

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5404054号
(P5404054)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月8日(2013.11.8)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 214/22 (2006.01) CO8F 214/22
CO8L 27/16 (2006.01) CO8L 27/16

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2008-551752 (P2008-551752)	(73) 特許権者	503023047
(86) (22) 出願日	平成19年1月15日 (2007.1.15)		ソルヴェイ ソレクシス エス. ピー. エー.
(65) 公表番号	特表2009-524716 (P2009-524716A)		Solvay Solexis S. p. A.
(43) 公表日	平成21年7月2日 (2009.7.2)		イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルディア 20
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/050352		Viale Lombardia 20, Milano, Italy
(87) 国際公開番号	W02007/085545	(74) 代理人	100065248
(87) 国際公開日	平成19年8月2日 (2007.8.2)		弁理士 野河 信太郎
審査請求日	平成22年1月14日 (2010.1.14)	(72) 発明者	アルバノ、マルゲリータ
(31) 優先権主張番号	MI2006A000138		イタリア、アイー20131 ミラノ、ヴィア ドナテッロ、21
(32) 優先日	平成18年1月27日 (2006.1.27)		
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロエラストマー

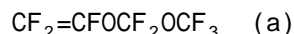
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次のモノマー：

A) ビニリデンフルオライド(VDF)；

B) 式：



のモノマー；

C) テトラフルオロエチレン(TFE)、パーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、パーフルオロプロペン(HFP)から選択される、1以上のモノマーを含み、次の組成(モル%)で：

(1) - B) 5～30%；

C) TFE 10～30%；

およびモノマーの合計が100%になる量のVDF；

(2) - B) 5～30%；

C) HFP 5～20%；

およびモノマーの合計が100%になる量のVDF；

(3) - B) 5～30%；

C) PMVE 10～20%；

およびモノマーの合計が100%になる量のVDF；

(5) - B) 5～30%；

10

20

C) TFE 10～30% ; および
HFP 5～20% ;
ならびにモノマーの合計が100%になる量のVDF ;

(6) - B) 5～30% ;

C) TFE 10～30% ; および
PMVE 10～20% ;
ならびにモノマーの合計が100%になる量のVDF ;

(7) - B) 5～30% ;

C) HFP 5～20% ; および
PMVE 10～20% ;
ならびにモノマーの合計が100%になる量のVDF
のいずれか1つを有し、次の方法 :

[上記のモノマーの重合の最後に、冷凍して凝固させ、続いて解凍することによりポリマーを単離し ; 次いで、そのポリマーを脱イオン水で2回洗浄し、恒量になるまでストープ中で乾燥し ; 50～300ミクロンの厚さを有するポリマーフィルムでのFT-IR分光分析法で、 4000 cm^{-1} ～ 400 cm^{-1} で最初の走査を行なって最初のスペクトルを得、前記フィルムをアンモニア飽和蒸気中に12時間置き、次いで、最初のIRスペクトルと同じ条件下で最後のIRスペクトルを記録することにより-COF末端基を測定し ; 最初のスペクトルから最後のスペクトルを差し引いた「差スペクトル」を得、次式 :

【数 1】

「差スペクトル」

$$\left[\frac{\text{フィルム重量(g)}}{\text{フィルム面積(cm}^2\text{)}} \right] ;$$

により標準化し ; 次いで、アンモニア蒸気と反応した-COF末端基に関連する光学密度を測定し、エム・ピアンカ(M. Pianca)らによる論文 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84 (ここに、参考文献として組み込まれる)の73頁、表1に報告されている吸光係数を用いてmmol/ポリマーkgに変換し ; 実測値がポリマーのkg当たりの末端基-COFのミリモルとして、残留-COF末端基の濃度を表わし ; フルオロエラストマーのスペクトルにおいて、-COF末端基に関連するバンド($1900\sim 1830\text{ cm}^{-1}$)が検知され

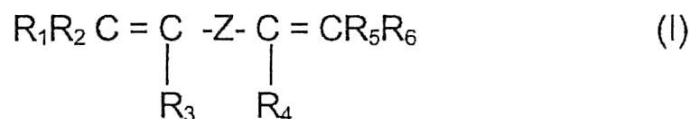
ない、すなわち前記方法の感度限界は0.05 mmol/Kgである]
の感度限界より低い-COF末端基の量を含み、-10 ～ -35 の間のガラス転移温度を有する、VDF硬化性フルオロエラストマー。

【請求項 2】

モル%で :

- OI : 0～30% (ここで、OIは1～5の炭素原子の水素化オレフィンである) ; および / または
- フルオロエラストマーの基本構造を形成するモノマー単位100モル当たり、0.01～1.0モルの、以下に定義されるビス-オレフィン :

【化 1】



(式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、互いに同一または異なって、Hまたは C_1 - C_5 アルキルであり ;
Zは、任意に酸素原子を含んでもよく、および / または少なくとも部分的にフッ素化されている、 C_1 - C_{18} の直鎖状または分枝鎖状のアルキレンまたはシクロアルキレン基である)

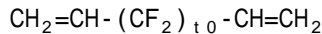
を含み、モノマーの合計が100%である、請求項1に記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項3】

式(1)において、ZがC₄-C₁₂のパーフルオロアルキレン基であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆が水素である、請求項2に記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項4】

ビス-オレフィンが、式：

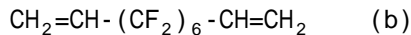


(ここで、t₀は6～10の整数である)

を有する、請求項2または3に記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項5】

ビス-オレフィンが、式：



を有する、請求項2～4のいずれか1つに記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項6】

ヨウ素および/または臭素を含む、請求項1～5のいずれか1つに記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項7】

ヨウ素および/または臭素原子が、鎖中および/または末端に存在する、請求項6に記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項8】

フルオロエラストマーと半晶質(パー)フルオロポリマーの混合物の乾燥総重量に対する重量パーセントで、0重量%～70重量%の量の半晶質(パー)フルオロポリマーを混合物中に含む、請求項1～7のいずれか1つに記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項9】

半晶質(パー)フルオロポリマーが、テトラフルオロエチレン(TFE)ホモポリマーから、または0.01モル%～10モル%の量の、少なくとも一つのエチレンタイプの不飽和を含む1以上のモノマーとのTFEコポリマーから形成され、エチレン不飽和を有する該モノマーが水素化されたタイプまたはフッ素化されたタイプである、請求項8に記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項10】

水素化されたモノマーが、エチレン、プロピレン、アクリルモノマーおよびスチレンモノマーから選択される、請求項9に記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項11】

フッ素化されたモノマーが、次の：

- C₃-C₈パーフルオロオレフィン；
- C₂-C₈水素化フルオロオレフィン；CH₂=CH-R_f パーフルオロアルキルエチレン（ここで、R_fはC₁-C₆パーフルオロアルキルである）；
- C₂-C₈クロロ-および/またはブromo-および/またはヨード-フルオロオレフィン；
- CF₂=CFOR_f (パー)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)（ここで、R_fはC₁-C₆(パー)フルオロアルキルである）；
- CF₂=CFOX (パー)フルオロ-オキシアリルビニルエーテル（ここで、XはC₁-C₁₂アリル、またはC₁-C₁₂オキシアリル、または1以上のエーテル基を有するC₁-C₁₂(パー)フルオロ-オキシアリルである）；および

フルオロジオキソール

から選択される、請求項9に記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項12】

モノマーがPAVEまたはフルオロジオキソールである、請求項9～11のいずれか1つに記載の硬化性フルオロエラストマー。

【請求項13】

請求項1～12のいずれか1つのフルオロエラストマーを硬化することにより得られる硬化

10

20

30

40

50

されたフルオロエラストマー。

【請求項 14】

請求項1～12のいずれか1つのフルオロエラストマーを硬化することにより得られる製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、-10 ～ -35 の間、好ましくは-20 ～ -34 の間、より好ましくは-25 ～ -34 の間のガラス転移温度を有し、広い温度範囲、高温および低温で、耐化学性、機械的特性および圧縮永久歪の改善され組み合わせを示す、VDFフルオロエラストマーに関するものである。

10

【0002】

より具体的に、本発明は、-COFポリマー末端基が以下に示される方法で検知できない、実質的に-COFポリマー末端基を有しないフルオロエラストマーに関するものである。本発明のフルオロエラストマーは、改善された生産性を示す重合方法により得ることができる。

【背景技術】

【0003】

フルオロエラストマーが、耐熱および耐化学性、良好な機械的特性および圧縮永久歪のために、自動車、航空宇宙、石油、石油化学および電子産業で特に有用なポリマーであることは周知のことである。しかしながら、これらのポリマーは、上記の性質、特に高い耐化学性および広い温度範囲、高温および低温の両方で、改善された弾性挙動の改善された組み合わせを示すことが要求される。

20

【0004】

先行技術で種々のフルオロエラストマーは知られているが、一般的に、-COFポリマー末端基の値は報告されていない。本出願人は、ポリマーが-COF末端基を有するとき、そのフルオロエラストマーは、高い機械的特性および弾性を示さないことを驚くことにかつ予測しなかったことに見出した。

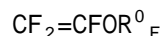
【0005】

種々の先行技術のフルオロエラストマーに対して、ガラス転移温度(Tg)が報告されている。しかしながら、先行技術において、低いTg、改善された耐化学性、フルオロエラストマー中に-COF末端基の不存在、ならびに高温および低温での改善された機械的特性および弾性との組み合わせは得られていない。

30

【0006】

US特許3,132,123は、パーフルオロアルキルビニルエーテル、その対応するホモポリマーおよびTFEとのコポリマーの製造を記載している。ホモポリマーは、過激な実験条件下、4,000～18,000 atmの重合圧力を用いることにより得られる。記載されているビニルエーテルの一般式は、次の：



(式中、 R^0_F は1～5の炭素原子のパーフルオロアルキル基である)

40

である。本出願人により行なわれた試験は、該ホモポリマーTgは非常に低くなく、-6 のオーダーであることを示した。

【0007】

US特許3,450,684は、式：



(式中、 $X^0 = F, Cl, CF_3, H$ であり、 n' は1～20の範囲であり得る)

のビニルエーテルに関する。

UV重合によって得られるホモポリマーも報告されている。例示されたコポリマーは、低温での機械的特性および弾性によって特徴付けられていない。

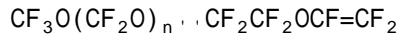
【0008】

50

US特許3,635,926は、パーフルオロビニルエーテルとTFEとの乳化共重合に関するもので、-COFアシルフルオライド末端基の存在がポリマーを不安定にすることを示している。溶媒中でのパーフルオロビニルエーテルの重合系において、同じ現象が、US特許3,085,083に既に報告されていた。

【0009】

US特許3,817,960は、式：



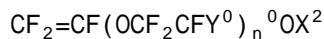
(式中、 n''' は1~5の範囲であり得る)

のパーフルオロビニルエーテルの製造および重合に関する。該ビニルエーテルの合成は複雑である。上記の性質に関する特徴付けのデータは報告されていない。

10

【0010】

US特許4,487,903は、式：



(式中、 n^0 は1~4の範囲であり； $\text{Y}^0 = \text{F}, \text{Cl}, \text{CF}_3, \text{H}$ であり； X^2 は C_1 - C_3 パーフルオロアルキル基、 C_1 - C_3 -ハイドロパーフルオロアルキル基、 C_1 - C_3 -クロロパーフルオロアルキル基である)

のパーフルオロビニルエーテルを用いることによる、フルオロエラストマーコポリマーの製造に関する。該ポリマーは15~50モル%の範囲のフルオロビニルエーテル単位の含量を有する。

【0011】

20

これらのビニルエーテルは、前記PVE(パーフルオロ-プロピルビニルエーテル)およびMVETタイプのパーフルオロビニルエーテルのそれらより、低温でより良好な性質を有するコポリマーを与える。該特許において、低温で良好な性質を有するために、2重結合に隣接する側鎖において、少なくとも2つのエーテル結合の存在が必要とされることが開示されている。さらに、該特許から、4より大きな n^0 値に対して、該モノマーを精製することが難しいことおよび該ポリマーTgの低下への影響が低いことが判る。

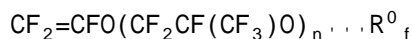
【0012】

その上、記載されたビニルエーテルの反応性は非常に低く、示された用途に対して良好な弾性を与えることができる高分子量を有するポリマーを得ることは難しい。 -32 のTgを有するTFE/パーフルオロビニルエーテルコポリマー($n^0 = 2$)31/69重量%が例示されている。しかしながら、該ポリマーは、非常に長い反応時間(96時間の重合)で得られる。この場合も、硬化エラストマーの特徴付けのデータは示されていない。

30

【0013】

EP 130,052は、 $-15 \sim -100$ の範囲のTgを有する非晶質パーフルオロポリマーを与える、パーフルオロビニルポリエーテル(PVPE)重合を開示している。該特許において、TFEおよびMVEと式：



(式中、 n''' は3~30の範囲であり、 R^0_f はパーフルオロアルキルである)

のビニルエーテル(PVPE)とのコポリマーおよびターポリマーが記載されている。精製の困難性のため、用いられるビニルエーテルは、異なる n''' 値を有するビニルエーテル混合物である。

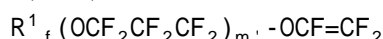
40

【0014】

該特許によると、Tg低下への最も顕著な影響は、 n''' が3以上、好ましくは4より大きい場合であることが指摘されている。該特許に記載された重合実施例によれば、ポリマーの最終物(mass)は、熱(hot)および真空処理に加えて、次いで、全ての未反応モノマー(PVPE)を除くために、フレオン(freon)(登録商標)TFで洗浄されなければならない。実施例から、記載された全てのモノマー(PVPE)の反応性は乏しいことが分かる。

【0015】

US特許5,401,818は、式：



50

(式中、 R^1_f は C_1 - C_3 パーフルオロアルキル基であり、 m' は1~4の範囲の整数である)のパーフルオロビニルエーテルおよび低温で改善された性質を有する対応するコポリマーの製造に関する。該パーフルオロビニルエーテルの製造は、7工程で行なわれ、それらのいくつかは非常に低収率でありかつ元素 F_2 でのパーフッ素化も含む。該パーフルオロビニルエーテルの反応性はやはり低い。

【0016】

先行技術に示されるその他の問題は、反応粗生成物からの未反応モノマーの回収を必要とする、パーフルオロビニルエーテルの低反応性(GB特許 1,514,700)、および-C(O)F末端基を有するポリマーの安定性の問題(US特許3,635,926)に関するものである。後者は、フッ素化ポリマーの安定性を増すために適当な反応剤でさらに変換され得る(EP 178,935)。

10

さらに、パーフルオロオキシアルキルビニルエーテルは、フッ素化ゴムに低温での良好な性質与えるため、特にガラス転移温度(T_g)を下げるために用いられる。

【0017】

パーフルオロオキシアルキレン置換基のパーフルオロオキシアルキレン単位を増加することにより、対応する得られる非晶質コポリマーの T_g は減少するが、同時に、該ビニルエーテルの反応性は劇的に減少し、それは、ポリマーに所望の弾性を与えるための十分に高い分子量を有するポリマーを得ることを困難にするかまたは不可能にし、さらに、重合粗生成物から、またはより明白にはポリマー自身からの未反応モノマーの回収に対して前記に示された問題を生じる(US特許4,487,903 - EP 130,052)。

【0018】

20

フルオロエラストマーを得るためのビニルエーテルを記載しているその他の特許が知られている。US特許6,255,536、EP 1,117,710、WO 99/48939およびUS特許5,696,216を参照。

【0019】

具体的には、ビニリデンフルオライド(VDF)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、例えばメチルビニルエーテルのようなパーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)、および任意にテトラフルオロエチレン(TFE)に由来する単位を有する、O-リングの製造に適したフルオロエラストマーが知られている。該フルオロエラストマーはイオン硬化性であり、低温および高温で高い弾性特性、硬化後金型からの剥離での良好な加工性を示す(US特許5,260,393を参照)。ガラス転移温度(T_g)は-35より高く、耐化学性は劣る。

30

【0020】

特許出願EP 1,148,072は、フルオロエラストマーの T_g を低くすることができるフルオロビニルエーテルを記載している。この出願によると、先行技術のフルオロエラストマーは、耐化学性と低温および高温の両方での良好な弾性挙動の組み合わせを示していない。しかしながら、この特許出願のフルオロエラストマーは、それらの機械的特性および弾性ならびに耐化学性によって特徴付けられていない。さらに、これらのフルオロエラストマーは、前記のように、高温での機械的特性およびポリマーの耐熱性を悪くする-COF末端基を示す。

【0021】

EP 1,304,341は、式： $CFX_A=CX_AOCF_2OR_A$ (式中、 $X_A = F, H$ であり； R_A は C_2 - C_6 のパーフルオロアルキル、パーフルオロオキシアルキルまたは C_5 - C_6 環状(パー)フルオロアルキルである)のフルオロアルコキシビニルエーテルを含むフルオロエラストマーを記載している。特に、次のパーフルオロアルコキシビニルエーテル： $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_3$ (MOVE 1)および $CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ (MOVE 2)が挙げられる。実施例において、これらのパーフルオロアルコキシビニルエーテルをわずかに19%しか含まないフルオロエラストマーが記載されている。本出願人により行なわれた試験は、該フルオロエラストマーは-COFタイプのポリマー末端基を有することを示した。前記のように、該ターミナル(terminal)基は、高温での機械的特性および該ポリマーの耐熱性を悪くする。

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 2 2 】

次の性質：

- -10 ~ -35 の間、好ましくは-20 ~ -35 の間、より好ましくは-25 ~ -34 の間のTg；
 - -COFポリマー末端基が以下に示される方法で検知されない、実質的に-COFポリマー末端基を有しない；
 - 以下に示される方法で、極性物質が添加された(additivated with)炭化水素に対する、および塩基に対する改善された耐化学性；
 - 広い温度範囲、低温および高温での改善された機械的特性および圧縮永久歪；
 - kgポリマー / 時間 × 水のリッターで表わされる、フルオロエラストマーを製造する方法における改善された生産性
- の組み合わせを有する入手可能なVDFフルオロエラストマーを得ることの必要性を感じた。

10

【課題を解決するための手段】

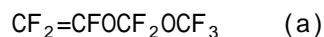
【 0 0 2 3 】

本出願人は、驚くことにかつ予測しなかったことに、この技術的問題を解決するフルオロエラストマーを見出した。

本発明の目的は、

A) VDF；

B) 式：



のモノマー；

C) テトラフルオロエチレン(TFE)、パーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、パーフルオロプロペン(HFP)から選択される、1以上のモノマーを含み、広い温度範囲、高温および低温で、改善された機械的特性および圧縮永久歪を有し、Tgが等しいとき以下に記載される試験により改善された耐化学性を有し、耐化学性が等しいとき改善されたTgを有し、

20

【 0 0 2 4 】

次の方法：

モノマーの重合の最後に、冷凍して凝固させ、続いて解凍することによりポリマーを単離する；次いで、そのポリマーを脱イオン水で2回洗浄し、恒量になるまでストーブ中で乾燥する；-COFポリマー末端基をFT-IR分光分析法によって決定する、ここで、50～300ミクロンの厚さを有するポリマーフィルムについて、 4000 cm^{-1} ～ 400 cm^{-1} で最初の走査を行なって最初のスペクトルを得、該フィルムをアンモニア飽和蒸気中に12時間置き、次いで最初のIRスペクトルと同じ条件下でIR最終スペクトルを測定し、最初のスペクトルから最終のスペクトルを差し引いて、「差スペクトル」を得、次式：

30

【 0 0 2 5 】

【数 1】

「差スペクトル」

[フィルム重量 (g)/フィルム面積(cm^2)]

40

により標準化する；次いで、アンモニア蒸気と反応した-COF末端基に関連する光学密度を測定し、M. Piancaらによる論文 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine Chem. 95 (1999), 71-84 (ここに、参考文献として組み込まれる) の73頁、表1に報告されている吸光係数を用いてmmol/ポリマーkgに変換する；実測値はポリマーのkg当たりの末端基-COFのミリモルとして、残った-COF末端基の濃度を表わす；本発明のフルオロエラストマーのスペクトルにおいて、-COF末端基に関連するバンド($1900\sim 1830\text{ cm}^{-1}$)は検知されず、この方法の感度限界は0.05 mmol/Kgである；

によれば $1,900\sim 1,830\text{ cm}^{-1}$ のバンドに感度限界より低い-COFポリマー末端基の量を有し

50

、-10 ~ -35 の間、好ましくは-20 ~ -35 の間、より好ましくは-25 ~ -34 の間のガラス転移温度を有する、VDF硬化性フルオロエラストマーである。

【0026】

より具体的には、ポリマー中の-COF末端基の量は、ニコレット(Nicolet)(登録商標) ネクサス(Nexus) FT-IR装置(256走査、解像度 2 cm^{-1})を用いることにより決定した。

前記のように、本発明のポリマーはフルオロエラストマーである。このことは、該ポリマーがいかなる結晶性を示さず、それゆえに、DSC(示差走査熱量計)測定で融点、特に第2溶融の融点を示さないことを意味する。それゆえ、VDFフルオロエラストマーは、該ポリマーがゴム弾性であり、Tgが前記の範囲になるように、モノマーB)およびC)のモル量を含む。本出願人は、予測しなかったことにかつ驚くことに、モノマーB)を用いることにより、フルオロエラストマーTgは非常に低い値に到達さえできることを見出した；それゆえ、前記のTg値に到達するために、1以上のモノマーB)が加えられる。さらに、存在するVDFの量が低くなるにつれて、耐化学性はより高くなり、Tgは上記の範囲と等しくなる。

10

【0027】

本発明の耐化学性とは、本フルオロエラストマーが、極性溶媒、例えばメタノールが加えられた炭化水素での処理後、ならびに有機および無機塩基との接触後に最初の性質を実質的に維持することを意味する。

【0028】

好ましくは、VDFフルオロエラストマーは、次のモノマー(モル%で)：

- A) VDF 10~80%、好ましくは15~70%、より好ましくは20~65%；
- B) 1~65%、好ましくは3~50%、より好ましくは5~30%；
- C) このクラスの1以上のモノマー 1~60%、好ましくは3~40%、より好ましくは5~30%

20

を含み、モノマーの合計は100%である。

【0029】

好ましい組成は、次の：

- A) VDF : 15~70%、好ましくは20~65%；
- B) 3~60%、好ましくは5~30%；
- C) TFE 5~40%、好ましくは10~30%；
- HFP 0~25%、好ましくは0~15%；
- PMVE 0~30%、好ましくは0~20%；

30

【0030】

- A) VDF : 15~70%、好ましくは20~65%；
- B) 3~60%、好ましくは5~30%；
- C) TFE 0~40%、好ましくは0~30%；
- HFP 3~25%、好ましくは5~20%；
- PMVE 0~30%、好ましくは0~20%；

【0031】

- A) VDF : 15~70%、好ましくは20~65%；
- B) 3~60%、好ましくは5~30%；
- C) TFE 0~40%、好ましくは0~30%；
- HFP 0~25%、好ましくは0~15%；
- PMVE 5~30%、好ましくは10~20%；

40

【0032】

- A) VDF : 15~70%、好ましくは20~65%；
- B) 3~60%、好ましくは5~30%；
- C) TFE 5~40%、好ましくは10~30%；および
- HFP 3~25%、好ましくは5~20%；および
- PMVE 5~30%、好ましくは10~20%；

【0033】

50

- A) VDF : 15 ~ 70 %、好ましくは20 ~ 65 % ;
- B) 3 ~ 60 %、好ましくは5 ~ 30 % ;
- C) TFE 5 ~ 40 %、好ましくは10 ~ 30 % ; および
HFP 3 ~ 25 %、好ましくは5 ~ 20 % ; および
PMVE 0 ~ 30 %、好ましくは0 ~ 20 % ;

【 0 0 3 4 】

- A) VDF : 15 ~ 70 %、好ましくは20 ~ 65 % ;
- B) 3 ~ 60 %、好ましくは5 ~ 30 % ;
- C) TFE 5 ~ 40 %、好ましくは10 ~ 30 % ; および
HFP 0 ~ 25 %、好ましくは0 ~ 20 % ; および
PMVE 5 ~ 30 %、好ましくは10 ~ 20 % ;

10

【 0 0 3 5 】

- A) VDF : 15 ~ 70 %、好ましくは20 ~ 65 % ;
- B) 3 ~ 60 %、好ましくは5 ~ 30 % ;
- C) TFE 0 ~ 40 %、好ましくは0 ~ 30 % ; および
HFP 3 ~ 25 %、好ましくは5 ~ 20 % ; および
PMVE 5 ~ 30 %、好ましくは10 ~ 20 %

である。

【 0 0 3 6 】

本組成中に、次のモノマー(モル%で) :

20

- OI : 0 ~ 30 %、好ましくは5 ~ 20 % (ここで、OIは1 ~ 5の炭素原子の水素化オレフィンであり、好ましくはエチレンおよび/または直鎖状のプロピレンもしくはその異性体 ; および/または、好ましくは
- フルオロエラストマーの基本構造を形成するモノマー単位100モル当たり、0.01 ~ 1.0モル、好ましくは0.03 ~ 0.5モル、さらに好ましくは0.05 ~ 0.2モルの、以下で定義されるビス-オレフィン

(モノマーの合計が100%である)

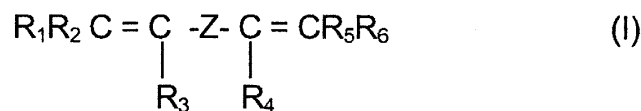
の1以上が任意に加えられる得る。

【 0 0 3 7 】

ビス-オレフィンは、一般式 :

30

【 化 1 】



(式中、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、互いに同一または異なって、Hまたは C_1 - C_5 アルキルであり ;
Zは、任意に酸素原子を含んでもよく、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化されている、 C_1 - C_{18} の直鎖状または分枝鎖状のアルキレンまたはシクロアルキレン基、または本出願人名のEP 661,304に記載された(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である)を有する。

40

【 0 0 3 8 】

式(I)において、Zは好ましくは C_4 - C_{12} 、より好ましくは C_4 - C_8 のパーフルオロアルキレン基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は好ましくは水素であり ; Zが(パー)フルオロポリオキシアルキレン基であるとき、それは次の :

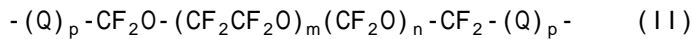
$-CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)O-$ 、 $-CFX_1O-$ (ここで、 $X_1=F$ 、 CF_3 である) 、 $-CF_2CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2-CH_2CH_2O-$ 、 $-C_3F_6O-$

から選択される単位を含む得る。

【 0 0 3 9 】

好ましくは、Zは、式 :

50



(式中、Qは C_1-C_{10} アルキレンまたはオキシアルキレン基であり；pは0または1であり；mおよびnはm/n比が0.2～5の間であるような数であり、nは0でない)を有し、前記の(パー)フルオロポリオキシアルキレン基の数平均分子量が、500～10,000、好ましくは700～2,000の範囲にある。

【0040】

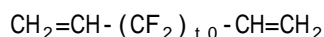
好ましくは、Qは、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2O(CH_2CH_2O)_sCH_2-$ (ここで、sは1～3の整数である)から選択される。

式(I) (ここで、Zはアルキレンまたはシクロアルキレン基である)のビス-オレフィン
は、例えばIzv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1964(2), 384-6にI.L. Knunyantsらに
よって記載された方法に従って製造され得る。(パー)フルオロポリオキシアルキレン構造
を含むビス-オレフェンは、US特許3,810,874に記載されている。

10

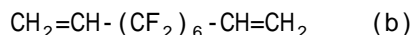
【0041】

より好ましくは、ビス-オレフィンは、式：



(式中、 t_0 は6～10の整数である)
を有する。

式：



のビス-オレフィンが特に好ましい。

20

【0042】

本発明のフルオロエラストマーは、過酸化物法により硬化される。本発明のフルオロエラストマーが過酸化物法により硬化されるとき、それらは、ポリマー全重量に対して、一般的に0.001重量%～5重量%の間、好ましくは0.01重量%～2.5重量%の量のヨウ素および/または臭素を含む。該ヨウ素および/または臭素原子は、鎖中および/または末端に存在し得る。

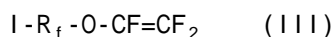
【0043】

鎖に沿ってヨウ素および/または臭素原子を導入するために、基本のフルオロエラストマーモノマーの共重合が、ヨウ素および/または臭素を含むフッ素化された適当なモノマー(硬化-部位モノマー)と行なわれる。例えばUS特許4,745,165、US特許4,831,085、US特許4,214,060、EP 683,149を参照。ヨウ素を含むフッ素化されたモノマーは、例えば次の化合物：

30

【0044】

(ao) 式：



(式中、 R_f は、塩素および/またはエーテル酸素原子を任意に含んでもよい、 C_1-C_{12} (パー)フルオロアルキレンである)

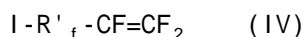
のヨード(パー)フルオロアルキル-パーフルオロビニルエーテル；

例えば： $ICF_2-O-CF=CF_2$ 、 $ICF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 、 $ICF_2CF_2CF-O-CF=CF_2$ 、 $CF_3CFICF_2-O-CF=CF_2$ 等；

40

【0045】

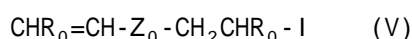
(bo) 式：



(式中、 R'_f は、塩素原子を任意に含んでもよい、 C_1-C_{12} (パー)フルオロアルキレンである)のヨード-(パー)フルオロオレフィン；例えば：ヨードトリフルオロエチレン、1-ヨード-2,2-ジフルオロエチレン、ヨード-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1,4-ヨード-パーフルオロブテン-1等；

【0046】

(co) 式：



50

(式中、 R_0 はHまたは $-\text{CH}_3$ であり； Z_0 は、1以上の酸素原子を任意に含んでもよい、 C_1 - C_{18} の直鎖または分枝鎖状の(パー)フルオロアルキレン基、または上記で定義された(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である)

のヨード-(パー)フルオロオレフィン

から選択され得る。

【0047】

その他の硬化-部位のヨウ素化されたモノマーは、ヨードフルオロアルキルビニルエーテルである。US特許4,745,165およびUS特許4,564,662を参照。

【0048】

ヨウ素化されたモノマーの代わりにまたは加えて、該フルオロエラストマーは、末端にヨウ素原子を含み得る。そしてそれは、US特許4,501,869に記載されているように、ポリマー製造の間に反応媒体中に導入されるヨウ素化された適当な連鎖移動剤に由来する。該移動剤は、式 $\text{R}^{\text{A}}_{\text{f}}(\text{I})_x$ (式中、 $\text{R}^{\text{A}}_{\text{f}}$ は、塩素原子を任意に含んでもよい、 C_1 - C_{12} (パー)フルオロアルキル基であり、一方、 x は1または2である)を有する。該移動剤は、例えば： CF_2I_2 、 $\text{I}(\text{CF}_2)_6\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ 、 CF_2CI 、 $\text{CF}_3\text{CFICF}_2\text{I}$ 等から選択され得る。

【0049】

上記のように、ヨウ素化された連鎖移動剤の添加により鎖末端基としてヨウ素の導入は、US特許4,243,770およびUS特許4,943,622を参照。

連鎖移動剤として、EP特許出願407,937の記載に従って、アルカリまたはアルカリ土類金属のヨウ化物を用いることも可能である。

【0050】

ヨウ素を含む連鎖移動剤と共に、酢酸エチル、マロン酸ジエチル等のような先行技術で公知のその他の連鎖移動剤が用いられ得る。

フルオロエラストマーの末端のヨウ素の量は、フルオロエラストマーの重量に対して、一般的に0.001重量%~3重量%の間、好ましくは0.01重量%~1重量%の間である。US特許4,035,565およびUS特許4,694,045を参照。

【0051】

さらに、硬化性フルオロエラストマーは、ヨウ素の代わりにまたはヨウ素と共に、鎖中および末端に臭素も含み得る。鎖中の臭素は、公知の方法(例えばUS特許4,035,565、US特許4,745,165、EP 199,138を参照)により導入され得る。または末端臭素はUS特許4,501,869に記載のようにして導入され得る。

【0052】

好ましくは、フルオロエラストマーは鎖中および/または末端にヨウ素原子を含む。

任意に、本発明のフルオロエラストマーは、0重量%~70重量%、好ましくは0重量%~50重量%、さらに好ましくは2重量%~30重量%のフルオロエラストマー+半晶質(パー)フルオロポリマーの混合物の乾燥総重量に対する重量パーセントの量で、半晶質(パー)フルオロポリマーと混合される。

半晶質(パー)フルオロポリマーは、ガラス転移温度 T_g に加えて、少なくとも1つの結晶熔融温度を示す(パー)フルオロポリマーを意味する。

【0053】

半晶質(パー)フルオロポリマーは、0.01モル%~10モル%、好ましくは0.05モル%~7モル%の量の、テトラフルオロエチレン(TFE)ホモポリマー、またはエチレンタイプの不飽和を少なくとも1つ含む1以上のモノマーとのTFEコポリマーにより構成される。

【0054】

エチレン不飽和を有する前記モノマーは、水素化されたおよびフッ素化されたタイプである。水素化されたものの中に、エチレン、プロピレン、アクリルモノマー(例えば、メチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルヘキシルアクリレート)、スチレンモノマーが挙げられ得る。

【0055】

フッ素化されたモノマーの中に、

- ヘキサフルオロプロペン (HFP)、ヘキサフルオロイソブテンのような、 C_3 - C_8 パーフルオロオレフィン；
- ビニルフルオライド (VF)、ビニリデンフルオライド (VDF)、トリフルオロエチレンのような、 C_2 - C_8 の水素化されたフルオロオレフィン、 $CH_2=CH-R_f$ (ここで、 R_f は C_1 - C_6 パーフルオロアルキルである) のパーフルオロアルキルエチレン；
- クロロトリフルオロエチレン (CTFE) のような、 C_2 - C_8 のクロロ-および/またはプロモ-および/またはヨード-フルオロオレフィン；

【0056】

- $CF_2=CFOR_f$ (ここで、 R_f は C_1 - C_6 (パー)フルオロアルキル、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 である) の (パー)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE)；
- $CF_2=CFOX$ (ここで、 X は C_1 - C_{12} アルキル、または C_1 - C_{12} オキシアルキル、または1以上のエーテル基を有する、 C_1 - C_{12} (パー)フルオロ-オキシアルキル、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである) の (パー)フルオロ-オキシアルキルビニルエーテル；フルオロジオキソール、好ましくはパーフルオロジオキソールが挙げられ得る。

【0057】

PAVE、特にパーフルオロメチル-、エチル-、プロピルビニルエーテルおよびフルオロジオキソール、好ましくはパーフルオロジオキソールが、好ましいモノマーである。

本発明のフルオロエラストマーが半晶質 (パー)フルオロポリマーを含むとき、混合は、フルオロエラストマーラテックスと半晶質パーフルオロポリマーラテックスとを所望の割合で混合し、次いでUS特許6,395,834およびUS特許6,310,142に記載されているようにして得られる混合物を共凝固すること (co-coagulating) により行なわれる。

【0058】

あるいは、半晶質 (パー)フルオロポリマーが重合され、次いで該 (パー)フルオロポリマー粒子上でフルオロエラストマーが重合される。このようにして、コア-シェル構造が得られる。

前記のように、エラストメリック (elastomeric) ポリマーについては、結晶部分が実質的に存在してはならないので、それらはDSCで溶融ピークを示さないことを意味する。

【0059】

前記のように、本発明のフルオロエラストマーは、前記の性質：極性物質が加えられた炭化水素中ならびに有機および無機両方の塩基に対する良好な耐化学性と組み合わせられる、例えばTR10 (ASTM D 1329) で示されるような、低温での良好なゴム弾性挙動の改善された組み合わせを示す。

先行技術のフルオロエラストマーと比較した -10 ~ -35 の間に含まれる T_g を有する本発明のフルオロエラストマーは、同じ T_g で行なわれた比較で改善された耐化学性を示す。(実施例を参照)。

【0060】

本出願人は、予測しなかったことにかつ驚くことに、本発明のフルオロエラストマーが高い重合反応速度で得られ、それゆえ、高分子量を有するコポリマーを得ることができることを見出した。本発明のフルオロエラストマーは、高収率で得ることができ、それゆえ、重合の最後に、未反応モノマーを回収することを無用にする。このことは、未反応モノマーの費用のかかる回収法が必要ないので、生産プラントを単純にすることが出来る。

【0061】

本フルオロエラストマーは、US特許4,789,717およびUS特許4,864,006の記載に従って、パーフルオロポリオキシ-アルキレンのエマルジョン、分散体またはマイクロエマルジョンの存在下、水性エマルジョン中でのモノマーの重合により製造される。好ましくは、該合成はパーフルオロポリオキシアルキレン マイクロエマルジョンの存在下に行なわれる。

【0062】

先行技術の周知の方法により、ラジカル開始剤、例えばパーサルフェート、パーホスフ

10

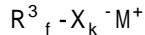
20

30

40

50

エート、アルカリもしくはアンモニウムパーボレートまたはアルカリもしくはアンモニウムパーカーボネートが、第一鉄、第一銅もしくは銀の塩、またはその他の容易に酸化可能な金属と任意に組み合わせて用いられる。反応媒体中に、種々の界面活性剤も任意に存在してもよく、それらの中で、式：



(式中、 R^3_f は C_5-C_{16} (パー)フルオロアルキル鎖または(パー)フルオロポリオキシアルキル鎖であり、 X_k^- は $-COO^-$ または $-SO_3^-$ であり、 M^+ は H^+ 、 NH_4^+ またはアルカリ金属イオンから選択される)

のフッ素化された界面活性剤が特に好ましい。最も一般的に用いられるものの中で、アンモニウムパーフルオロオクタノエート、1以上のカルボキシ基を末端に有する(パー)フルオロポリオキシアルキレン等が思い出される。US特許4,990,283およびUS特許4,864,006を参照。

【0063】

重合反応は、一般的に、25 ~ 150 の間の温度、常圧 ~ 10 MPaまでの間の圧力で行なわれる。

ヨウ素および/または臭素を含む連鎖移動剤の代わりにまたは共に、酢酸エチル、マロン酸ジエチル、エタン等のような先行技術で公知のその他の連鎖移動剤が用いられ得る。

【0064】

前記のように、本発明のフルオロエラストマーは、過酸化物法により硬化される。過酸化物硬化において、好ましくは、フルオロエラストマーは、高分子の鎖中および/または末端にヨウ素および/または臭素原子を含む。

【0065】

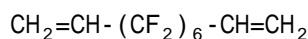
硬化ブレンドに、次の化合物が加えられる：

- 加熱によりラジカルを発生することができるパーオキシド、例えばジアルキルパーオキシド、特にジ-terブチル-パーオキシドおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ(terブチルパーオキシ)ヘキサン；例えばジクミルパーオキシドのようなジアルキルアリールパーオキシド；ジベンゾイルパーオキシド；ジterブチルパーベンゾエート；ジ[1,3-ジメチル-3-(terブチルパーオキシ)ブチル]-カーボネート。その他のパーオキシ系は、例えば特許出願EP 136,596およびEP 410,351に記載されている。

パーオキシド量は、ポリマーに対して、一般的に0.5重量% ~ 10重量%、好ましくは0.6重量% ~ 4重量%である；

【0066】

- ポリマーに対して、一般的に0.5 ~ 10重量%の間、好ましくは1 ~ 7重量%の間の量の硬化助剤；それらの中で、式(1)のビス-オレフィン；トリアリル-シアヌレート、トリアリル-イソシアヌレート(TAIC)、トリス-(ジアリルアミン)-s-トリアジン；トリアリルホスファイト；N,N-ジアリル-アクリルアミド；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；4,6-トリ-ビニル-メチルトリシロキサン等が一般に用いられる；TAICおよび式：



のビス-オレフィンが特に好ましい；

【0067】

任意に、

- Ba、Na、K、Pb、Caのステアレート、ベンゾエート、カーボネート、オキサレートまたはホスファイトのような弱酸塩と任意に組み合わせて、ポリマーに対して、1 ~ 15重量%、好ましくは2 ~ 10重量%の量で、たとえばMg、Zn、CaまたはPbのような2価の金属酸化物または水酸化物から選択される金属化合物；

【0068】

- 無機充填剤、粉末の半晶質フルオロポリマー、顔料、抗酸化剤、安定化剤等のような、その他の慣用の添加剤。

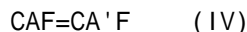
【0069】

本発明の任意の成分の半晶質(パー)フルオロポリマーは、本発明のフルオロエラストマーに対して前に記載されたエマルジョンまたはマイクロエマルジョン重合法により製造される。

【0070】

式(a) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ のモノマーは、次の工程：

I $-120 \sim -20$ 、好ましくは $-100 \sim -40$ の範囲の温度で、任意に、反応条件下で液体でかつ不活性なパーハロゲン化溶媒の存在下に操作し、任意に、フッ素が不活性ガス、例えば窒素またはヘリウムで希釈され、フルオロホルメート CF_3OCOF を元素のフッ素と式：



を有するオレフィン化合物と、液相中で反応して、式：



(式中、AおよびA'は互いに同一または異なって、H、ClまたはBrである。但し、それらは両方Hでない)

のフルオロハロゲンエーテルを得ること；

【0071】

II 化合物(V)のAおよびA'が両方ハロゲンのときは脱ハロゲン化、またはAもしくはA'の1つが水素で、もう一方がハロゲンであるときは脱ハロゲン化水素によって製造され得る。

【0072】

用いられる脱ハロゲン化または脱ハロゲン化水素反応は、先行技術で周知である。 $\text{CF}_3\text{OF/CO}$ のモル比は、0.1~10の間、好ましくは0.2~5の間、より好ましくは0.5~2の間である。フルオロホルメート工程Iのフッ素化で用いられる任意のパーハロゲン化溶媒は、好ましくは、その鎖中に1以上の酸素原子および/またはその末端にアミニック(aminic)基を任意に有する、フッ素および/または塩素を含む有機化合物である。パーハロゲン化溶媒がパーフッ素化されているとき、それは、例えば、パーフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロアミン、またはそれぞれの混合物の中から選択され得る。

【0073】

フルオロホルメート CF_3OCOF は、 $80 \sim 250$ の間、好ましくは $120 \sim 230$ の間、さらに好ましくは $150 \sim 200$ の間の温度に維持された反応器中に反応物を供給することによって、 CF_3OF (フルオロオキシパーフルオロメタン) と CO の気相での熱反応により高い変換率および選択性で製造され得る。

【0074】

CF_3OCOF を含む反応混合物は、混合物成分を分離することなく、工程Iの反応器中に直接供給され得る。このようにして、全体の工程が特に単純かつ効率的になる。前記のように、 CF_3OF の変換率および CF_3OCOF への選択性は高い。(実施例を参照)。

【0075】

CF_3OCOF を製造するための記載された本方法において、 $80 \sim 250$ の範囲に反応温度を上げることにより、変換率は上がっても、高い選択性は実質的に維持される。

【0076】

CF_3OCOF を製造するためのもう1つの方法は、冷却された石英の鞘に収納され、反応混合物中に浸された水銀高圧UVランプを備えた反応器中に、2つの反応物を供給することによる、 $0 \sim 100$ の間、好ましくは $20 \sim 50$ の間の温度での紫外線照射の存在下での液相中の光化学ルートによる。本出願人は、この方法が高い選択性を有することを見出した。さらに、気相中で行なわれる反応に比べてより高収率が得られる。この方法は、好ましくは、パーフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、パーフッ素化3級アミン、フルオロクロロカーボン、またはそれらの混合物から選択される、不活性なパーフッ素化溶媒の存在中でかつ反応条件下で液体状態で行なわれる。

【0077】

CF₃OCOFを製造するための方法において、CF₃OFの変換が定量的でないとき、反応器から出てくる気流は、未反応の反応物と一緒に反応生成物から形成される混合物を含む。CF₃OFは、該気流を、フッ素化オレフィン、例えばCFCI=CFCIを含む冷却トラップ中に通すことにより除去され得る。後者はCF₃OFと反応し、フルオロハロゲンエーテルを形成し、次で、分別蒸留により、CF₃OCOFが分離され、それは工程Iで利用可能である。

【0078】

あるいは、反応器から出てくる気流は、フルオロホルメートCF₃OCOFを濃縮するために冷却され、次いで、CF₃OFとCOが分離され、それらは、前記の範囲にCF₃OF/CO比を保つことにより、反応器に再循環され得る。

【0079】

CF₃OCOFは、好ましくは、80 ~ 250 の温度で、フルオロオキシパーフルオロメタンと一酸化炭素を反応させることにより製造される。

CF₃OCOFが製造される反応器は、好ましくはガラス、例えばPTFE、PFAのような不活性なパーフッ素化プラスチック、例えばAISI 316のような金属合金から作られ、反応が起こる場所がガラスまたはパーフッ素化プラスチックでコーティングされるのが好ましい。より好ましくは、ガラスまたはフッ素化プラスチックが用いられる。

【0080】

前記のように、本発明のフルオロエラストマーは、-10 ~ -35 の間のT_gを示し、実質的に-COF末端基を有せず、前記で定義された耐化学性ならびに広い温度範囲、高温および低温の両方で機械的特性および圧縮永久歪の改善された組み合わせを有する。

【0081】

本発明のさらなる目的は、VDFベースのフルオロエラストマーを硬化することによって得られる製品である。

該製品は、-35 より高い温度から250 までの温度で使用可能であり、改善された機械的特性および弾性ならびに耐化学性を示す。

【0082】

本出願人は、もし、重合後に、前記分析法によって、フルオロエラストマー中に-COF末端基の量を実質的に存在しなければ、機械的特性と圧縮永久歪との最良の組み合わせが、広い温度範囲、高温および低温の両方で得られることを見出した。

【0083】

望まれるとき、0.05 mmol/Kgより低い-COF末端基の量および前記で定義されたT_gを有する本発明のフルオロエラストマーは、0.05 mmol/Kgより高い-COF末端基の量を含むフルオロエラストマーと混合され得る。

好ましくは、本発明のフルオロエラストマーの量は、-COF末端基を示すフルオロエラストマーも含む組成物中のフルオロエラストマーの全重量に対して、少なくとも5~10重量%、好ましくは20~40重量%、より好ましくは50重量%である。

【0084】

これらの組成は、種々の方法で得ることができる。例えば、-COF末端基を与えるモノマー、例えばパーフルオロプロピルビニルエーテルが重合で用いられるとき、本発明による改善された性質を得るために、一部の重合は-COFポリマー末端基を与えるコモノマーの非存在下に行なわれ、それゆえ、実質的に-COF末端基を有しないポリマーフラクションが得られ、前記の性質の改善された組み合わせを可能にする。例えば、-COF末端を有しないポリマーフラクションは、少なくとも5~10重量%、好ましくは20~40重量%、より好ましくは50重量%でなければならない。代替法は、実質的に-COF末端基を有しないポリマーフラクションと-COFを含むポリマーとを前記の割合で混合することである。

【0085】

0.05 mmol/Kgより高い量で-COF末端基を含むフルオロエラストメリック(fluoroelastomeric)ポリマーは、次のコモノマーを含む：

- (パー)フルオロジオキソール、好ましくは次の式：

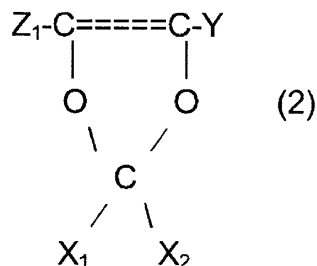
10

20

30

40

【化2】



(式中、

10

Y = F、ORf₁ (ここで、Rf₁はC₁-C₅パーフルオロアルキル基であり、好ましくは、Rf₁はCF₃である)であり；

X₁およびX₂は互いに同一または異なって、FおよびCF₃の中から選択され、好ましくはFであり；

Z₁はF、H、Clから選択され、好ましくはFである)

を有する(パー)フルオロジオキソール；

【0086】

- 式：CF₂=CFORf (ここで、RfはC₃パーフルオロアルキル基である)のパーフルオロアルキルビニルエーテル；

- CF₂=CFOXa パーフルオロオキシアルキルビニルエーテル (ここで、Xaは、1以上のエーテル基を有するC₃-C₁₂パーフルオロオキシアルキル基、例えばパーフルオロ-2-プロポキシ-プロピルである)；

20

【0087】

- 一般式：CFX_{A1}=CX_{A1}OCF₂OR_{A1} (A-I) (ここで、R_{A1}は直鎖状もしくは分枝鎖状のC₂-C₆(パー)フルオロアルキル基またはC₅-C₆環式基、あるいは1~3の酸素原子を含む、直鎖状もしくは可能なときは分枝鎖状のC₂-C₆(パー)フルオロオキシアルキル基であり；R_{A1}が前記のフルオロアルキルまたはフルオロオキシアルキル基であるとき、それは、同一または異なって、次の：H、Cl、Br、Iから選択される1~2原子を含むことができ；X_{A1} = F、Hである)のフルオロビニルエーテル(MOVE)；一般式：CFX_{A1}=CX_{A1}OCF₂-OCF₂CF₂Y_{A1} (A-II) (ここで、Y_{A1} = F、OCF₃であり；X_{A1}は上記のとおりである)；特に(MOVE 1)CF₂=CFOCF₂OCF₂CF₃ (A-III) および(MOVE 2)CF₂=CFOCF₂OCF₂CF₂OCF₃ (A-IV) が好ましい。

30

【0088】

1つは-COF末端基を含み、もう1つは-COF末端基を有しない、2つのフルオロエラストマーの混合物は、重合中に-COF末端基を与える1以上のモノマーを加えることにより、直接得られる。

【実施例】

【0089】

以下の実施例は、限定的目的を有せずに、本発明を説明する。

実施例

分析方法

40

ポリマーTgの測定

Tgは、ASTM D 3418法に従って、DSC分析により測定された。実施例中に示されたTg値は中点(mid-point)Tgである。

【0090】

-COF極性末端基の測定

モノマーの重合の最後に、ポリマーは、-20 °Cでの冷凍による凝固、続いて室温で、ポリマーが底に沈殿するスラリーが得られるまで解凍することにより単離される；次いで、ポリマーは、脱イオン水で2回洗浄され、恒量になるまで、ストーブ中90 °Cで乾燥される(約12時間)；-COFポリマー末端基は、50~300ミクロンの厚さを有するポリマーフィルムについて、4000 cm⁻¹~400 cm⁻¹で最初の走査を行なって最初のスペクトルを得、該フ

50

フィルムをアンモニア飽和蒸気中に12時間置き、次いで最初のIRスペクトルと同じ条件下でIR最終スペクトルを測定し、最初のスペクトルから最終のスペクトルを差し引いて、「差スペクトル」を得、次式：

【0091】

【数2】

「差スペクトル」

【フィルム重量(g)/フィルム面積(cm²)】

により標準化することによる、ニコレット(登録商標)ネクサスFT-IR装置(256走査、解像度2 cm⁻¹)を用いたFT-IR分光分析法によって測定される；

【0092】

次いで、アンモニア蒸気と反応した-COF末端基に関連する光学密度が測定され、(-COF末端基)は、この反応物により、検知可能なピークを生じる；光学密度は、M. Piancaらによる論文 "End groups in fluoropolymers", J. Fluorine chem. 95 (1999), 71-84 (ここに、参考文献として組み込まれる)の73頁、表1に報告されている、215リッター/(mol × cm)に等しい、1884 cm⁻¹での-COF基のモル吸光係数を用いて、mmol/ポリマーKgに変換される；実測値はポリマーのKg当たりの末端基-COFのミリモルとして残留-COF末端基の濃度を表わす；本発明のフルオロエラストマーのスペクトルにおいて、-COF末端基に関連するバンド(1900-1830 cm⁻¹)は検知されず、この方法の感度限界は0.05 mmol/Kgである。

【0093】

極性物質が加えられた炭化水素に対する耐化学性

ASTM D 471標準が用いられる。

15容積%の無水メタノールを含む、フューエル(Fuel) C+メタノールの混合物である溶媒M 15(フューエルI)が用いられる。試料を該混合物中に40 で168時間浸し続けた。

【0094】

実施例A

ガラス反応器中、170 での熱反応によるCF₃OCOFの製造

内径55.6 mm、長さ510 mmを有し、6×6ガラス ラッシュヒ リング(フリーな内部容量842 ml)を充填した、電気抵抗によるサーモスタットを保持した管状のガラス反応器を用いる

。US特許4,400,872に記載されたようにして合成したCF₃OFの気流(1.5リッター/時間)と同時にCO気流(1.5リッター/時間)を、反応器中に5時間、170 の温度を維持して供給する。反応器から出てくる気流を、イン ライン・ガスクロマトグラフ分析により連続的に分析する。

【0095】

反応器から出てくる気流を、残留CF₃OFがオレフィンと反応してCF₃OCFCICF₂Clを与えるように、CFCl=CFCl (A 1112)の15 gを含む-110 に維持したトラップ中で、CO以外を濃縮する。

生じた混合物の分別蒸留後に、99.8%の純度でCF₃OCOFを33.9 g(供給されたCF₃OFに対するモル収率76.5%)；CF₃OCFCICF₂Clを12.3 g；COF₂を3.4 g得る。

供給されたCF₃OFを基に計算して、変換率は84.5%、選択性は90%である。

【0096】

実施例B

PTFE反応器中、170 での熱反応によるCF₃OCOFの製造

内径4 mm、長さ13.2 mのPTFE管状サーモスタット付き反応器を使用する。

CF₃OFの気流(1.5リッター/時間)およびCOの気流(2.0リッター/時間)を同時に、170 の温度に維持した反応器中に供給する。

反応器から出てくる気流をガスクロマトグラフィーで分析し、それは、次のモル組成：CF₃OF(7.3%)、CF₃OCOF(54.2%)、COF₂(9.1%)およびCO(29.4%)を有する。

【 0 0 9 7 】

実施例C

PTFE反応器中、120 °での熱反応によるCF₃OCOFの製造

120 °の温度に維持した、実施例Bで使用したのと同じ反応器に、CF₃OFの気流（1.5リッター/時間）およびCOの気流（2.0リッター/時間）を同時に6時間供給する。反応器から出てくる気流をガスクロマトグラフィーで分析し、それは、過剰なCOは除外して、次のモル組成：CF₃OF(86.7%)、CF₃OCOF(13.3%)を有する。

反応器から出てくる気流を、残留CF₃OFがオレフィンと反応するように、A 1112(50 g)を含む-110 °に維持したトラップ中で、CO以外を濃縮する。

生じた混合物の分別蒸留後に、99%の純度でCF₃OCOFを6.8 g得る。

変換されたCF₃OFを基に計算して、選択性は98%である。変換率は13.0%である。

10

【 0 0 9 8 】

実施例D

AISI 316反応器中、170 °での熱反応によるCF₃OCOFの製造

内径4 mm、長さ11.3 mのAISI 316管状サーモスタット付き反応器を使用する。

CF₃OFの気流（1.5リッター/時間）およびCOの気流（1.5リッター/時間）を同時に、170 °の温度に維持した反応器中に6時間供給する。反応器から出てくる気流を、A 1112(30 g)を含む-110 °に維持したトラップ中で濃縮する。

トラップ成分の分別蒸留後に、99%の純度でCF₃OCOFを31.2 g、フルオロハロゲンエーテルを31.8 gおよびCOF₂を3.7 g得る。変換率は66.6%で、選択性は86.5%である。

20

【 0 0 9 9 】

実施例E

光化学反応によるCF₃OCOFの製造

攪拌装置および光源150 W、光学経路1 cmのUVランプ Hanau TQ 150を備えた300 mlの円柱状ガラス反応器に、パーフルオロポリエーテル ガルデン(登録商標) LS-165(500 g)を供給する。次いで、He(3.0リッター/時間)で希釈したCF₃OF(2.0リッター/時間)およびCO(2.0リッター/時間)を、同時に、5時間供給する。

反応器から出てくる気体を、A 1112(30 g)を含む-110 °に維持したトラップ中で濃縮する。濃縮した混合物の分別蒸留後に、純度99%でCF₃OCOF(22.9 g)、フルオロハロゲンエーテルCF₃OCFCICF₂-Cl(41.8 g)、COF₂(5.8 g)、トリフルオロメチルカーボネート(5.4 g)を得る。

30

CF₃OF変換率は60.5%である。選択性は63.6%である。

【 0 1 0 0 】

実施例F

CF₃OCOFと元素のフッ素および式CFCl=CFClのフルオロオレフィンとの反応および続くフルオロハロゲンエーテルの脱ハロゲン化による式(a)のモノマーの取得

CFCl=CFCl(A 1112)(20 g)、実施例Aで得られたCF₃OCOF(30 g)をガラス反応器(50 ml)に移す。生じた溶液を-100 °に維持し、窒素で希釈されたフッ素を、1リッター/時間の流速でバブルする。

反応の最後での物質収支は92%であり、反応粗生成物(52 g)の¹⁹F-NMR分析は、フルオロホルメートの変換率が54%で、フルオロハロゲンエーテルCF₃OCF₂OCFCICF₂Clを与える選択性は93%であることを示す。未反応のフルオロホルメートを、攪拌下に水を加えることにより、反応粗生成物から除く。それを25 °にし、有機相を回収し、MgSO₄で乾燥する。混合物を濾過し、得られる残留物を蒸留し、74 °で沸騰する、純度99%のフルオロハロゲンエーテルに相当するフラクション(31.8 g)を回収する。

40

【 0 1 0 1 】

フルオロハロゲンエーテルの脱ハロゲン化を、機械的攪拌装置、温度計、滴下ロート、蒸留カラムおよび-78 °のトラップ装置を備えたフラスコ(1リッター)を用いて行なう。ジメチルホルムアミド(DMF)(450 ml)、亜鉛末(62 g)およびZnCl₂(8.3 g)をフラスコ中に供給する。懸濁液の温度を80 °にし、前の反応により単離されたフルオロハロゲンエーテル

50

(150 g)を加える。添加終了後、混合物を1時間反応させる。最後には温度が120 になるまで徐々に上がり、さらに1時間反応させる。最後に、それを取りはずし、そこから純度99% (沸点23)の式(a) $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ のモノマー(106 g)を回収する。

【0102】

実施例1

マイクロエマルジョンの製造

次の成分を、以下に示される量で混合して、マイクロエマルジョン(1リッター)を得る

- ：
- 式： $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$ (ここで、 $n/m = 10$ である)の、平均分子量600 g/molで、1つの酸末端基を有するパーフルオロポリオキシアルキレン(220.7 ml)； 10
- 30容積%の NH_3 水溶液(220.7 ml)；
- 脱イオン水(427.6 ml)；
- 式： $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ (ここで、 $n/m = 20$ である)の、平均分子量450 g/molを有するガルデン(登録商標) D02(131 ml)。

【0103】

実施例2

VDF/TFE/PMVE/モノマー(a)(65/14/16/5 モル%)コポリマー

630 rpmで作動する攪拌装置を備えたオートクレーブ(5リッター)中を脱気した後、脱イオン水(3.5リッター)および実施例1に記載したようにして得たマイクロエマルジョン(35 ml)を導入した。 20

オートクレーブ内を70 に加熱し、反応の間中、この温度を維持した。次いで、1,4-ジヨードパーフルオロブタン($\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$)(4.93 g)を、オートクレーブ中に導入した。

【0104】

次いで、オートクレーブの内圧を、次のモノマーの混合物(その組成はモル%で、VDF 57%、TFE 14.5%、PMVE 24%、式(a)のモノマー 4.5%である)で16 bar(1.6 MPa)にする。

次いで、オートクレーブ中に、

- 開始剤としてアンモニウム パーサルフェート(APS)(0.35 g)；
 - 式 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ のビス-オレフィン(2.25 g)；
- (該化合物の添加は、重合の最初から開始し、モノマーの変換が5%増加するごとに、それぞれ0.113 gの全20分割で行なった)； 30
- を導入する。

【0105】

全重合の間、混合物(モル%で)：VDF 62%、TFE 16%、PMVE 17%、式(a)のモノマー 5%を供給することにより、16 bar(1.6 MPa)の一定圧力を維持する。

モノマーの変換100%に相当する、94分の反応後、オートクレーブを冷却し、ラテックスを排出する。

ラテックスをアンモニウム サルフェート溶液(ラテックス各リッターに対して $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を6グラム)で凝固し、空気循環ストーブ中、90 で24時間乾燥する。

ポリマー 529 gを得る。 40

供給されたモノマーに対して反応したモノマーの量は、92.7%の結果になる。

【0106】

アセトン中、熱くして溶かしたポリマーの ^{19}F -NMR測定により、ポリマー中のモノマー(a)のモルパーセントを5.1%、VDFを64.6%、TFEを14.2%およびPMVEを16.1%と決定する。

DSCにより測定されたTgは-31.5 である。

得られたポリマーを、表1に示すphrの割合で、架橋添加剤とロール間隙混合機(roll open mixer)中で混合する。機械的特性、耐化学性、圧縮永久歪およびTgを表1に示す。

【0107】

実施例3

VDF/TFE/HFP/PMVE/モノマー(a)(67/8/9/6/11 モル%)コポリマー

630 rpmで作動する攪拌装置を備えたオートクレーブ(5リッター)中を脱気した後、脱イオン水(3.5リッター)および実施例1に記載したようにして得たマイクロエマルジョン(35 ml)を導入した。

オートクレーブ内を70 に加熱し、反応の間中、この温度を維持した。次いで、1,4-ジヨードパーフルオロブタン($C_4F_8I_2$)(7.39 g)を、オートクレーブ中に導入した。

【0108】

次いで、オートクレーブの内圧を、次のモノマーの混合物(その組成はモル%で、VDF 51.5%、TFE 4%、HFP 24.5%、PMVE 8%、式(a)のモノマー 12%である)で16 bar(1.6 MPa)にする。

次いで、オートクレーブ中に、

- 開始剤としてアンモニウム パーサルフェート(APS)(0.35 g) ;
- 式 $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ のビス-オレフィン(3.38 g) ;

(該化合物の添加は、重合の最初から開始し、モノマーの変換が5%増加するごとに、それぞれ0.169 gの全20分割で行なった)

を導入する。

【0109】

全重合の間、混合物(モル%で) : VDF 65%、TFE 7%、HFP 13%、PMVE 5%、式(a)のモノマー 10%を供給することにより、16 bar(1.6 MPa)の一定圧力を維持する。

モノマーの変換100%に相当する、173分の反応後、オートクレーブを冷却し、ラテックスを排出する。

ラテックスをアンモニウム サルフェート溶液(ラテックス各リッターに対して $Al_2(SO_4)_3$ を6グラム)で凝固し、空気循環ストーブ中、90 で24時間乾燥する。

ポリマー 894 gを得る。

供給されたモノマーに対して反応したモノマーの量は、86.7%の結果になる。

【0110】

アセトン中、熱くして溶かしたポリマーの ^{19}F -NMR測定により、ポリマー中のモノマー(a)のモルパーセントを10.7%、VDFを66.8%、TFEを7.7%、HFPを9.0%、PMVEを5.8%と決定する。

DSCにより測定されたTgは-33.4 である。

得られたポリマーを、表1に示すphrの割合で、架橋添加剤とロール間隙混合機中で混合する。機械的特性、耐化学性、圧縮永久歪およびTgを表1に示す。

【0111】

実施例4

VDF/TFE/HFP/モノマー(a)(59/19/8/14 モル%)コポリマー

630 rpmで作動する攪拌装置を備えたオートクレーブ(5リッター)中を脱気した後、脱イオン水(3.0リッター)および実施例1に記載したようにして得たマイクロエマルジョン(30 ml)を導入した。

オートクレーブ内を70 に加熱し、反応の間中、この温度を維持した。次いで、1,4-ジヨードパーフルオロブタン($C_4F_8I_2$)(4.93 g)を、オートクレーブ中に導入した。

【0112】

次いで、オートクレーブの内圧を、次のモノマーの混合物(組成はモル%で、VDF 52.0%、TFE 20%、HFP 17.5%、式(a)のモノマー 9.5%である)で、16 bar(1.6 MPa)にする。

次いで、オートクレーブ中に、

- 開始剤としてアンモニウム パーサルフェート(APS)(0.30 g)

を導入する。

【0113】

全重合の間、混合物(モル%で) : VDF 59.5%、TFE 19%、HFP 12%、式(a)のモノマー 9.5%を供給することにより、16 bar(1.6 MPa)の一定圧力を維持する。

モノマーの変換100%に相当する、118分の反応後、オートクレーブを冷却し、ラテックスを排出する。

ラテックスをアンモニウムサルフェート溶液(ラテックス各リッターに対して $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ を6グラム)で凝固し、空気循環ストーブ中、90℃で24時間乾燥する。

【0114】

ポリマー 568 gを得る。

アセトン中、熱くして溶かしたポリマーの ^{19}F -NMR測定により、ポリマー中のモノマー(a)のモルパーセントを14.3%、VDFを58.7%、TFEを19.1%、HFPを7.9%と決定される。

DSCにより測定されたTgは-34.4℃である。

得られたポリマーを、表1に示すphrの割合で、架橋添加剤とロール間隙混合機中で混合する。機械的特性、耐化学性、圧縮永久歪およびTgを表1に示す。

10

【0115】

実施例5比較

ソルヴェイ ソレクシスより販売されている工業用ポリマー商標PL455(登録商標)を用いる。

アセトン中、熱くして溶かしたポリマーの ^{19}F -NMR測定により、ポリマー中のモノマーのモルパーセントは、次の：VDF 78.5%、TFE 4%、PMVE 17.5%である。

DSCにより測定されたTgは-33.0℃である。

得られたポリマーを、表1に示すphrの割合で、架橋添加剤とロール間隙混合機中で混合する。機械的特性、耐化学性、圧縮永久歪およびTgを表1に示す。

20

【0116】

実施例6比較

VDF/TFE/HFP/MOVE 1(モル%)60/19/6.5/14.5のコポリマー

該ポリマーを、MOVE 3の代わりにMOVE 1を用いた以外は、実施例4を繰り返すことにより得た。

IR測定により、該ポリマーは0.05 mmol/Kgより高い量で-COF末端基を含む結果となる。

【0117】

表1に対するコメント

表1は、Tgが同じであっても、硬度の変化、重量の変化および容積の変化として表わされる耐化学性が、先行技術のフルオロエラストマーと比較して、本発明のフルオロエラストマーはより良い結果となることを示している。実施例4の場合、改善された耐化学性に加えて、本フルオロエラストマーはより低いTgも示す。

30

【0118】

【表 1】

表1

実施例	2	3	4	5 比較
組成:				
ルペルコ(Luperco)101 XL 45 phr	2	2	2	2
ドリミックス(Drimix) TAIC 75% "	5	5	5	5
ZnO "	5	5	5	5
ブラック MT N990	30	30	30	30
機械的特性 230℃で1+4時間の後硬化後 (ASTM D 412-83)				
M100 Mpa	6.1	5.7	6.1	4.6
破断応力 "	16.4	17.1	16.9	18.0
破断点伸び %	199	214	191	227
硬度 ショアー A	69	67	71	71
性質の変化 40℃で168時間後のM15中での エージング後				
Δ 硬度(ポイント)	-5	-4	-2	-9
Δ 重量 (%)	6.5	5.1	2	10.1
Δ 容積 (%)	15.8	12.3	7.1	23.5
圧縮永久歪 200℃ 7時間 O-リング(ASTM D 395) (%)	21	20	21	27
Tg (°C)	-31.5	-33.4	-34.4	-33

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 スタンガ, ミレナ
イタリア、アイ - 21040 オリッジョ (ヴァレーゼ)、ヴィア アッラ カシーナ ムスキオ
ーナ、26

(72)発明者 トリウルジ, フランチェスコ
イタリア、アイ - 20127 ミラノ、ヴィア エフ・ティー・マリネッティ、3

審査官 北澤 健一

(56)参考文献 特開2004-163927(JP, A)
特開2004-219579(JP, A)
特開2003-160616(JP, A)
特開2006-045566(JP, A)
特開2006-052399(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F
CA、REGISTRY(STN)