

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3980649号
(P3980649)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月6日(2007.7.6)

(51) Int. Cl.	F I
CO8F 214/26 (2006.01)	CO8F 214/26
CO8F 216/14 (2006.01)	CO8F 216/14
CO9D 127/18 (2006.01)	CO9D 127/18
CO8F 2/00 (2006.01)	CO8F 2/00 A

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-513847	(73) 特許権者	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成9年9月11日(1997.9.11)		アメリカ合衆国 19898 デラウェア州 ウィルミントン マーケット ストリート 1007
(65) 公表番号	特表2001-500906(P2001-500906A)	(74) 代理人	弁理士 谷 義一
(43) 公表日	平成13年1月23日(2001.1.23)		
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/016066	(74) 代理人	弁理士 阿部 和夫
(87) 国際公開番号	W01998/011146	(72) 発明者	ブラザーズ, ポール, ダグラス,
(87) 国際公開日	平成10年3月19日(1998.3.19)		アメリカ合衆国 19317 ペンシルベニア州 チャズ フォード ミルブロックドライブ 112
審査請求日	平成15年11月19日(2003.11.19)		
(31) 優先権主張番号	60/026,397		
(32) 優先日	平成8年9月13日(1996.9.13)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	08/929,213		
(32) 優先日	平成9年9月9日(1997.9.9)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロ（エチルビニルエーテル）を含有する非晶質フルオロポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）と、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）または官能性のフッ素化されたモノマーのいずれかである追加のフッ素化されたモノマーの少なくとも1つとの共重合したユニットを含む非晶質フルオロポリマーであって、重合したままの前記非晶質フルオロポリマーに関する示差走査熱分析において検出されるいずれの吸熱において計算される融解熱も3 J/g以下であることを特徴とする非晶質フルオロポリマー。

【請求項2】

前記パーフルオロ（エチルビニルエーテル）およびパーフルオロ（メチルビニルエーテル）の重量の相対量が、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）およびパーフルオロ（メチルビニルエーテル）の総合重量を基準として、それぞれ100：0から15：85の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の非晶質フルオロポリマー。

【請求項3】

前記追加のフッ素化されたモノマーが、 $CF_2=CF-OCF_2CF_2-SO_2F$ ； $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]O(CF_2)_2-Y$ （式中、Yは $-SO_2F$ または $-CN$ である）；および $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]O(CF_2)_2-CH_2-Z$ （式中、Zは $-OH$ 、 $-OCN$ 、 $-O(CO)NH_2$ または $-OP(O)(OH)_2$ である）からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の非晶質フルオロポリマー。

【請求項4】

テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（エチルビニルエーテル）の共重合したユニットを有する非晶質２元重合体であって、その中のパーフルオロ（エチルビニルエーテル）の量が少なくとも２０重量％である非晶質２元重合体であって、重合したままの前記非晶質２元重合体に関する示差走査熱分析において検出されるいずれの吸熱において計算される融解熱も３Ｊ／ｇ以下であることを特徴とする非晶質２元重合体。

【請求項５】

テトラフルオロエチレンと、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）と、任意選択的な少なくとも１つの追加のモノマーとの共重合したユニットを含む非晶質フルオロポリマーであって、前記追加のモノマーが存在するときには前記パーフルオロ（エチルビニルエーテル）の量に対して少量で存在し、前記追加のモノマーがパーフルオロ（メチルビニルエーテル）であるときには、そのパーフルオロ（メチルビニルエーテル）の量は存在するパーフルオロ（エチルビニルエーテル）の量を超えることができ、その場合にはパーフルオロ（エチルビニルエーテル）の量がパーフルオロ（エチルビニルエーテル）とパーフルオロ（メチルビニルエーテル）の総合重量の少なくとも１５重量％であり、重合したままの前記非晶質フルオロポリマーに関する示差走査熱分析において検出されるいずれの吸熱において計算される融解熱も３Ｊ／ｇ以下であることを特徴とする非晶質フルオロポリマー。

10

【請求項６】

前記追加のモノマーが、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、または、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OCF}_2\text{CF}_2 - \text{SO}_2\text{F}$ ； $\text{CF}_2 = \text{CF} [\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)] \text{O}(\text{CF}_2)_2 - \text{Y}$ （式中、 Y は $-\text{SO}_2\text{F}$ または $-\text{CN}$ である）；および $\text{CF}_2 = \text{CF} [\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)] \text{O}(\text{CF}_2)_2 - \text{CH}_2 - \text{Z}$ （式中、 Z は $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{O}(\text{CO})\text{NH}_2$ または $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ である）からなる群から選択される官能性のフッ素化されたモノマーのいずれかであることを特徴とする請求項５に記載の非晶質フルオロポリマー。

20

【請求項７】

請求項５記載の非晶質フルオロポリマーを含むことを特徴とする水性分散液。

【請求項８】

請求項５に記載の非晶質フルオロポリマーをフッ素化された溶媒中に溶解したことを特徴とする溶液。

【請求項９】

被膜で被覆された支持体からなる製品であって、前記被膜が請求項５に記載の非晶質フルオロポリマーを含むことを特徴とする製品。

30

【請求項１０】

前記支持体が織布または不織布であることを特徴とする請求項９に記載の被覆された製品。

【請求項１１】

前記支持体が金属を含むことを特徴とする請求項９に記載の被覆された製品。

【発明の詳細な説明】

関連する出願

本出願は、１９９６年９月１３日に提出した仮特許出願番号第６０／０２６，３９７号の優先権の利益を主張する。

40

発明の属する技術分野

本発明は、非晶質フルオロポリマーの分野に関する。

発明の背景

以前に開示されたテトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（エチルビニルエーテル）の共重合体は、結晶性共重合体であった。たとえば、米国特許第３，６３５，９２６号および第５，４６１，１２９号を参照せよ。

発明の要旨

本発明は、テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（エチルビニルエーテル）の共重合したユニットを含む、非晶質フルオロポリマーを提供する。

本発明の一つの実施の形態において、非晶質のフルオロポリマーは１つ以上の追加のフッ

50

素化されたモノマーのユニットを含む。好ましい追加のモノマーは、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）を含む。フルオロポリマー中にパーフルオロ（メチルビニルエーテル）が存在するときには、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）は、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）およびパーフルオロ（メチルビニルエーテル）の総合重量の少なくとも15%である。

さらなる実施の形態において、本発明は、官能性のフッ素化されたモノマーのユニットを含有する非晶質フルオロポリマーを提供する。

本発明は、被膜が本発明の非晶質共重合体を含む被覆された製品をも提供する。

発明の詳細な説明

本発明のフルオロポリマーは、少なくともテトラフルオロエチレン（TFE）およびパーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）を含有し、および追加のフッ素化されたモノマーを含有することができる共重合体である。そのポリマー中に組み込まれたPEVEおよび別のモノマーの量は、一緒になって、そのフルオロポリマーを非晶質にするようなものである。これは、重合したままの樹脂の示差走査熱分析（DSC）において検出されるいずれの吸熱から計算される融解熱も、約3 J/g以下、好ましくは約1 J/g以下であることを意味する。一般的には、たとえ最初の加熱において弱い吸熱が検出されとしても、2回目のDSC加熱において吸熱が見られない。

TFE/PEVE 2元重合体に関して、そのポリマーを非晶質にするために有効な組み込まれるPEVEのしきい値（最小）量は、ポリマーの全重量を基準として約20重量%よりも多い。一般的には、非晶質のTFE/PEVE 2元重合体中に少なくとも30重量%のPEVEが存在する。もちろん、より大量のPEVEは、同様に非晶質ポリマーを与える。

本発明の非晶質フルオロポリマーは、TFEおよびPEVE以外の1つ以上のフッ素化されたモノマーから誘導されたユニットを含有することができる。そのような別のモノマーは、非官能性であってもよく、あるいは官能性であってもよい。非官能性モノマーは、一般に不活性なポリマー中に組み込まれたユニットを与え、一方、官能性モノマーは、表面特性を変更すること、接着結合を促進すること、架橋部として役立つことなどができる官能性ユニットを含有するペンダント側基をそのフルオロポリマーに導入するモノマーである。通常は、そのような官能性ユニットは、ペンダント側基の末端にあるが、必ずしもそうではない。そのような官能基の例は、エステル、アルコール、酸（炭素、硫黄、およびリンを基盤とする酸を含む）およびそれらの塩およびハロゲン化物を含む。その他の官能基は、シアナート、カルバメート、ニトリル、およびその他同様のものを含む。

本発明の非晶質フルオロポリマー中で用いることができる非官能性フッ素化モノマーは、2~8炭素有する（TFE以外の）フルオロオレフィンおよびアルキル基が1または3~5炭素原子を含有するフッ素化されたアルキルビニルエーテルを含む。水素を含有するモノマー、たとえばパーフルオロブチルエチレンを用いることもできるが、そのような非官能性モノマーは、好ましくはパーハロゲン化される。好ましいフルオロオレフィンは、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）およびクロロトリフルオロエチレン（CTFE）を含む。HFPが存在するときには、TFE/PEVE共重合体のガラス転移温度は、好ましくは20℃未満である。好ましいビニルエーテルは、PEVE以外のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）を含み、特にパーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）およびパーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）を含み、最も際立ってはPMVEを含む。

本発明の非晶質フルオロポリマーにおいて、種々の官能性のフッ素化されたモノマーを用いることができる。そのようなモノマーは、 R_f が2~20炭素原子を有する直鎖または分枝したパーフルオロアルコキシであり、およびXが CH_2 基を含有してもよい官能基である一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}-R_f-X$ を有するもののようなフルオロビニルエーテルを含むが、これに限定されるものではない。そのようなフルオロビニルエーテルの例は、米国特許第4,982,009号に開示されたヒドロキシ化合物；米国特許第5,310,838号に開示されたアルコールのエステル類；および米国特許第4,138,426号に開示されたカルボキ

10

20

30

40

50

シル類およびカルボン酸エステル類を含む。好ましいそのようなフルオロビニルエーテルは、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$; $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_0(\text{CF}_2)_2-\text{Y}$ (ここで $-\text{Y}$ は $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{CN}$ 、または $-\text{COOH}$ である) ; および $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_0(\text{CF}_2)_2-\text{CH}_2-\text{Z}$ (ここで $-\text{Z}$ は $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ 、または $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ である) を含む。

X が $-\text{OCN}$ (シアナート)、 $-\text{O}-(\text{CO})-\text{NH}_2$ (カルバメート)、または $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ (ホスホノ) である式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ を有する化合物は、以下のように合成することができる。一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (I) (ここで、 n は 1 ~ 3 である) を有する化合物を、非求核性塩基の存在下でプロモシアナン (CNBr) またはクロロシアン (CNCl) と反応させることにより、1 工程の方法により高収率で、そのシアナートを調製することができる。シアナートのカルバメートへの変換を完了するのに十分な時間にわたって高温において酸とシアナートを接触させることにより、そのカルバメートは、そのシアナートから調製することができる。ニートまたは非プロトン性溶媒中で、化合物 (I) を $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$ または $\text{P}(\text{O})\text{Br}_3$ と反応させて塩化物または臭化物 (たとえば、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f-(\text{CH}_2)_n-\text{OP}(\text{O})(\text{Cl})_2$) を与え、続いて加水分解を行い酸 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$ を与える方法により、リンを含有する化合物を調製することができる。

もしあるならば、本発明の非晶質フルオロポリマー中に用いられる別のフッ素化されたモノマーの量は、別のモノマーおよび達成されるべき結果に依存して変化することができる。別のフッ素化されたモノマーが非官能性であるときには、所望の非官能性モノマーおよび結果に依存して、その共重合体中の濃度は PEVE 濃度未満あるいはより大きくてもよい。一般に、非官能性の別のモノマーは、共重合体中の PEVE の量に比較してより少ない量である。たとえば、 HFP の量または PMVE の量は、共重合体全体を基準として、一般的には 10 重量% 未満であり、通常 5 重量% 未満である。特に、もし非官能性の別のモノマーが PMVE であるならば、それは PEVE に比較してより少ない量で存在することもできるし、または PMVE の量が、 PEVE の量に匹敵するかあるいは越えることさえもできる。しかし、 PEVE の量は、 PEVE と PMVE との総合重量の少なくとも 15 % であり、好ましくは少なくとも 20 % であり、および最も好ましくは少なくとも 25 % である。したがって、本発明の非晶質フルオロポリマーにおける $\text{PEVE} : \text{PMVE}$ の重量比は、100 : 0 から 15 : 85 の範囲内であり、好ましくは 100 : 0 から 20 : 80 であり、最も好ましくは 100 : 0 から 25 : 75 である。たとえば 95 重量% にすることができる組み込まれた PEVE または PEVE プラス PMVE の非常に大きな比率を、非晶質ポリマーが有するとはいえ、そのポリマー中に存在する TFE の量は、一般的にはポリマーの総重量を基準として少なくとも 20 重量% であり、より一般的には少なくとも 40 重量% である。

別のフッ素化されたモノマーが官能性であるときには、共重合体中のその濃度は、所望の官能性モノマーおよび結果に依存して、一般的に PEVE 濃度未満である。通常は、官能性の別のモノマーは、全共重合体を基準として 5 重量% 未満であり、しばしば 3 重量% 未満である。

本発明の TFE / PEVE 共重合体は、必要に応じて溶媒が存在する状態の、しかし好ましくは非水溶媒が存在しない水性分散重合により作成することができる。一般的に均一な組成を有する共重合体を与える別の方法を用いることもできる。

水性分散重合に関して、広い範囲の温度を用いることができる。伝熱の問題および熱的に活性化される開始剤の使用のために、約 50 ~ 110 の範囲の温度のような、より高い温度が有利である。以下の実施例において用いられる水性の半回分法による本発明の共重合体を作成することに関して、70 ~ 90 の範囲の温度が好ましい。乳化重合において用いられる界面活性剤は、103 ~ 108 より高い温度においてそれほど有効でないように見え、および分散安定性を失う傾向がある。

TFE 共重合体の分散重合における使用に一般に適当な界面活性剤を用いることができる。たとえば、そのような界面活性剤は、パーフルオロオクタン酸アンモニウム (C-8)、パーフルオロノナン酸アンモニウム (C-9)、および米国特許第 4,380,618 号に記載されたパーフルオロアルキルエタンスルホン酸およびその塩類を含む。そのよう

10

20

30

40

50

な開始剤を水性のプロセスにおいて用いて、本発明のTFE/PEVE共重合体を作成することができる。APSおよび/またはKPSが好ましい。

TFE共重合体の乳化重合において一般的に用いられる開始剤は、過硫酸アンモニウム (APS)、過硫酸カリウム (KPS) またはジコハク酸ペルオキシド (disuccinic acid peroxide) のような水溶性のフリーラジカルの開始剤、あるいは過マンガン酸カリウムを基盤とするもののようなレドックス系である。そのような開始剤を水性プロセス中で用いて、本発明のTFE/PEVE共重合体を作成することができる。APSおよび/またはKPSが好ましい。

本発明のTFE/PEVE共重合体の水性重合において、連鎖移動剤 (CTA) を用いることができる。広い範囲の化合物を、CTAとして用いることができる。たとえば、そのような化合物は、分子状水素、低級アルカン、およびハロゲン原子で置換された低級アルカンのような水素含有化合物を含む。TFE/PEVEの重合に用いられたときのそのような化合物の連鎖移動活性は、比較的に安定な $-CF_2H$ 末端基を有する共重合体を与える。CTAは、そのCTAの本質に依存して、他の比較的安定な末端基を引き起こすもとなることができる。好ましいCTAは、メタン、エタン、および塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、および四塩化炭素のような置換炭化水素を含む。定められた重合条件に関して、所望の分子量を達成するために用いられるCTAの量は、用いた開始剤の量および選択したCTAの連鎖移動効率に依存する。連鎖移動効率は、化合物から化合物へと相当に変化し、および温度によっても変化する。

GreshamおよびVogelpohlにより米国特許第3,635,926号において開示されたように $-COOH$ 末端基の形成は、炭酸アンモニウムまたはアンモニア (水酸化アンモニウム) のような塩基性緩衝剤により重合反応を緩衝することにより相殺して、より安定な末端基を提供することができる。

反応器に水、界面活性剤、(もし用いるならば) CTA、およびモノマーを装填し、選択された温度に加熱し、そして攪拌を開始した後に、開始剤の溶液を規定された速度で添加して重合を開始する。圧力降下が、重合が開始したことの通常の指標である。次に、TFEの添加を開始し、そして重合を調節するために選択された計画により制御される。最初の開始剤溶液と同一または異なっているよい開始剤溶液が、通常は反応を通して添加される。

本発明のTFE/PEVE強重合体の重合の速度を調整するためのいくつかの選択肢がある。最初に少なくとも一部のPEVEモノマーをあらかじめ装填し、および次に所望の全圧までTFEを添加することが、大抵の選択肢に共通である。次に、開始剤の注入および反応の開始の後に追加のTFEを添加して、選択された圧力を維持する。および同様に追加のPEVEを添加してもよい。実際の重合速度を増加または減少させて、かつそのようにして一定の全圧を維持するために必要なように攪拌機速度を変化させながら、TFEを一定の速度で添加してもよい。この選択肢の変形において、一定のTFE供給速度および一定の攪拌機速度において、圧力を変化させて、一定の反応速度を維持してもよい。あるいはまた、一定圧力を維持するのに必要なようにTFEを添加しながら、全圧および攪拌機速度を双方とも一定に保持してもよい。第3の選択肢は、可変攪拌機速度を有し、しかしTFEの添加速度を定常的に増加することを伴う工程において重合を実施することである。反応中にPEVEを添加するときには、それを固定した速度で注入することが便利である。好ましくは、一定の重合段階中、PEVE添加の速度は均一である。しかし、種々のPEVEモノマー添加プログラムを使用できることを、当業者は認識するであろう。したがって、たとえば、PEVEを、TFEとの混合物として添加することもできるし、あるいは不連続なPEVEの添加の系列を用いることもできる。そのような不連続の添加は、等しいまたは変化する量であっても、および等しいまたは変化する間隔であってもよい。その他の不均一のPEVE添加プログラムを用いることもできる。

TFEおよびPEVE以外のフッ素化されたモノマーを用いるときには、その別のモノマーの反応性、共重合体に組み込まれるべき量、および所望の結果に依存して、PEVEについて記載したように、それぞれの別のモノマーを独立に導入することができる。したが

10

20

30

40

50

って、別のモノマーのそれぞれは、P E V E 及び / または T F E との混合物における添加を含めて、あらかじめ装填すること、および / または重合中に添加することができる。本発明の T F E / P E V E 共重合体を作成するための水性プロセスにおいて、いずれの実行可能な圧力も用いることができる。高い圧力は、増加した反応速度において、低い圧力を越える利点を提供する。しかし、T F E の重合は高度に発熱的であり、そのように高い反応速度は熱を増加させ、それは除去するかあるいは温度の上昇として適応しなければならない。用いることができる圧力は、同様に装置設計および T F E の取り扱いにおける安全性の問題によって決定される。一般的には、約 0 . 3 ~ 7 MPa の範囲内の圧力が、T F E 共重合体の分散重合に関して知られており、および 0 . 7 ~ 3 . 5 MPa の範囲内の圧力が一般的である。反応器内を一定圧力に維持することが一般的であるとはいえ、圧力を変化させることもできる。

10

分散重合が完了し、生の（重合したままの）分散液が反応器から取り出された後に、当該技術において知られている伝統的技術（たとえば、米国特許第 5 , 2 6 6 , 6 3 9 号を参照せよ）を用いて、水性重合媒体から T F E / P E V E 共重合体の固定を回収することができる。たとえば、液体からの湿潤固体の分離および次に乾燥することが続く、必要に応じて添加される電解質を用いた激しい攪拌による、あるいは凍結および融解による凝析のような方法を用いることができる。

本発明の非晶質フルオロポリマーは 1 5 ~ 2 0 において通常は固体であり、および目的とする用途に対して適当な任意の分子量（MW）を有することができる。一般的には、重量平均分子量は、少なくとも 2 5 , 0 0 0 であり、好ましくは少なくとも 5 0 , 0 0 0 であり、および 1 , 0 0 0 , 0 0 0 およびさらに高い値のようなより大きな値にまで変動することもできる。

20

本発明の非晶質 T F E / P E V E 共重合体は、多くの方法で用いることができる。非晶質であるならば、その樹脂およびそれらの二次加工製品は透明であり、および実質的に曇りがなく、および光学的透明度が重要である用途において特に役に立つことができる。粉末およびペレットの形態においては、その共重合体樹脂を、押出、成形、加圧成形のような、それによってポリマー樹脂が完成品へと慣用的に二次加工される方法のいずれのものにおいても用いることができ、共重合体の特性を与えることは、意図する目的に適當である。

水性分散重合で作成したときに、本発明の T F E / P E V E 共重合体は分散液の形態で用いることもできる。もし意図された用途に対して適当な安定性および / または湿潤性を有するならば、重合されたままの（生の）分散液は、反応器から取り出されたままで用いることができる。あるいはまた、生の分散液を界面活性剤の添加により調整することもできるし、または当該技術においてよく知られている技術により濃縮しおよび安定化することもできる。分散液形態における使用のために他の材料を T F E / P E V E 共重合体分散液中に配合することもできるし、あるいはドライブレンドまたは充填剤を添加された樹脂へ向かう工程として、そのような配合物を共凝析することもできる。たとえば 2 5 ~ 5 0 0 nm、あるいはよりしばしば 5 0 ~ 2 5 0 nm である、典型的に得られる小さい生の分散液の粒度（R D P S）は、沈降に関する安定性に寄与し、および含浸および小さい厚さを有する干渉性フィルムの形成のような、特定の用途に特に望ましい分散液を作成することができる。分散液の濃度は、ポリマー固体と水性媒体との総合重量を基準として、重合により得られた際の約 1 0 ~ 4 0 重量 % 固体から、濃縮されたときの約 7 0 重量 % 固体までのように、広い範囲にわたって変化することができる。水性分散液としての本発明の非晶質フルオロポリマーは、本発明の別の実施の形態である。

30

40

本発明の非晶質 T F E / P E V E 共重合体は、フッ素化された溶媒中の溶液中にあってもよい。例示的な溶媒は、たとえば、Tuminello および Cavanaugh により米国特許第 5 , 3 2 8 , 9 4 6 号中に、および Morgan 等により米国特許第 5 , 3 9 7 , 8 2 9 号中に開示されている。用いることができる別の溶媒は、パーフルオロ（ジブチルメチル）アミンおよびパーフルオロ（トリアミル）アミンのようなフッ素化されたトリアルキルアミン類を含む。フッ素化された溶媒中の本発明の非晶質のフルオロポリマーの溶液は、本発明の別の形

50

態である。パーフルオロ化された化合物が溶媒として好ましいが、炭素原子に結合している全原子を基準として約 12.5 原子% (at%) までの水素および / または 37.5 at% までの塩素を有するフッ素化された化合物を用いることもできる。一般的には、炭素に結合する全原子の少なくとも 50% がフッ素原子である。本発明の溶液におけるポリマーの濃度は、ポリマーおよび溶媒に依存し、ポリマーおよび溶媒の総合重量を基準として、少なくとも 0.1 重量% であり、および 10 重量% ほどの多さであり、およびより高く 20 重量% および 30 重量% であることが可能である。ポリマー濃度とともに溶液の粘度が増大するので、0.5 ~ 5 重量% のようなより低い濃度が多くの用途に関して好ましい。

本発明の非晶質フルオロポリマーの分散液および溶液は、注入成形、浸漬成形、塗装、および吹付を含む、そのような系で用いられることが知られている技術のいずれかにより用いることができ、被覆、封入および含浸のような、そのためにポリマー分散液および溶液が用いられる結果のいずれをも含む最終結果を達成することを可能にする。通常は、分散液または溶液は、湿潤状態において定位置に堆積され、その堆積物を乾燥し、および乾燥した樹脂を融着すなわち熱的に固められる。

本発明の非晶質フルオロポリマーは、金属、半導体、ガラス、セラミック、耐熱材料、誘電材料、炭素すなわちグラファイト、プラスチックおよびエラストマーを含む天然および合成ポリマーを含む広い範囲の基体材料の上に被膜を作成するのに用いることができる。その基体は、フィルムまたは紙、箔、シート、スラブ、クーポン、ウェーハ、線材、繊維、フィラメント、円柱、球体、および他の幾何学形状も、事実上制限のない多数の変則の形状も含む広い範囲の物理的形態であることができる。被膜は、浸漬、吹付および塗装を含む当該技術において知られている方法により付着することができる。適当な寸法の平面支持体に関しては、スピンコートを用いることができる。ポリテトラフルオロエチレンのようなフルオロポリマーから作成されたものを含む多孔性基板も、被覆または含浸することができる。たとえば、これらはスクリーン、発泡体、微孔性膜、および織布および不織布を含む。

実施例 1

T F E / P M V E / P E V E 共重合体

攪拌機を取り付けた水平の 1 ガロン (3.8 L) のオートクレーブ内で、排気および窒素を用いるパージにより、2200 mL の脱イオン水を脱気した。大気圧における反応器に、5 g の C-9 を添加した。攪拌機を 100 rpm において作動させ、温度を 90 に上昇させ、そして、27.2 重量% の T F E、51 重量% のパーフルオロ (メチルビニルエーテル) (P M V E)、および 21.8 重量% の P E V E の混合物の添加により、圧力を 400 p s i g (2.86 M P a) に増大させた。30 mL の 1.5 g / L の A P S 水溶液の初期装填材料を添加した。10 p s i (0.07 M P a) の圧力降下により決定される開始時に、同一の開始剤溶液を 2 mL / m i n の速度で供給し、および重量で T F E / P M V E / P E V E = 62 / 23 / 15 の組成を有するモノマー混合物を供給して、圧力を 400 p s i g に維持した。開始後約 600 g のモノマーを添加した後に、全ての供給を停止した。圧力が 250 p s i g (1.83 M P a) に降下したときに、その反応器をガス抜きし、そして生成物の分散液を収集した。分散液の固体含有率は、22.3 重量% であった。約 40 mL の 70% 硝酸溶液とともに分散液を激しく攪拌することにより、そのポリマーを単離し、そして濾過布を用いて濾過した。湿潤した樹脂を、激しく攪拌しながら、脱イオン水で 3 回水洗し、そして真空下 80 において乾燥した。¹⁹F N M R により測定した際に、生成物樹脂の組成は、重量で T F E / P M V E / P E V E = 56.3 / 29.9 / 13.8 であった。結晶の融点は、D S C により検出されなかった。145 の Zorbax (登録商標) シリカカラム、溶媒として C₁₄F₂₄、0.2 mL / m i n の流速、および気化式光散乱検出器 (evaporative light scattering detector) を用いる、オンラインの粘度測定法による万能校正 (universal calibration) を有する分子サイズ排除クロマトグラフィー (S E C) により測定された重量平均分子量は、279,000 であった。

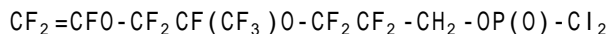
10

20

30

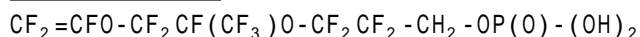
40

50

モノマー調製 1

9, 9 - ジヒドロ - 9 - ヒドロキシ - パーフルオロ (3, 6 - ジオキサ - 5 - メチル - 1 - ノネン) (EVE - OH, 米国特許第 5, 059, 720 号) (257 g、0.652 モル) と、塩化ホスホリル (500 g、3.257 モル) と、無水塩化カルシウム (3.6 g、0.0324 モル) とを、あらかじめ乾燥したフラスコに装填した。この反応混合物を、6 ~ 8 時間にわたり、すなわち EVE - OH 出発材料が使い果たされるまで、110 に加熱した。過剰の塩化ホスホリルを、常圧下の蒸留により回収した。次に、残余の液体を減圧下で蒸留して、5 mmHg において 85 ~ 90 (あるいは 2 mmHg において 67 ~ 72) の沸点を有する透明で無色の液体として、1, 1 - ジヒドロ - パーフルオロ (4, 7 - ジオキサ - 5 - メチル - 8 - ノネニル) ジクロロホスファート (EVE - P - 塩化物、上記の式) 生成物を与えた。収量: 200 g (60%)

10

モノマー調製 2

700 g (1.37 モル) の EVE - P - 塩化物を丸底フラスコに装填し、そして水 (49.4 g、2.75 モル) をゆっくり添加した。全ての水を添加した後に、終夜で室温において反応混合物を激しく攪拌し、次に 60 において高真空下に置き、全ての残留している水を除去し、そして透明で粘稠な液体として 9 - ホスホノ - 9, 9 - ジヒドロ - パーフルオロ (3, 6 - ジオキサ - 5 - メチル - 1 - ノネン) (EVE - P、上記の式) 生成物を与えた (640 g、収率 98.6%)。

20

実施例 2

TFE / PMVE / PEVE / EVE - P 共重合体

C - 9 と同時に 15 mL の EVE - P を装填したこと、APS 開始剤溶液の濃度が 6.0 g/L であったこと、および開始後の開始剤溶液の送液速度が 3.25 mL/min であったことを除いて、実施例 1 の手順に実質的に従った。生の分散液の固体含有率は、24.3 重量% であった。¹⁹F NMR により測定された際に、生成物樹脂は、54.0 重量% の TFE と、30.4 重量% の PMVE と、PEVE および EVE - P を合わせて 15.6 重量% とを含有した。共重合体中の EVE - P の量は 1 重量% 未満であった。結晶の融点は、DSC により検出されなかった。重量平均分子量は、205,000 であった。

実施例 3

TFE / PEVE 2 元重合体

約 1.5 の長さ対直径の比および約 8.2 重量部の水タンク容量を有する円柱形の、水平に配置され、水冷され、櫂で攪拌されるステンレス・スチールの反応器に、4.78 部の脱イオン水を装填した。80 において 2.32 MPa の窒素を用いる反応器の耐圧試験の後に、反応器を 30 に冷却し、3 回にわたって排気および TFE によるパージを交互に行い、そして真空下のままにした。その真空を次に用いて、Zonyl (登録商標) TBS 界面活性剤 (DuPont) の 7.76 重量% 水溶液 0.275 部を反応器内に汲み上げた。別の 0.088 部の水を用いて、その溶液を反応器内にすすぎ入れた。エタンのシリンダーに対するバルブを次に開き、そして反応器圧力が 0.0203 MPa 上昇するまでエタンを反応器に供給した。反応器に 0.35 部の PEVE を供給した後に、反応器を密封し、攪拌を 100 rpm で開始した。反応器の温度を 80 に上昇させ、そして反応器は TFE により 2.32 MPa に加圧された。つぎに、APS の 1.24 重量% 水溶液 0.055 部を、0.011 部/min において反応器内へとポンプ送液した。その後、重合の残りの間、APS の 0.24 重量% 水溶液を 0.0044 部/min において反応器内へとポンプ送液した。重合が開始した後に、重合の残りの間、それぞれ 0.0036 および 0.006 部/min の速度において PEVE および TFE を添加した。攪拌機速度を変化させることにより反応器圧力を 2.32 MPa に維持して、気体層から水性分散液中へのモノマーの物質移動を制御した。重合中の平均攪拌機速度は 76.4 rpm であった。200 分後に、TFE および PEVE の供給を停止し、そして反応器に最大限の冷却を適用した。攪拌機を停止し、反応器をガス抜きし、そして開始剤の添加を停止した。圧力が

30

40

50

1 ~ 2 p s i g (0 . 1 1 ~ 0 . 1 2 M P a) まで降下したときに、排気を停止し、そして反応器に対して窒素を添加して、ゆっくりな圧力上昇を与えた。圧力が 5 p s i g (0 . 1 4 M P a) に到達したときに、窒素パージを維持しながら、1 分間にわたって真空孔を開いた。次に、無色透明および全く安定である分散液を、反応器から取り出し、そして保存した。固体含有率は、2 6 . 7 重量%であった。

分散液の一部をプラスチック瓶へと注ぎ、- 2 0 の冷凍庫内に終夜で置いた。凍結した分散液の瓶を、次に湯のバケツの中で解凍し、分離されたポリマー相をフィルター上で収集した。ポリマー固体を脱イオン水を用いて3 回洗浄し、次に真空オーブ中、5 0 において2 日間にわたって乾燥した。8 0 におけるヘキサフルオロベンゼン中の6 重量% 溶液の¹⁹ F N M R 分析により、共重合体の P E V E 含量は 2 2 . 9 モル% (3 2 . 9 重量%) であると決定された。乾燥された樹脂の 3 7 2 における溶融粘度は 3 0 P a · s 未満であることが見いだされた。D S C 分析は、結晶の融点を示さず、および約 1 3 におけるガラス転移を示した。

実施例 4

溶液および被膜

大部分がパーフルオロ (ジブチルメチル) アミン (Fluorinert (登録商標) FC-40、3 M) である高度にフッ素化された溶媒中の、ポリマーおよび溶媒の総合重量を基準として 5 重量%の、実施例 2 の T F E / P M V E / P E V E / E V E - P 共重合体の溶液を調製した。その溶液を用いて、ステンレス・スチール、シリコンゴム、ニトリルゴム、エチレン/プロピレン/ジエンゴム、およびフルオロゴム支持体上の耐久性のある被膜を、浸漬塗布法により塗布した。その耐久性は、テープ引張試験および綿棒の先端でこすることにより判定されたものである。シリコンゴム支持体を、実施例 2 の反応器から収集した水性分散液を用いて被覆したときにも、同等の結果が得られた。

実施例 5

溶液および被膜

実施例 2 の T F E / P M V E / P E V E / E V E - P 共重合体の 2 重量%の F C - 4 0 溶液を調製した。その溶液を用いて、スピンコート法により銅およびニッケル基体上に耐久性のある被膜を塗布した。被膜の厚さは、1 . 0 ~ 1 . 5 μ m の範囲内であった。

実施例 6

実施例 3 の T F E / P E V E 2 元重合体を、Fluorinert (登録商標) F C - 7 5 (大部分はパーフルオロブチルフランである、3 M) に溶解し、約 1 0 0 において約 7 5 分間にわたって溶媒中の樹脂を攪拌することにより、樹脂および溶媒の総合重量を基準として 1 0 重量%の溶液を作成した。1 0 0 において、その溶液の粘度は、溶媒単独のそれよりもほんのわずかに高いように見えた。室温に冷却したときには、溶液は非常に粘稠になり、かつゆっくりと注がれたが、ポリマーは析出しなかった。

実施例 7 および対象標準 A

共重合体の比較

所望の組成を達成するためのあらかじめ装填されたおよび補給 (makeup) のモノマー混合物を用い、および分子量を制御するための連鎖移動剤としてエタンを用いて、実施例 1 のそれと同等の手順に従って、P E V E および / または P M V E と T F E との 4 つの共重合体を作成した。D S C による結晶の融解吸熱の無いことにより証明されるように、得られた共重合体の全ては非晶質であった。ガラス転移温度 (T_g) および種々の物理的特性とともに、¹⁹ F N M R により校正されたフーリエ変換赤外分光法により決定されたポリマーの組成を、表 1 に示す。知られている分子量のポリ (ヘキサフルオロプロピレンオキシド) 標準を用いて校正された S E C により、相対重量平均分子量 (M W) を決定した。A S T M の方法 D - 1 7 0 8 にしたがって、引張特性を測定した。表 1 に示される溶融粘度 (M V) 値は剪断応力のデータから決定され、その剪断応力は 1 7 5 における 5 . 8 6 ~ 3 5 1 6 s e c⁻¹ の範囲にわたる剪断速度の関数であり、Kayeness GALAXY V Rheometer を用いて得られる。2 元重合体 (実施例 7 - 1 および対照標準 A) の M V は、実施例 7 . 1 がより低い M W を有することを除いて、全剪断速度範囲においてほぼ同一であった。

それにもかかわらず、本発明のTFE/PEVE 2元重合体は、相当に大きな引張強度を示し、かつ実施例7-3のより低いMVの3元重合体でさえ、対象標準Aよりも大きな引張強度を有した。175において0.0825インチ(2.1mm)の直径を有するオリフィスおよび2160gの重りを用い、ASTM D-1238の一般的方法を用いて、低剪断応力(0.02MPa)下の溶融流量(MFR)についても、その2つの2元重合体を試験した。この低剪断応力のもとで、対象標準Aが2.50g/10minのMFRを有したのに対して、実施例7-1は流動せず、本発明のPEVE共重合体がより高い流動の活性化エネルギーを有するという結論をもたらした。この特性は、たとえば、本発明のポリマーを垂直な表面上の被膜のような塗布中にその自重により垂れ(「流れる」)ないようにすることができる。

10

表1 実施例7および対象標準Aの組成および特性

組成および特性 組成(重量%)	7-1	7-2	7-3	A
TFE	62.1	65.5	59.9	62.9
PEVE	37.9	16.0	23.1	---
PMVE	---	18.5	18.0	37.1
特性				
MW(10^3)	145.1	483.1	195.2	269.2
$T_g(^{\circ}\text{C})$	19	18	9	8
引張強度(MPa)	18.5	21.8	9.7	7.7
引張弾性率(MPa)	136	30.2	6.3	6.0
引張伸び(%)	218	249	298	342
MV($10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$)				
10sec ⁻¹ において	6.7	22.0	2.8	6.7
100sec ⁻¹ において	2.0	3.8	1.7	2.1
1000sec ⁻¹ において	0.43	0.43	0.43	0.43

20

フロントページの続き

(72)発明者 モーガン, リチャード, アラン.

アメリカ合衆国 2 6 1 0 5 ウェストバージニア州 ビエンナ 7ティールエイチ アヴェニュー
4 7 0 8

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特表平04 - 506529 (JP, A)

特許第3519411 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 14/26

C08F 16/24

C08F214/26

C08F216/14

C08F 2/00

C09D127/18