

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5167272号
(P5167272)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.
C08F 214/22 (2006.01)F I
C08F 214/22

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-543224 (P2009-543224)	(73) 特許権者	500575824
(86) (22) 出願日	平成19年12月20日(2007.12.20)		ハネウェル・インターナショナル・インコ
(65) 公表番号	特表2010-514856 (P2010-514856A)		ーポレーテッド
(43) 公表日	平成22年5月6日(2010.5.6)		アメリカ合衆国ニュージャージー州079
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/088390		62-2245, モーリスタウン, コロン
(87) 国際公開番号	W02008/079986		ビア・ロード 101, ピー・オー・ボッ
(87) 国際公開日	平成20年7月3日(2008.7.3)		クス 2245
審査請求日	平成22年12月13日(2010.12.13)	(74) 代理人	100140109
(31) 優先権主張番号	60/871,006		弁理士 小野 新次郎
(32) 優先日	平成18年12月20日(2006.12.20)	(74) 代理人	100089705
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア用コポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

50重量%～99.9重量%のフッ化ビニリデン；

0.1重量%～50重量%の、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、2-クロロ-ペンタフルオロプロペン、3,3,3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペン、およびこれらの組み合わせから選択されるフッ素化されたモノマー；および

フッ素化されていないモノマー；

を含み、酸素を透過しない、酸素バリアコポリマー。

【請求項2】

0.1重量%～50重量%のフッ化ビニリデン；

50重量%～99.9重量%の、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、2-クロロ-ペンタフルオロプロペン、3,3,3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペン、およびこれらの組み合わせから選択されるフッ素化されたモノマー；および

フッ素化されていないモノマー；

を含み、水分を透過しない、水分バリアコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、一般的に、ガス拡散性が制御可能であるコポリマーをバリア材料として含有する、ポリビニリデンジフルオライドの使用に関する。より特定的には、本発明は、コポリマーの組成によりバリア特性が定義される組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素を含有するモノマー類、ポリマー類、コポリマー類が、米国特許第2,970,988号明細書、米国特許第2,931,840号明細書、米国特許第2,996,555号明細書、米国特許第3,085,996号明細書、米国特許第6,486,281号明細書、米国特許第6,867,273号明細書（カラム3、第29～50行を参照のこと）、および米国特許第6,703,450号明細書（モノマーに関して、カラム2、第42行～カラム3、第5行を参照のこと）に記載されている。フッ化ビニリデンコポリマーは、米国特許第3,893,987号明細書に記載され、フルオロオレフィンコポリマーを製造するための方法は、米国特許第3,240,757号明細書に記載されている。フッ化ビニリデン/クロロトリフルオロエチレンコポリマーは米国特許第5,292,816号明細書および米国特許第3,053,818号明細書に記載されている。フッ化ビニリデン/3,3,3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペンコポリマーおよびフッ化ビニリデン/3,3,3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペンコポリマーを製造するための方法については、米国特許第3,706,723号明細書に記載されている。

10

【0003】

フルオロオレフィンとともに作られる他のコポリマーは、米国特許第2,599,640号明細書、米国特許第2,919,263号明細書、米国特許第3,812,066号明細書、米国特許第4,943,473号明細書、米国特許第5,200,480号明細書、米国特許第6,342,569号明細書、および米国特許第6,361,641号明細書に記載されている。

20

【0004】

フルオロカーボン/アクリレートコーティングは米国特許第3,716,599号明細書に記載され、パウダーコーティングは米国特許第5,030,394号明細書に記載されている。

【0005】

溶剤をベースにしたブレンディングは、米国特許第3,324,069号明細書に記載されている。ポリフッ化ビニリデン/ポリメチルメタクリレートブレンドは米国特許第6,362,271号明細書に記載されている。他のブレンドは米国特許第5,051,345号明細書、米国特許第5,496,889号明細書（相溶化ブレンド）、および米国特許第4,990,406号明細書（F-ターポリマー/アクリレートブレンド）に記載されている。グラフトコポリマーは米国特許第4,308,359号明細書に記載されている。

30

【0006】

多種多様な熱可塑性ポリマーが知られており、同様にかかる熱可塑性ポリマーから形成されたフィルムも知られている。かかるフィルムの重要な物理的特徴としては、ガス、臭い、および/または水蒸気などの蒸気に対するバリアを含むフィルムのバリア特性、ならびに靱性、耐摩耗性、耐候性、および光透過性などの物理的特徴が挙げられる。例えば食品または医療製品ののための包装材料としてフィルムを使用する際のようなフィルム用途において、これらの特性は特に重要である。

40

【0007】

フルオロポリマーの多層フィルムを生産することは、当技術分野において良く知られている。例えば、米国特許第4,146,521号明細書、米国特許第4,659,625号明細書、米国特許第4,677,017号明細書、米国特許第5,139,878号明細書、米国特許第5,855,977号明細書、米国特許第6,096,428号明細書、米国特許第6,138,830号明細書、および米国特許第6,197,393号明細

50

書を参照のこと。多くのフルオロポリマー材料がその優れた水分および蒸気バリア特性のために一般に知られており、それ故に包装フィルムの望ましい構成物である。加えて、フルオロポリマーは高い熱安定性および優れた靱性を示す。

【 0 0 0 8 】

ポリクロロトリフルオロエチレンは、高性能水分バリアポリマーとして用いられている。フッ化ビニリデンなどのモノマーは、水透過速度または他の物理的特性を変更するために導入されている（国際特許出願公開第 9 3 / 0 6 1 5 9 号明細書、及び米国特許出願公開第 2 0 0 7 1 2 8 3 9 3 号明細書）。2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペンおよびクロロトリフルオロエチレンのコポリマーを含む様々なフルオロコポリマーが、保護コーティングにおいて有用であるとして、またエラストマーとして、米国特許第 2, 9 7 0, 9 8 8 号明細書に開示された。

10

【 0 0 0 9 】

フルオロポリマーフィルムおよびフィルム構造における更なる改良、特に異なったガスおよび/または水蒸気に対してバリア性能に差があることを特徴とするフィルム構造を提供する改良に対して、当技術分野における絶え間ない要求が存在する。本発明は、コポリマーの化学量論組成によって定義された、酸素に対する、また、水蒸気に対する制御された特異的なガス拡散性を示す組成物を提供する。

【 0 0 1 0 】

この理由のために、本発明にしたがったコポリマー組成物およびこれらの組成物を製造するための方法は、潜在的に商業的に有用である。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 2, 9 7 0, 9 8 8 号明細書

【 特許文献 2 】 米国特許第 2, 9 3 1, 8 4 0 号明細書

【 特許文献 3 】 米国特許第 2, 9 9 6, 5 5 5 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 3, 0 8 5, 9 9 6 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許第 6, 4 8 6, 2 8 1 号明細書

【 特許文献 6 】 米国特許第 6, 8 6 7, 2 7 3 号明細書

【 特許文献 7 】 米国特許第 6, 7 0 3, 4 5 0 号明細書

30

【 特許文献 8 】 米国特許第 3, 8 9 3, 9 8 7 号明細書

【 特許文献 9 】 米国特許第 3, 2 4 0, 7 5 7 号明細書

【 特許文献 1 0 】 米国特許第 5, 2 9 2, 8 1 6 号明細書

【 特許文献 1 1 】 米国特許第 3, 0 5 3, 8 1 8 号明細書

【 特許文献 1 2 】 米国特許第 3, 7 0 6, 7 2 3 号明細書

【 特許文献 1 3 】 米国特許第 2, 5 9 9, 6 4 0 号明細書

【 特許文献 1 4 】 米国特許第 2, 9 1 9, 2 6 3 号明細書

【 特許文献 1 5 】 米国特許第 3, 8 1 2, 0 6 6 号明細書

【 特許文献 1 6 】 米国特許第 4, 9 4 3, 4 7 3 号明細書

【 特許文献 1 7 】 米国特許第 5, 2 0 0, 4 8 0 号明細書

40

【 特許文献 1 8 】 米国特許第 6, 3 4 2, 5 6 9 号明細書

【 特許文献 1 9 】 米国特許第 6, 3 6 1, 6 4 1 号明細書

【 特許文献 2 0 】 米国特許第 3, 7 1 6, 5 9 9 号明細書

【 特許文献 2 1 】 米国特許第 5, 0 3 0, 3 9 4 号明細書

【 特許文献 2 2 】 米国特許第 3, 3 2 4, 0 6 9 号明細書

【 特許文献 2 3 】 米国特許第 6, 3 6 2, 2 7 1 号明細書

【 特許文献 2 4 】 米国特許第 5, 0 5 1, 3 4 5 号明細書

【 特許文献 2 5 】 米国特許第 5, 4 9 6, 8 8 9 号明細書

【 特許文献 2 6 】 米国特許第 4, 9 9 0, 4 0 6 号明細書

【 特許文献 2 7 】 米国特許第 4, 3 0 8, 3 5 9 号明細書

50

【特許文献 28】米国特許第 4, 146, 521 号明細書
 【特許文献 29】米国特許第 4, 659, 625 号明細書
 【特許文献 30】米国特許第 4, 677, 017 号明細書
 【特許文献 31】米国特許第 5, 139, 878 号明細書
 【特許文献 32】米国特許第 5, 855, 977 号明細書
 【特許文献 33】米国特許第 6, 096, 428 号明細書
 【特許文献 34】米国特許第 6, 138, 830 号明細書
 【特許文献 35】米国特許第 6, 197, 393 号明細書
 【特許文献 36】国際特許出願公開第 9, 306, 159 号明細書
 【特許文献 37】米国特許出願公開第 2007128393 号明細書

10

【発明の概要】

【0012】

本発明は、酸素バリアコポリマーを提供する。該酸素バリアコポリマーは、
 約 50 重量% ~ 約 99.9 重量% のフッ化ビニリデン；および
 約 0.1 重量% ~ 約 50 重量% のフッ素化されたコモノマー；
 を含み、実質的に酸素を透過しない。

【0013】

本発明はまた、水分または水蒸気バリアコポリマーを提供する。該水分バリアコポリマーは、
 約 0.1 重量% ~ 約 50 重量% のフッ化ビニリデン；および
 約 50 重量% ~ 約 99.9 重量% のフッ素化されたコモノマー；
 を含み、実質的に水分を透過しない。

20

【0014】

本発明は更に、酸素バリアコポリマーを製造するための方法を提供する。該方法は、反応領域において
 フッ化ビニリデン；
 フッ素化されたコモノマー；
 開始剤；および任意成分として
 フッ素化されていないコモノマー；
 を接触させる工程を含み、ここで、約 50 重量% ~ 約 99.9 重量% のフッ化ビニリデンおよび約 0.1 重量% ~ 約 50 重量% のフッ素化されたコモノマーを含む組成を有する酸素バリアコポリマーを生産するのに十分な温度、圧力および時間の長さで前記接触を実行する。

30

【0015】

本発明は更に、水分バリアコポリマーを製造するための方法を提供する。該方法は、反応領域において
 フッ化ビニリデン；
 フッ素化されたコモノマー；
 開始剤；および任意成分として
 フッ素化されていないコモノマー；
 を接触させる工程を含み、ここで、約 0.1 重量% ~ 約 50 重量% のフッ化ビニリデンおよび約 50 重量% ~ 約 99.9 重量% のフッ素化されたコモノマーを含む組成を有する水分バリアコポリマーを生産するのに十分な温度、圧力および時間の長さで前記接触を実行する。

40

【0016】

水分および/またはガスバリアコポリマーの別の実施形態もまた提供する。該コポリマーは、約 90 重量% ~ 約 99.9 重量% のクロロトリフルオロエチレンおよび約 10 重量% ~ 約 0.1 重量% のフルオロモノマーを有する。該コポリマーは、コポリマーの総重量を基準として、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロペン、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ 、シス - $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ 、トランス - $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ 、

50

$_3\text{CH}=\text{CFH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、およびこれらの組み合わせから成る群から選択することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、2種類のコポリマー中における酸素拡散の比較を示すチャートである。一方は、フッ化ビニリデン対2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの比が10:1のランダム共重合組成であり、他方は、フッ化ビニリデン対2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの比が1:10のランダム共重合組成である。

【図2】図2は、フッ化ビニリデン対2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの比が10:1のランダム共重合組成であるコポリマー中への水の拡散を示すチャートである。

【図3】図3は、フッ化ビニリデン対2,3,3,3-テトラフルオロプロペンの比が1:10のランダム共重合組成であるコポリマー中への水の拡散を示すチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、特定のバリア特性を備えるフルオロオレフィンコポリマー、およびそれらを製造するための方法に関する。

本発明の酸素バリアコポリマーは、約50重量%～約99.9重量%のフッ化ビニリデンおよび約0.1重量%～約50重量%のフッ素化されたモノマーを含む。

【0019】

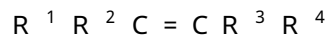
一方、水分または水蒸気バリアコポリマーは、約0.1重量%～約50重量%のフッ化ビニリデンおよび約50重量%～約99.9重量%のフッ素化されたモノマーを含む。

2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、2-クロロ-ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペン、およびこれらの混合物から選択されるフッ素化されたモノマーが好ましい。

【0020】

しかし、他のフッ素化されたモノマーおよび他のフッ素化されていないモノマーもまた、適度な量で用いても良い。

かかるフッ素化されたモノマーは、以下の式



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 はそれぞれ、水素、塩素、フッ素、ヒドロキシ、アルコキシ、アルコキシカルボニル、アシル、シアノ、1～6個の炭素原子を有し、任意成分として少なくとも一つのフッ素によって置換された直鎖、分岐鎖または環状アルキル、1～6個の炭素原子を有し、任意成分として少なくとも一つのフッ素によって置換されたアリール、およびこれらの混合物から独立に選択される。ただし R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 基の少なくとも一つはフッ素又はフッ素含有基である)

によって表されるフルオロオレフィンモノマーを含む。

【0021】

フルオロオレフィンモノマーの例としては、 $\text{CFH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CClF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CBrF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、シス- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、トランス- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CHF}$ 、 CF_3C

$\text{C}_1 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHC}_1$ 、 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFC}_1$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CFOCF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ 、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0022】

フッ素化されたモノマーの追加の例としては、 α -トリフルオロメチルアクリレート、 β -トリフルオロメチルアクリレート、 γ -トリフルオロメチルアクリレート、4～24個の炭素原子を有し、少なくとも一つのフッ素原子によって置換されたビニルエーテル、5～24個の炭素原子を有し、カルボキシレートが少なくとも一つのフッ素によって置換されたビニルカルボキシレート、およびペルフルオロアルキルビニルエーテルが挙げられる。

10

【0023】

かかるフッ素化されていないモノマーの例としては、2～8個の炭素原子を有するアルケン、4～24個の炭素原子を有するアクリレートエステルまたはメタクリレートエステル、ヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4～24個の炭素原子を有し、任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、アリルアルコール、メタリルアルコール、ビニルアセテート、5～24個の炭素原子を有し、カルボキシレートが任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルカルボキシレート、メチルエチルケトン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0024】

フッ素化されていないモノマーの特定の例としては、2～8個の炭素原子を有するアルケン、4～24個の炭素原子を有するアクリレートエステルまたはメタクリレートエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、アリルアルコール、メタリルアルコール、ビニルアセテート、5～24個の炭素原子を有するビニルカルボキシレート、メチルエチルケトン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、およびこれらの混合物が挙げられる。フッ素化されていないアクリルモノマーの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルヘキシメタクリレート、およびこれらの組み合わせが挙げられる。

30

【0025】

フッ化ビニリデンのモノマーおよび第二のフッ素化されたオレフィンのモノマーを含む酸素バリアコポリマーを得るためには、フッ化ビニリデンの重量パーセンテージは少なくとも50%であり99.9%を超えることは無く、第二のフルオロオレフィンの重量パーセンテージは少なくとも0.1%であり50%を超えることは無い。前記組成物は、これらの組成により、酸素の拡散性と、例えば水蒸気の拡散性とが差別化され、水蒸気に対するバリア特性と比較して優れた酸素に対するバリア特性が提供される。

40

【0026】

フッ化ビニリデンおよび第二のフッ素化されたオレフィンのモノマーを含む水分バリアコポリマーを得るためには、フッ化ビニリデンの重量パーセンテージは少なくとも0.1%であり50%を超えることは無く、第二のフルオロオレフィンの重量パーセンテージは少なくとも50%であり99.9%を超えることは無い。前記組成物は、これらの組成により、水蒸気の拡散性と、例えば酸素の拡散性とが差別化され、酸素に対するバリア特性と比較して優れた水蒸気に対するバリア特性が提供される。

【0027】

50

フッ化ビニリデン/フルオロオレフィンコポリマーの拡散特性が、コポリマーの組成に依存して、酸素と水分に対して異なることを見出した。それ故に、フッ化ビニリデン/フルオロオレフィンコポリマーは酸素と水分の間に差があるバリア (D i f f e r e n t i a l B a r r i e r) として振舞うことが出来る。フィルムを含む材料を特定のバリア特性を示すように加工しても良い。異なる化学量論組成を有する複数のフィルムを、組み合わせた場合の効果のために互いに接着しても良い。

【 0 0 2 8 】

高い割合でフッ化ビニリデンを有するフッ化ビニリデン/2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンのランダムコポリマーの場合には、該材料は、水分に対しては低いバリア性を有するが、酸素に対しては高いバリア性を有する。モノマーの割合が逆転すると、拡散性の傾向も逆転する。これは、フッ化ビニリデン/フルオロオレフィンコポリマーの化学量論組成を介してガス拡散性が制御可能であることを意味する。

【 0 0 2 9 】

理論によって限定されるものではないが、拡散性の差は、ガスのポリマー組成に対する相互作用の差に関係しているように見える。

図1に示すように、本発明は、コポリマー組成物中のフッ化ビニリデン含量が高いほど酸素拡散に対するバリア性が高いフッ化ビニリデン/フルオロオレフィンコポリマー組成物を提供する。それ故に、フッ化ビニリデンは酸素に関して優れたバリア特性を有し、これらの特性は、フッ化ビニリデン対2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンの比が10 : 1のコポリマー組成物において維持される。

【 0 0 3 0 】

図2に示すように、本発明は、コポリマー組成物中のフッ化ビニリデン含量が高いほど水分拡散に対するバリア性が低いフッ化ビニリデン/フルオロオレフィンコポリマー組成物を提供する。それ故に、フッ化ビニリデン含量が高いフッ化ビニリデン対2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンコポリマーは、驚くべきことに水分に関するバリア特性を実証し、これは酸素拡散に関して示されたバリア特性と比較すると、測定可能な逆の相互作用の差を示す。

【 0 0 3 1 】

フッ素含有ポリマーおよびコポリマーは、米国特許第2, 970, 988号明細書、および米国特許第6, 077, 609号明細書に記載されている。フッ化ビニリデンコポリマーは米国特許第3, 893, 987号明細書に記載され、フルオロオレフィンコポリマーを製造するための方法は米国特許第3, 240, 757号明細書に記載されている。ビニリデンジフルオライド/クロロトリフルオロエチレンコポリマーは、米国特許第5, 292, 816号明細書および米国特許第3, 053, 818号明細書に記載されている。フッ化ビニリデン/3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペンコポリマーおよびフッ化ビニリデン/3, 3, 3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペンコポリマーを製造するための方法は、米国特許第3, 706, 723号明細書に記載されている。

【 0 0 3 2 】

フッ化ビニリデン/フルオロオレフィンコポリマーのフルオロオレフィンモノマーは、特定のバリア特性を有するコポリマーを与える適切な反応性のフルオロオレフィンであれば如何なるものでも構わない。本発明の好ましい実施形態の一つにおいては、第二のフルオロオレフィンモノマーを、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン、および2-クロロペンタフルオロプロペンから選択する。本発明のより好ましい実施形態において、第二のフルオロオレフィンモノマーは、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペンである。本発明の更に別のより好ましい実施形態においては、第二のフルオロオレフィンモノマーは、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペンである。

【 0 0 3 3 】

本発明の別の好ましい実施形態においては、第二のフルオロオレフィンモノマーを、

ヘキサフルオロプロペン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、および 3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチルプロペンから選択する。

【0034】

本発明のフッ化ビニリデン/フルオロオレフィン酸素バリアコポリマーは、50重量% ~ 99.9重量%のフッ化ビニリデンモノマー、および0.1重量% ~ 50重量%の第二のフルオロオレフィンモノマーを含む。本発明の好ましい実施形態において、コポリマー中のフッ化ビニリデンモノマーの重量パーセンテージは70% ~ 95%であり、コポリマー中の第二のフルオロオレフィンモノマーの重量パーセンテージは5% ~ 30%である。本発明の更に好ましい実施形態において、コポリマー中のフッ化ビニリデンモノマーの重量パーセンテージは85% ~ 95%であり、コポリマー中の第二のフルオロオレフィンモノマーの重量パーセンテージは5% ~ 15%である。

10

【0035】

本発明のフッ化ビニリデン/フルオロオレフィン水分バリアコポリマーは、0.1重量% ~ 50重量%のフッ化ビニリデンモノマー、および50重量% ~ 99.9重量%の第二のフルオロオレフィンモノマーを含む。本発明の好ましい実施形態において、コポリマー中のフッ化ビニリデンモノマーの重量パーセンテージは5% ~ 30%であり、コポリマー中の第二のフルオロオレフィンモノマーの重量パーセンテージは70% ~ 95%である。本発明の更に好ましい実施形態において、コポリマー中のフッ化ビニリデンモノマーの重量パーセンテージは5% ~ 15%であり、コポリマー中の第二のフルオロオレフィンモノマーの重量パーセンテージは85% ~ 95%である。

20

【0036】

本発明はまた更に、特定の用途のために設計された目的のコポリマー組成を得るような比で、1, 1, - ジフルオロエチレン、フッ素化されたモノマー、開始剤、および任意成分としてフッ素化されていないモノマーを反応領域において接触させる工程を含む、本発明の制御されたバリア性を有するフッ化ビニリデン/フルオロオレフィンコポリマーを形成するための方法を提供する。

【0037】

好ましくは、前記フルオロオレフィンコポリマーを生産するのに十分な温度、圧力、および時間の長さで該接触を実行する。

本発明はまた更に、前記反応領域が好ましくは水、エチルアセテート、ブチルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2 - ヘプタノン、1 - メトキシ - 2 - プロパノールアセテート、1, 1, 1 - トリクロロエタン、およびこれらの混合物から選択した溶媒を含む、前記方法を提供する。反応領域における好ましい溶媒は、水である。

30

【0038】

本発明の方法の別の側面は、選択されたフリーラジカル開始剤を使用することである。不飽和モノマーのフリーラジカル重合のために用いられる通常の開始剤は、目的とする特質および特性に依存するが、本発明の方法においては一般的に申し分ない。例えば、アゾタイプ開始剤は、分子量の分布において高い多分散性を生じ、一方でペルエステルタイプのペルオキシドは狭い分子量の分布を生ずるので好ましくは大抵の場合において用いられる。

40

【0039】

開始剤の例としては、アゾビスシアノアクリレート、t - ブチルペルオクトエートおよびt - アミルペルオクトエートなどの脂肪族ペルエステル、tert - ブチルペルオキシドなどの脂肪族ペルオキシド、tert - ブチルヒドロペルオキシドなどの脂肪族ヒドロペルオキシド、ペルオキシドナトリウムなどの無機ペルオキシド、ペルサルフェートカリウムなどの無機ペルサルフェート、酸化剤としてのペルサルフェートおよび還元剤としてのメタビスルファイトナトリウムなどのサルファイトを含むレドックス開始剤、t - ブチルペルオキシド - 2 - エチルヘキシルカーボネートなどのペルカーボネート、ペルオキシジカーボネート、ペルハロアセチルペルオキシド、およびこれらの混合物が挙げられる。

50

【0040】

一般的に、ペルエステル開始剤は、モノマーの総重量を基準として20重量%未満の濃度で用いる。通常は、ペルエステル開始剤は12重量%未満の濃度で用い、0.1~1.0重量%の範囲が好ましい。

【0041】

好ましくは、ペルエステル開始剤は、モノマー反応体、即ちこれまで述べたようにモノマーの共沸混合物とともに反応領域に添加する。しかし、重合反応が実質的に終了した後、仕上げの工程として少量のペルオキシドを添加しても良い。そのような仕上げの工程は、少量の未反応のモノマーを取り除く目的があり、目的とする最終的な使用または用途に直接的に使用可能な反応領域の生産物を得る手助けとなる。

10

【0042】

それ故に、少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも80重量%のペルオキシドをモノマーとともに添加し、残量分の開始剤を重合反応の間に添加することが重要である。

重合化プロセスは、第三級アミンまたは第三級メルカプタンタイプ連鎖移動剤の存在下で実施しても良い。連鎖移動剤の使用により、結果として、必要とされる有機溶媒溶解性を有するために適した分子量のコポリマーが得られる。

【0043】

一般的に、連鎖移動剤は、反応領域に添加したモノマーの重量を基準として、5重量%未満の濃度で用いる。

本方法は、連続式、回分式、気相、固定床、溶液、乳化、または懸濁重合法として実行することが出来る。

20

【0044】

反応領域は、溶媒または複数の溶媒の混合物などの希釈剤を更に含むことが出来る。非水性重合法において用いる溶媒は、好ましくは、反応媒体として用いられる非極性、非反応性、非重合性、非プロトン溶媒である。しかし、本発明のモノマーおよびコポリマー生産物の両方を溶解する非干渉性非重合性液体などの他の溶媒を用いても良い。適切な反応溶媒としては、エステル類、ケトン類、エーテル類、芳香族炭化水素類、塩素化された炭化水素類、脂肪族炭化水素類、およびこれらの混合物が挙げられる。溶媒の実例は、エチルアセテート、ブチルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、および1,1,1-トリ-クロロエタンである。これらの混合物もまた使用できる。水性重合反応は、好ましくは、水溶性開始剤、必要とされるpHレベルを維持するための無機リン酸塩または無機炭化水素などの緩衝液、ペルフルオロアルキルカーボネートまたはスルフォネートの塩などの必要とされる乳化剤を用いて実施する。

30

【0045】

実施すると、好ましくは少なくとも10重量%の反応体が生産物に転化する。より好ましくは、最大で少なくとも80重量%までの反応体が生産物に転化し、最も好ましくは、少なくとも90重量%の反応体が生産物に転化する。

【0046】

本発明の方法を高い転化条件で実施するには、特に回分式条件あるいは溶液条件、一般的には乳化条件または懸濁条件の下で操作することが好ましい。しかし、連続式反応、気相反応、または固定床反応についても、本発明は未反応の出発材料を再利用するという特有の利点を提供し、それによって他の既知の先行技術の方法に対してコスト面の利点を提供する。

40

【0047】

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・エー：ポリマー・ケミストリー（J. Polymer Sci. A: Polym. Chem.）（1997）35, 1593-1604、および米国特許第2,970,988号明細書、米国特許第3,893,987号明細書（実施例2を参照のこと）、米国特許第3,240,757号明細書、米国特許第5,292,816号明細書、米国特許第3,053,818号明細書（実施例6を参照のこと）、米国特許第3,812,066号明細書、米国特許第2,599

50

、640号明細書、米国特許第6,342,569号明細書、米国特許第5,200,480号明細書、米国特許第2,919,263号明細書に記載されている方法のような、当技術分野において知られ、記載されている方法と本質的に同じやり方で重合を実行できる。

【0048】

反応領域は、好ましくは均一性およびプロセス制御を支援するための攪拌および熱交換の為の設備を有する。

本方法は、連続式、回分式、気相、固定床、溶液、乳化、または懸濁タイプの重合法として、実行できる。

【0049】

反応領域は、更に溶媒または溶媒の混合物などの希釈剤を含むことが出来る。適切な反応溶媒としては、水、または20で液体であるペルフルオロ(Perfluorinated)およびペルクロロ(Perchlorinated)アルカンを含む非重合性有機溶媒が挙げられる。他の適切な反応溶媒としては、エステル類、ケトン類、エーテル類、芳香族炭化水素類、塩素化された炭化水素類、脂肪族炭化水素類、およびこれらの混合物が挙げられる。溶媒の実例は、1,1,1-トリクロロエタン、エチルアセテート、ブチルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、および2-ヘプタノンである。これらの混合物もまた使用できる。

【0050】

本発明において、水分バリアコポリマーの別の実施形態が存在する。このコポリマーは、望ましい熱特性を示しながら、水分およびガスの透過に対する高い抵抗を提供する。本コポリマーは、約90重量%~約99.9重量%のCTFE(クロロトリフルオロエチレン)モノマーおよび約10重量%~約0.1重量%のフルオロモノマーを有する。フルオロモノマーは、好ましくは、コポリマーの総重量を基準として、2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFH}$ 、シス- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ 、トランス- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、およびこれらの組み合わせから成る群から選択する。CTFEおよび1234yf(2,3,3,3-テトラフルオロ-1-プロペン)のコポリマーが好ましい。コポリマーは、好ましくは約93重量%~約99.9重量%のクロロトリフルオロエチレンおよび約7重量%~約0.1重量%のフルオロモノマーを有する。コポリマーは、好ましくは約96重量%~約99.9重量%のクロロトリフルオロエチレンおよび約4重量%~約0.1重量%のフルオロモノマーを有する。コポリマーは、約0.25 gm-mil/(100平方インチ・日)($9.8 \times 10^{-8} \text{ gm} \cdot \text{m} / (\text{mm}^2 \cdot \text{日})$)以下、好ましくは約0.2 gm-mil/(100平方インチ・日)($7.9 \times 10^{-8} \text{ gm} \cdot \text{m} / (\text{mm}^2 \cdot \text{日})$)以下の水分透過性を示す。透過性は約0.1 gm-mil/(100平方インチ・日)~約0.25 gm-mil/(100平方インチ・日)($4.0 \sim 9.8 \times 10^{-8} \text{ gm} \cdot \text{m} / (\text{mm}^2 \cdot \text{日})$)以下の範囲である。コポリマーは、これまでに説明したような他のフッ素化されたモノマーのコモノマーおよび/またはフッ素化されていないコモノマーを内部に有しても良い。

【0051】

本発明に従った特定のバリア特性を示すバリアコポリマーを用いてフィルムを製造することができる。加えて、個々のフィルムのバリア特性を組み合わせた効果を有する多層フィルムを生産するために、異なった組成を有する複数のこれらコポリマーフィルムを互いに接着しても良い。

【0052】

以下の非限定的な実施例は、本発明の様々な実施形態を例示する。本発明の範囲から逸脱すること無く、当技術分野において知られている多くのものの中から他の変更を選択することは、当業者の能力の範囲内である。

【0053】

従って、これらの実施例は本発明を更に説明するために用いるべきであり、本発明を限

10

20

30

40

50

定するものではない。

【実施例】

【0054】

実施例1：1234yfおよびVDFの乳化共重合

当技術分野において知られている方法によって反応体を添加した、攪拌されたステンレス鋼のオートクレーブにおいて、典型的な重合を実施する。1.0mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （アンモニウムペルサルフェート）0.14g、1.0mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ （メタサルファイトナトリウム）0.3g、緩衝溶液に溶解した FeSO_4 （硫酸第一鉄）0.005g、1.34/0.68gを180mlに溶解した $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 緩衝液、緩衝液により溶解した $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2(\text{NH}_4)$ 界面活性剤2.44gを、30mlのオートクレーブに添加する。18mlの（水/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{FeSO}_4/\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2(\text{NH}_4)$ ）乳液を添加する。

10

【0055】

重合の間、10モル%の1234yfおよび90モル%のVDFの混合物9.5gを添加しながら、溶液の混合物を攪拌し、自己生成的な圧力を10で得る。該圧力を重合の間保持して、一定のモノマー濃度を得る。48時間後に、重合を停止してモノマーをオートクレーブから放出する。重合ラテックスを25% HCl 中で凝固させ、ポリマーを洗浄し、乾燥した。2.3gの白いコポリマーが得られた。

【0056】

20

この実施例のコポリマーを O_2 拡散についてテストした。結果を図1に示す。該コポリマーを水透過についてもテストした。結果を図3に示す。水に対する一般的な通過傾向は O_2 に対する傾向と反対であり、1234yfが水をブロックする手助けとなった。

【0057】

上記のコポリマーと同様の方法で、90モル%の1234yfおよび10モル%のVDFを有する類似したコポリマーを製造した。該類似したコポリマーを O_2 拡散についてテストした。結果を図1に示す。該類似したコポリマーを水透過についてもテストした。結果を図2に示す。

【0058】

実施例2：VDF/CH₂=CF₂/CF₂=CF₂の乳化型三元共重合化

30

当技術分野において知られている方法によって反応体を添加した、攪拌されたステンレス鋼のオートクレーブにおいて、典型的な重合を実施する。40mlの脱酸素/脱イオン水に1.12gの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （アンモニウムペルサルフェート）を溶解した溶液22ml、40mlに2.4gの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ （メタサルファイトナトリウム）を溶解した溶液12.5ml、緩衝溶液に溶解した FeSO_4 （硫酸第一鉄）0.005g、1.34/0.68gを180mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 緩衝液、緩衝液により溶解した $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2(\text{NH}_4)$ 界面活性剤2.44gを、300mlのオートクレーブに添加する。180mlの（水/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{FeSO}_4/\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2(\text{NH}_4)$ ）乳液を添加する。

【0059】

40

重合の間、10.1モル%の1234yfおよび88.1モル%のCTFEおよび1.8モル%のVDFの混合物62.4gを添加しながら、溶液の混合物を攪拌し、自己生成的な圧力を10で得る。該圧力を重合の間保持して、一定のモノマー濃度を得る。6時間後に、重合を停止してモノマーをオートクレーブから放出する。重合ラテックスを25% HCl 中で凝固させ、ポリマーを洗浄し、乾燥した。26gの白いコポリマーが得られた。

【0060】

実施例3：クロロトリフルオロエチレン/1234yfコポリマー、および他のクロロトリフルオロエチレンポリマーとの水分透過比較

CTFE/1234yfコポリマーの乳化重合

50

脱イオン水を窒素でパージし、300 mlの反応器を真空に引いた。10 mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （アンモニウムペルサルフェート）0.3 g、40 mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ （メタサルファイトナトリウム）4.5 g、緩衝溶液に溶解した FeSO_4 （硫酸第一鉄）0.005 g、180 mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 緩衝液それぞれ1.34/0.68 g、緩衝液とともに溶解した $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2(\text{NH}_4)$ 界面活性剤2.44 gを、使用する直前に、固体を個別に量り分け、別々にそれぞれの固体を溶解することによって重合開始剤溶液を製造した。反応混合物の温度を約10℃に保持する。180 mlの（水/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{FeSO}_4/\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2(\text{NH}_4)$ ）乳液を添加し、シリンジを用いてオートクレーブ内に注ぎ込む。最初の充填のために、シリンジを用いて、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液をオートクレーブに添加し（今後の充填のためには定量ポンプを用いる）、混合物を攪拌する。それぞれ95対5のモルパーセント比、すなわち52.25 gと2.75 gのCTFE/1234yfでISCOシリンジポンプを満たす。最初に圧力が約70 psig（ $4.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）の系にCTFE/1234yf溶液を急速に添加し、全てのCTFE/1234yfを添加するまで、100 ml/minの一定フローを持続する。反応を持続させ、必要に応じて調整を行う。系の圧力を監視することによって、反応を望ましい完了レベルに進める。

10

【0061】

CTFE-1234yfコポリマーの懸濁重合

20

3重量%の1234yf（2,3,3,3-テトラフルオロプロペン）および97重量%のCTFE（クロロテトラフルオロエチレン）を有するコポリマーを以下のように製造した。脱イオン水を窒素でパージし、系を真空に引いた。40 mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ （アンモニウムペルサルフェート）2.5 g、40 mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ （メタサルファイトナトリウム）4.5 g、緩衝溶液に溶解した CuCl_2 （塩化第二銅）0.01 g、それぞれ3/1.5 gを400 mlの脱酸素/脱イオン水に溶解した $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 緩衝液を、使用する直前に、固体を個別に量り分け、別々にそれぞれの固体を水中に完全に溶解することによって重合開始剤溶液を製造した。200 mlの水/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{CuCl}_2$ 溶液を添加し、定量ポンプまたはシリンジを用いて500 mlのオートクレーブ内に注ぎ込む。定量ポンプを用いて、15 mlの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液をオートクレーブに添加し、混合物を攪拌する。反応混合物の温度を20~21℃に保持する。定量ポンプを用いて、15 mlの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液をオートクレーブに添加し、モノマーを添加している間、ゆっくりと混合物を攪拌する。-35℃で、95対5のモルパーセント比のCTFE/1234yfでISCOシリンジポンプを満たす。典型的には、系に使用されている水の重量を基準として約15%のモノマーを添加する。最初に圧力が100 psig（ $6.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）の系にCTFE/1234yf溶液を急速に添加し、全てのCTFE/1234yfを添加するまで、100 ml/minの一定フローを持続する。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶液を0.01 ml/minでゆっくりと量り入れることによって、回分式反応で重合を開始する。反応を持続させ、必要に応じて調整を行う。系の圧力を監視することによって反応を望ましい完了レベルに進める。約8時間で、約80%の固体ポリマーが形成される。

30

40

【0062】

1450、1421、1380、1346、および1070 cm^{-1} にいくつかの弱い赤外スペクトルピークが存在し、これはポリマー中にTFPが取り込まれていることを示唆する。1346および1070 cm^{-1} の二つのピークが定量のために有用であるように思われる。ポリマー中の水素量が低レベルであるために、水素を用いた元素分析は使用の限界にある。しかし、炭素およびフッ素の元素分析は条件を満たす。

【0063】

フィルムゲージおよび加熱カーブプレス（Carver Press）を用いること

50

によって、CTFE/1234yf コポリマーを 1.00 mil ($2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$) 厚のフィルムに形成した。

【0064】

CTFE/1234yf コポリマーを、CTFE ホモポリマーおよび二種類のCTFE/ビニリデンジフルオライド(VF) コポリマー(3重量%および5重量%フッ化ビニリデン)と比較して水分透過に対してテストした。CTFE/1234yf コポリマーに対して行ったものと実質的に同一の方法で、CTFE ホモポリマーおよび二種類のCTFE/ビニリデンジフルオライド(VF) コポリマーのフィルムを製造した。フィルムは、典型的には面積が 50 cm^2 で、厚みが 1.00 mil ($2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$) であった。MOCON 水蒸気透過装置を測定に用いた。

10

【0065】

結果から、CTFE/1234yf コポリマーのフィルムがCTFE/VF コポリマーのフィルムよりも優れた水分バリア性能、すなわち低い水分透過性を示すことが分かる。少量の1234yf は、ホモポリマーと比較して望ましい熱特性に変更し、その熱特性を提供すると同時に、高いバリア保護を維持する。以下の表に結果を説明する。

【0066】

【表 1】

透過性の比較および熱特性

水透過		加熱		冷却			再加熱	
gm-mil [100平方インチ・H]		T _m (°C)	H _f (J/g)	T _g (°C)	T _{c.c} (°C)	H _c (J/g)	T _g (°C)	H _f (J/g)
Aclar Ultrex 2000 ホモポリマー	0.0154	211.34	-13.98		182.06	16.99		214.53 -17.15
Sclar VK 22A 2.5% VF2	0.03	205.91	-11.55		172.07	12.4	51.4 ¹	208.04 -12.91
Sclar VX A 5.0% VF2	0.033	165.18	-6.78	46	126.88	6.62	52	174 -8.22
NEW CTFE/1234yf 3.0% 1234yf	0.019	190	-4.76	43.7	140.23	4.89	48.8	191.87 -4.53

ACLAR®はポリクロロトリフルオロエチレンに関するハネウェル・インターナショナル (Honeywell International

a 1) のブランドである。ACLAR Ultrexは純粋なホモポリマーフィルムである。ACLAR VK22Aはフッ化ビニリデンと

の2.5重量%コポリマーである。

好ましい実施形態を特定の参照して本発明を説明してきた。本発明の精神および範囲から逸脱すること無く、当業者によってこれらの変更形態および修飾形態が考案可能なことは理解すべきである。従って、本発明は、添付の特許請求の範囲に含まれる全てのそのような変更形態、修飾形態および変化形態を包含する。

[本発明の態様]

1. 約 50 重量% ~ 約 99.9 重量% のフッ化ビニリデン ; および
約 0.1 重量% ~ 約 50 重量% のフッ素化されたモノマー ;
を含み、実質的に酸素を透過しない、酸素バリアコポリマー。
2. コポリマーの約 70 重量% ~ 約 95 重量% がフッ化ビニリデンであり、コポリマーの約 5 重量% ~ 約 30 重量% がフッ素化されたモノマーである、1 に記載の酸素バリアコポリマー。 10
3. コポリマーの約 85 重量% ~ 約 95 重量% がフッ化ビニリデンであり、コポリマーの約 5 重量% ~ 約 15 重量% がフッ素化されたモノマーである、1 に記載の酸素バリアコポリマー。
4. フッ素化されたモノマーが、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、2 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチルプロペン、およびこれらの混合物から成る群から選択される、1 に記載の酸素バリアコポリマー。
5. フッ素化されていないモノマーを更に含む、1 に記載の酸素バリアコポリマー。 20
6. フッ素化されていないモノマーが、2 ~ 8 個の炭素原子を有するアルケン、4 ~ 24 個の炭素原子を有するアクリレートエステルまたはメタクリレートエステル、ヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4 ~ 24 個の炭素原子を有し、任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルエーテル、スチレン、 α - メチルスチレン、パラメチルスチレン、アリルアルコール、メタリルアルコール、ビニルアセテート、5 ~ 24 個の炭素原子を有し、カルボキシレートが任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルカルボキシレート、メチルエチルケトン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される、5 に記載の酸素バリアコポリマー。 30
7. フッ化ビニリデン ;
フッ素化されたモノマー ;
開始剤 ; および任意成分として
フッ素化されていないモノマー ;
を反応領域において接触させる工程を含み、前記接触が約 50 重量% ~ 約 99.9 重量% のフッ化ビニリデンおよび約 0.1 重量% ~ 約 50 重量% のフッ素化されたモノマーを含む組成を有する酸素バリアコポリマーを生産するのに十分な温度、圧力および時間の長さで実行される、1 に記載の酸素バリアコポリマーを製造するための方法。 40
8. 反応領域が、水、エチルアセテート、ブチルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2 - ヘプタノン、1 - メトキシ - 2 - プロパノールアセテート、1, 1, 1 - トリクロロエタン、およびこれらの混合物から成る群から選択される溶媒を更に含む、7 に記載の方法。
9. フッ素化されたモノマーが、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、2 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチルプロペン、およびこれらの混合物から成る群から選択される、7 に記載の方法。
10. フッ素化されていないモノマーを更に含む、7 に記載の方法。 50

11. フッ素化されていないモノマーが、2～8個の炭素原子を有するアルケン、4～24個の炭素原子を有するアクリレートエステルまたはメタクリレートエステル、ヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4～24個の炭素原子を有し、任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、アリルアルコール、メタリルアルコール、ビニルアセテート、5～24個の炭素原子を有し、カルボキシレートが任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルカルボキシレート、メチルエチルケトン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される、10に記載の方法。

10

12. 約0.1重量%～約50重量%のフッ化ビニリデン；および
約50重量%～約99.9重量%のフッ素化されたモノマー；
を含み、実質的に水分を透過しない、水分バリアコポリマー。

13. コポリマーの約5重量%～約30重量%がフッ化ビニリデンであり、コポリマーの約70重量%～約95重量%がフッ素化されたモノマーである、12に記載の水分バリアコポリマー。

14. コポリマーの約5重量%～約15重量%がフッ化ビニリデンであり、コポリマーの約85重量%～約95重量%がフッ素化されたモノマーである、12に記載の水分バリアコポリマー。

20

15. フッ素化されたモノマーが、2,3,3,3-テトラフルオロプロペン、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロペン、2-クロロ-ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルプロペン、およびこれらの混合物から成る群から選択される、12に記載の水分バリアコポリマー。

16. フッ素化されていないモノマーを更に含む、12に記載の水分バリアコポリマー。

17. フッ素化されていないモノマーが、2～8個の炭素原子を有するアルケン、4～24個の炭素原子を有するアクリレートエステルまたはメタクリレートエステル、ヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4～24個の炭素原子を有し、任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、アリルアルコール、メタリルアルコール、ビニルアセテート、5～24個の炭素原子を有し、カルボキシレートが任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルカルボキシレート、メチルエチルケトン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される、16に記載の水分バリアコポリマー。

30

40

18. フッ化ビニリデン；
フッ素化されたモノマー；
開始剤；および任意成分として
フッ素化されていないモノマー；
を反応領域において接触させる工程を含み、前記接触が、約0.1重量%～約50重量%のフッ化ビニリデンおよび約50重量%～約99.9重量%のフッ素化されたモノマーを含む組成を有する水分バリアコポリマーを生産するのに十分な温度、圧力および時間の長さで実行される、12に記載の水分バリアコポリマーを製造するための方法。

19. 反応領域が、水、エチルアセテート、ブチルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、1-メトキシ-2-プロパノールアセテート、1

50

、1, 1 - トリクロロエタン、およびこれらの混合物から成る群から選択される溶媒を更に含む、18に記載の方法。

20. フッ素化されたコモノマーが、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペン、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、2 - クロロ - ペンタフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、3, 3, 3 - トリフルオロ - 2 - トリフルオロメチルプロペン、およびこれらの混合物から成る群から選択される、18に記載の方法。

21. フッ素化されていないコモノマーを更に含む、18に記載の方法。

22. フッ素化されていないコモノマーが、2 ~ 8 個の炭素原子を有するアルケン、4 ~ 24 個の炭素原子を有するアクリレートエステルまたはメタクリレートエステル、ヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートまたはヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4 ~ 24 個の炭素原子を有し、任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルエーテル、スチレン、 α - メチルスチレン、パラメチルスチレン、アリルアルコール、メタリルアルコール、ビニルアセテート、5 ~ 24 個の炭素原子を有し、カルボキシレートが任意成分として少なくとも一つのヒドロキシ基によって置換されたビニルカルボキシレート、メチルエチルケトン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される、18に記載の方法。

23. コポリマーの総重量を基準として、約90重量% ~ 約99.9重量%のクロロトリフルオロエチレン；および

$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、シス - $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、トランス - $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される約10重量% ~ 約0.1重量%のフルオロモノマー；

を含む、水分バリアコポリマー。

24. クロロトリフルオロエチレンが約93重量% ~ 約99.9重量%であり、フルオロモノマーが約7重量% ~ 約0.1重量%である、23に記載のコポリマー。

25. クロロトリフルオロエチレンが約96重量% ~ 約99.9重量%であり、フルオロモノマーが約4重量% ~ 約0.1重量%である、23に記載のコポリマー。

26. 水分透過性が約0.25 gm - mil / (100平方インチ・日) (9.8 x 10 - 8 gm・m / (mm²・日)) 以下である、23に記載のコポリマー。

27. 水分透過性が約0.2 gm - mil / (100平方インチ・日) (7.9 x 10 - 8 gm・m / (mm²・日)) 以下である、23に記載のコポリマー。

28. 水分透過性が約0.1 ~ 約0.25 gm - mil / (100平方インチ・日) (4.0 ~ 9.8 x 10 - 8 gm・m / (mm²・日)) 以下である、23に記載のコポリマー。

29. フルオロモノマーが $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ である、23に記載のコポリマー。

30. 異なるフッ素化されたコモノマーおよび/またはフッ素化されていないコモノマーを更に含む、23に記載のコポリマー。

31. コポリマーがフィルムの形態である、23に記載のコポリマー。

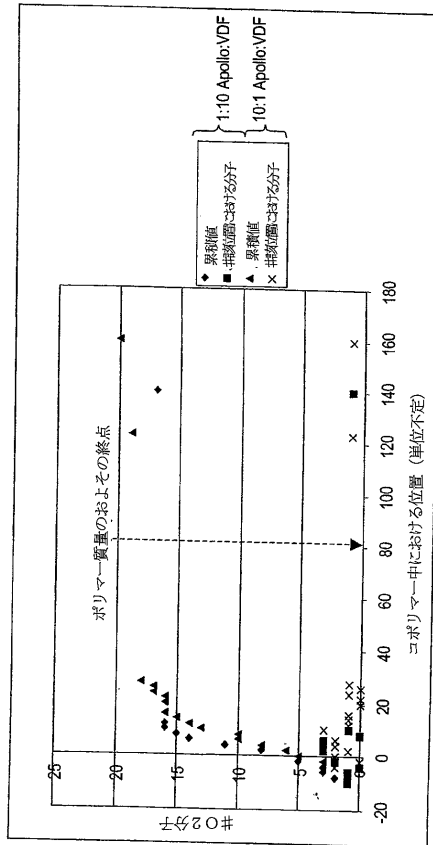
32. コポリマーの総重量を基準として、

約90重量% ~ 約99.9重量%のクロロトリフルオロエチレン；および

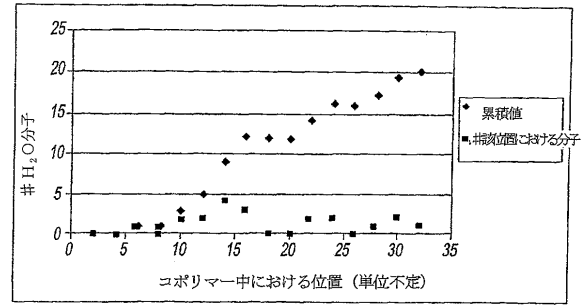
約10重量% ~ 約0.1重量%のフルオロモノマー；

を含み、実質的に水分を透過しない、水分バリアコポリマー。

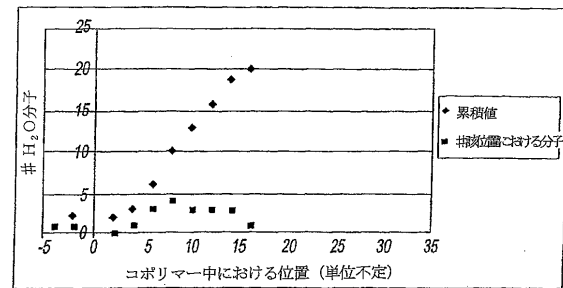
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100123548
弁理士 平山 晃二
- (72)発明者 サミュエルズ, ジョージ・ジェイ
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 4 2 2 1, ウィリアムズヴィル, フォレストグレン・サークル
1 0 6
- (72)発明者 シェーファー, ジョージ・ジェイ
アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 1 1, ニューアーク, ジュリアン・レイン 4 6
- (72)発明者 リ, タオ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 0 5 4, パーシッパニー, ノール・ロード 6 9
- (72)発明者 スレルフォール, クリントン・エイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 8 8 5, ホワートン, ラングドン・アベニュー 4 2
- (72)発明者 イワモト, ナンシー
アメリカ合衆国カリフォルニア州 9 2 0 6 5, ラモーナ, ラモーナ・ストリート 1 2 4 4
- (72)発明者 ライナル, エリック・ジェイ
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 6 0, モーリスタウン, ノルマンディ・パークウェイ
2 9

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開昭 6 3 - 2 1 1 2 4 5 (J P , A)
特開昭 6 4 - 0 6 9 6 1 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 0 6 5 8 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 4 0 0 4 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 3 2 3 0 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
IPC C08C 19/00-19/44
C08F 6/00-246/00