移を示した（図４参照）。大小の溶融ピークを総合すると、316℃ピークが全融解熱の26％を占めることが分かった（図４参照）。炭素、水素およびフッ素に関するポリマーの元素分析からは、ポリマーの組成がTFE88.1％およびプロピレン11.9％であることが示された。ポリマーのメルトフローインデックス（MFI）は、265℃および加荷重15kgで0g/10分と測定された。

比較実施例C4

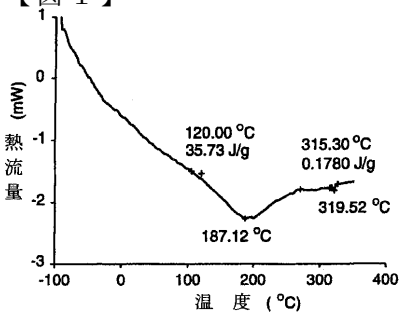
乳化剤として過フルオロオクタン酸アンモニウムを使用したこと以外は、上記米国特許番号4,463,144に述べられた手順に従って、86リットル垂直撹拌型重合反応器に、脱イオン水51,600g、ｔ－ブタノール5,600g、過フルオロオクタン酸アンモニウム281g、KOH167g、$K_2HPO_4$857g、Na_2EDTA3.4gおよび$FeSO_4 \cdot 7H_2O$2.8gを装入した。次にO_2濃度が50ppm未満になるまで、反応器を交互に脱気およびN_2パージした。次に反応器を脱気して、温度を270℃に上昇させ、撹拌速度を130rpmに設定した。次に反応器にTFE2170gおよびプロピレン64.1gを装入し、圧力を1.52Mpa（220psig）にした。定量ポンプ（約3g/分）を用いて、脱イオン水1810gに溶解した$^{+}Na^{-}SO_2CH_2OH$175g、Na_2EDTA15gおよびKOH18.4gから構成される溶液を、溶液950gが供給されるまで反応器に供給して重合を開始した。圧力低下が観察されたら、TFE88％およびプロピレン12％から構成されるランニング供給を開始し、望ましい圧力を維持するために反応器の制御システムによって継続的に調節した。ランニング供給開始の5.5時間後、TFE8,479gおよびofプロピレン1,173gが供給された後、重合を停止した。平均反応速度は30g/l－ｈと計算された。次に反応器を排気、冷却し、排水してポリマー懸濁液を分離した。結果的に得られたポリマーを濾過によって分離し、脱イオン熱水で６回洗浄し、100℃のオーブンで一晩乾燥させた。DSCで分析すると、ポリマーはピーク溶融温度114℃および321℃を有する２つの溶融転移を示した（図５参照）。大小の溶融ピークを総合すると、321℃ピークが全融解熱の27％を占めることが分かった（図４参照）。炭素、水素およびフッ素に関するポリマーの元素分析からは、ポリマーの組成がTFE88.1％およびプロピレン11.9％であることが示された。ポリマーのメルトフローインデックス（MFI）は、265℃および加荷重5kgで59g/10分と測定された。

実施例６－８ならびに比較実施例C2およびC3からは、本発明の半結晶性ポリマーは従来の技術の半結晶性ポリマーとは異なって、300℃を超える溶融転移があったとしても非常に小さいことが示される。本発明の半結晶性ポリマーが改善された溶融加工性を有することの理由の一つは、300℃を超える有意な溶融転移がないためであると考えられる。

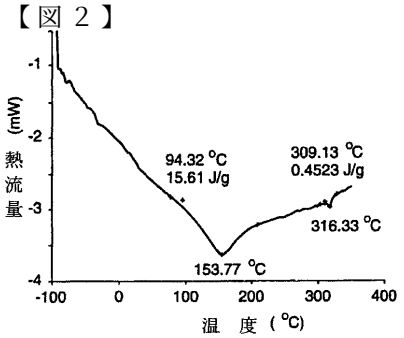
結果的に得られたポリマーの薄膜のFT－IRスペクトルからは、実施例６－９では観察可能なカルボニル吸収が全くなく、比較実施例C2では1695cm^{-1}に比較的大きなカルボニル吸収が、比較実施例C3では1744cm^{-1}に中程度のカルボニル吸収があることが示された。このことから本発明のポリマーが、有意な量のカルボニル含有末端基を含まないことが示唆される。

本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明の変更および修正ができることは当業者には明白であり、本発明はここに示す実施例によっていかなる制限も受けない。

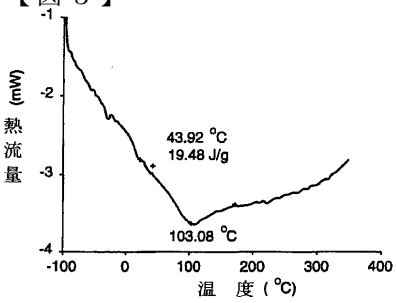
【図１】


120.00 °C
35.73 J/g
315.30 °C
0.1780 J/g
319.52 °C
187.12 °C
熱流量 (mW)
温 度 (°C)

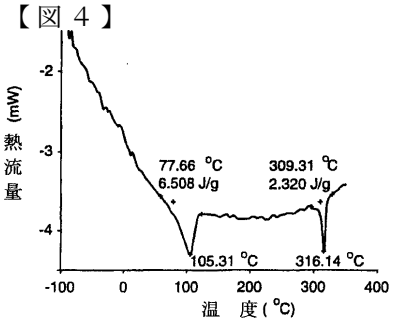
【図２】


94.32 °C
15.61 J/g
309.13 °C
0.4523 J/g
316.33 °C
153.77 °C
熱流量 (mW)
温 度 (°C)

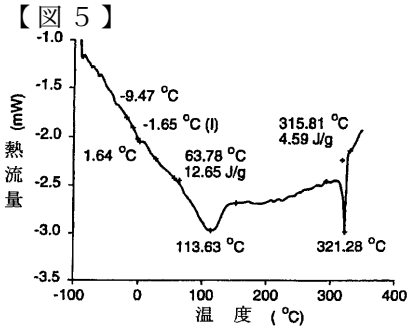
【図３】


43.92 °C
19.48 J/g
103.08 °C
熱流量 (mW)
温 度 (°C)

【図４】


77.66 °C
6.508 J/g
309.31 °C
2.320 J/g
105.31 °C
316.14 °C
熱流量 (mW)
温 度 (°C)

【図５】


-9.47 °C
-1.65 °C (I)
1.64 °C
63.78 °C
12.65 J/g
315.81 °C
4.59 J/g
113.63 °C
321.28 °C
熱流量 (mW)
温 度 (°C)

フロントページの続き

(72)発明者　グルエル，マイケル　ピー.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７
(72)発明者　グルータート，ワーナー　エム.
アメリカ合衆国，ミネソタ　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７

審査官　宮本　純

(56)参考文献　特開平０５－２２２１３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－１２９４８１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０８７４８２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９４／０２１６９７（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F214/18-214/28