

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6154472号
(P6154472)

(45) 発行日 平成29年6月28日 (2017. 6. 28)

(24) 登録日 平成29年6月9日 (2017. 6. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 8/20 (2006. 01)
C O 8 F 214/26 (2006. 01)C O 8 F 8/20
C O 8 F 214/26

請求項の数 3 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2015-534642 (P2015-534642)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成25年9月26日 (2013. 9. 26)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2015-530465 (P2015-530465A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成27年10月15日 (2015. 10. 15)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/061843		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02014/052539		アメリカ合衆国デラウェア州19805.
(87) 国際公開日	平成26年4月3日 (2014. 4. 3)		ウィルミントン. センターロード974.
審査請求日	平成28年9月9日 (2016. 9. 9)		ピー・オー・ボックス2915. チェスナ
(31) 優先権主張番号	61/706, 826		ット・ラン・プラザ
(32) 優先日	平成24年9月28日 (2012. 9. 28)	(74) 代理人	110001243
(33) 優先権主張国	米国 (US)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(31) 優先権主張番号	61/706, 830	(72) 発明者	クリストファー ジェイ. ビッシュ
(32) 優先日	平成24年9月28日 (2012. 9. 28)		アメリカ合衆国 19348 ペンシルベ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ニア州 ケネット スクエア クウエイル
早期審査対象出願			レーン 112
			最終頁に続く

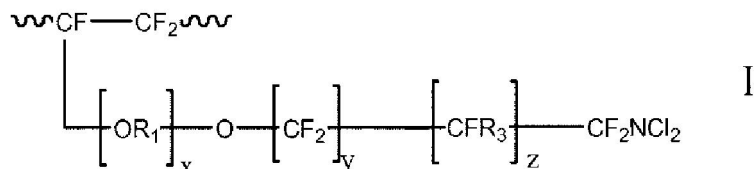
(54) 【発明の名称】 ジクロロアミノ官能基化フルオロポリマーおよび製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の構造 I

【化 1】



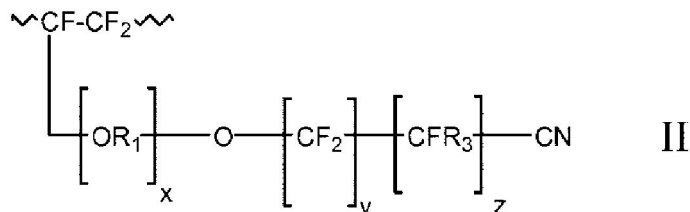
で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するジクロロアミノ官能基化ポリマーであって、式中、 x は、0～3の範囲の整数であり； y は、0～6の範囲の整数であり； z は、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、 a は、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、 y および z が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能

基化ポリマーは、 1 J/g よりも大きい融解潜熱と関連する 180 よりも上の結晶融点をまったく持たないジクロロアミノ官能基化ポリマー。

【請求項 2】

エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、 $0.5 \sim 50$ モル%のモル濃度の構造 I I

【化 2】



10

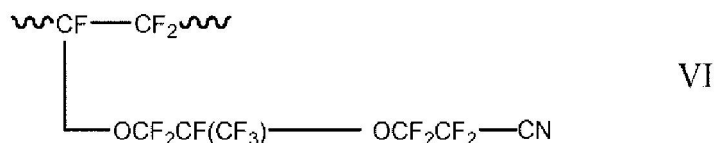
で表される繰り返し単位とを含むシアノ官能基化ポリマーと、 $-6 \sim 200 \text{ psi}$ の範囲の圧力の $\text{Cl}-\text{F}$ を、 $20 \sim 150$ の範囲の温度で、化合させる工程を含む方法であって、式中、 x は、 $0 \sim 3$ の範囲の整数であり； y は、 $0 \sim 6$ の範囲の整数であり； z は、 $0 \sim 3$ の範囲の整数であり； $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、 a は、 $0 \sim 6$ の範囲の整数であり、 R_2 は、 F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、 F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルであり；ただし、 y および z が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記シアノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した 3 個以上のビニル水素を持たない方法。

20

【請求項 3】

テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロメチルビニルエーテルの繰り返し単位と、 $0.5 \sim 5$ モル%の範囲のモル濃度の構造 V I：

【化 3】



30

で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するシアノ官能基化ポリマーと、 $5 \sim 25 \text{ psi}$ の圧力の $\text{Cl}-\text{F}$ を、 $60 \sim 80$ の範囲の温度で、化合させる工程を含む $\text{Cl}-\text{F}$ 付加方法であって、前記シアノ官能基化ポリマーが、 1 J/g よりも大きい融解潜熱と関連する 150 よりも上の結晶融点をまったく持たない方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

関連出願の相互参照

本発明は、2012年9月28日出願の、「Dichloroamino-Functionalized Fluoropolymer」という名称の、米国仮特許出願第61/706,826号明細書；および2012年9月28日出願の、「Process For Preparing Fluoropolymer Having Dichloroamine-Functionalized Perfluorovinyl Ether Pendant Group」という名称の、米国仮特許出願第61/706,830号明細書に対する優先権を主張するものである。

【0002】

本発明は、 $-\text{CF}_2\text{NCl}_2$ で終わるジクロロアミノ官能基化パーフルオロエーテルペン

50

ダント基で特徴づけられる新規フルオロポリマーに関する。そのようにして形成されたポリマーは架橋性であり、造形品および光画像形成コーティングの製造に有用である。本新規フルオロポリマーは、熱処理して高度に安定したパーフルオロアルキレン架橋を持った架橋フルオロポリマーを形成することができる。本新規フルオロポリマーは、シアノ官能基化フルオロポリマーを $\text{Cl}-\text{F}$ で処理することによって都合よくは製造される。

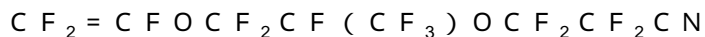
【背景技術】

【0003】

Hynesら、*inorganic Chemistry*, 5(3) 488-489 (1966年3月)は、式 $\text{R}_f\text{CF}_2\text{NCl}_2$ (式中、 R_f は CF_3 または C_2F_5 である) の組成物を開示している。また、 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{NCl}_2$ 、および $\text{NCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NCl}_2$ も開示されている。それぞれ、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CN}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CN}$ 、 $\text{CCl}-\text{F}_2\text{CN}$ 、および $\text{CF}_2(\text{CN})_2$ の凝縮蒸気を、 $\text{Cl}-\text{F}$ と -78 で反応させ、引き続き 0 に温めることによるそれらの化学種の合成方法がさらに開示されている。構造 $\text{R}_f\text{CF}_2\text{N}=\text{NCF}_2\text{R}_f$ (式中、 R_f は、 CF_3 、 C_2F_5 、または $\text{CCl}-\text{F}_2$ である)、ならびに出発原料が $\text{NCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{NCl}_2$ であった場合には環状構造で、とりわけ、表されるアゾ化合物へのフッ素化クロロアミンの約 200 での熱分解変換がさらに開示されている。アゾ $\text{R}_f\text{CF}_2\text{N}=\text{NCF}_2\text{R}_f$ の後続加熱分解は、複数の反応経路に従うと報告されている (Scherer, Jr. ら, *International Journal of Kinetics*, 26, 73 (1994))。

【0004】

Logothetis, 米国特許第 5,447,993 号明細書は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)およびニトリル含有硬化部位モノマーのコポリマーであるニトリル含有フルオロエラストマーを開示している。構造



で表される硬化部位モノマーが特に好ましい。

【0005】

架橋を触媒することができるスズ触媒、過酸化物、およびジエンまたはトリエン架橋助剤を使用することを含むニトリル含有フルオロエラストマーの架橋方法であって、先ず 150~220 に加熱し、引き続き 250~310 にさらに加熱することを含む方法もまた Logothetis に開示されている。二次加熱は、熱的に安定である硬化試料を生成すると言われている。

【発明の概要】

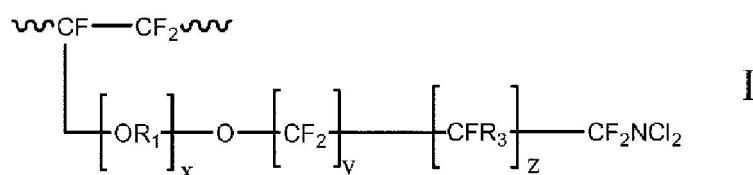
【課題を解決するための手段】

【0006】

一態様では本発明は、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5~50モル%のモル濃度の構造 I

【0007】

【化1】



【0008】

で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するジクロロアミノ官能基化ポリマーであって、式中、 x は、0~3の範囲の整数であり、 y は、0~6の範囲の整数であり、 z は、0~3の範囲の整数であり； $\text{R}_1=(\text{CF}_2)_a\text{CFR}_2$ (ここで、 a は、0~6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである) であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_1

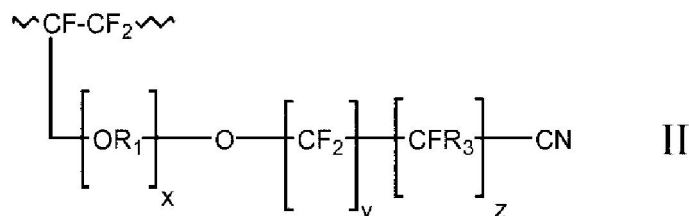
\sim_6 パーフルオロアルキルであり；ただし、 y および z が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1 gよりも大きい融解潜熱と関連する180よりも上の結晶融点をまったく持たないポリマーを提供する。

【0009】

別の態様では、本発明は、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の構造Ⅱ

【0010】

【化2】



【0011】

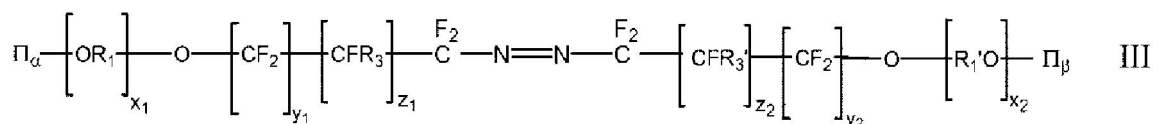
で表される繰り返し単位とを含むシアノ官能基化ポリマーと、C1-Fを、20～150の範囲の温度で、化合させる工程を含むC1-F付加方法であって、式中、 x は、0～3の範囲の整数であり、 y は、0～6の範囲の整数であり、 z は、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、 a は、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、 y および z が両方ともゼロであることはあり得ず、さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たない方法を提供する。

【0012】

別の態様では本発明は、構造Ⅲ

【0013】

【化3】



【0014】

で表されるアゾ架橋ポリマーであって、式中、およびのそれぞれは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の範囲のモル濃度でのアゾ架橋繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルであり； x_1 および x_2 はそれぞれ独立して、0～3の範囲の整数であり； y_1 および y_2 はそれぞれ独立して、0～6の範囲の整数であり、 z_1 および z_2 はそれぞれ独立して、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、 a は、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； $R_1' = (\text{CF}_2)_{a'} \text{CFR}_2'$ （ここで、 a' は、0～6の範囲の整数であり、 R_2' は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 および R_3' はそれぞれ独立して、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、 y_1 および z_1 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、 y_2 および z_2 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記およびポリマーラジカルの骨

10

20

30

40

50

格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；さらにただし、およびは、同じもしくは異なるものであり得るポリマーを提供する。

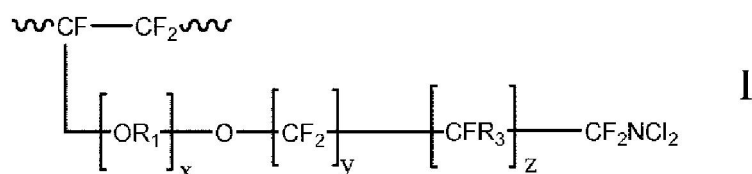
【0015】

別の態様では、本発明は、第1骨格鎖を有する第1ジクロロアミノ官能基化ポリマーおよび第2骨格鎖を有する第2ジクロロアミノ官能基化ポリマーを化合させて反応混合物を形成する工程と、前記このように形成された反応混合物を、前記第1および第2ポリマーの少なくとも一部を架橋生成物へ変換するのに十分な期間、その少なくとも一部が200～425nmの波長範囲にある、紫外線照射への露光にかける工程であって、各前記第1および第2骨格鎖が、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の範囲のモル濃度の構造I

10

【0016】

【化4】



【0017】

で表されるジクロロアミノ官能基化繰り返し単位とを含む工程とを含むアゾ形成方法であって、式中、xは、0～3の範囲の整数であり、yは、0～6の範囲の整数であり、zは、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、yおよびzが両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1J/gよりも大きい融解潜熱と関連する180よりも上の結晶融点をまったく持たず；ここで、前記第1ポリマーおよび前記第2ポリマーは、同じもしくは異なるものであり得る方法を提供する。

20

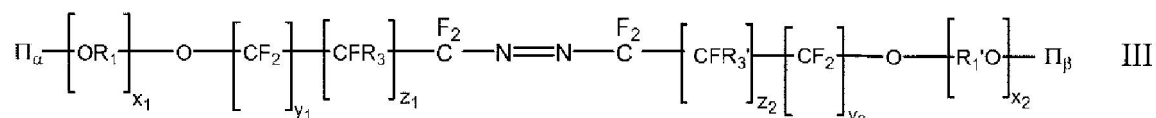
30

【0018】

さらに別の態様では、本発明は、アゾ架橋ポリマーを、前記アゾ架橋ポリマーの少なくとも一部をパーフルオロアルキル架橋ポリマー構造へ変換するのに十分な期間、200～350の範囲の温度にさらす工程を含む架橋安定化方法であって；前記アゾ架橋ポリマーが構造II

【0019】

【化5】



40

【0020】

で表され、式中、およびのそれぞれは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の範囲のモル濃度でのアゾ架橋繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルであり； x_1 および x_2 はそれぞれ独立して、0～3の範囲の整数であり； y_1 および y_2 はそれぞれ独立して、0～6の範囲の整数であり、 z_1 および z_2 はそれぞれ独立して、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり

50

; $R_1' = (CF_2)_a \cdot CFR_2'$ (ここで、 a' は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、 R_2' は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフフルオロアルキルである) であり; R_3 および R_3' はそれぞれ独立して、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフフルオロアルキルであり; ただし、 y_1 および z_1 が両方ともゼロであることはあり得ず; さらにただし、 y_2 および z_2 が両方ともゼロであることはあり得ず; さらにただし、前記 および ポリマーラジカルの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した 3 個以上のビニル水素を持たず; さらにただし、 および は、同じもしくは異なるものであり得る方法を提供する。

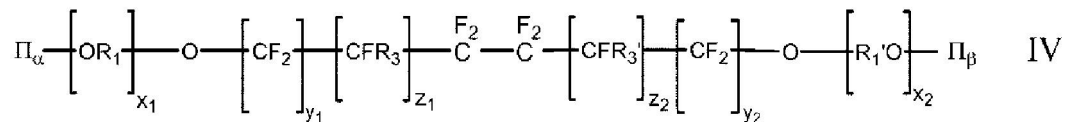
【0021】

別の態様では、本発明は、構造 I V

10

【0022】

【化 6】



【0023】

で表されるフルオロカーボン架橋ポリマーを含むパーフルオロアルキル架橋ポリマーであって、式中、 および のそれぞれは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5 ~ 50 モル% のモル濃度の範囲のモル濃度でのパーフルオロアルキル架橋繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルであり; x_1 および x_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 3 の範囲の整数であり; y_1 および y_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 6 の範囲の整数であり、 z_1 および z_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 3 の範囲の整数であり; $R_1 = (CF_2)_a \cdot CFR_2$ (ここで、 a は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、 R_2 は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフフルオロアルキルである) であり; $R_1' = (CF_2)_{a'} \cdot CFR_2'$ (ここで、 a' は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、 R_2' は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフフルオロアルキルである) であり; R_3 および R_3' はそれぞれ独立して、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフフルオロアルキルであり; ただし、 y_1 および z_1 が両方ともゼロであることはあり得ず; さらにただし、 y_2 および z_2 が両方ともゼロであることはあり得ず; さらにただし、前記 および ポリマーラジカルの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した 3 個以上のビニル水素を持たず; さらにただし、 および は、同じもしくは異なるものであり得るポリマーを提供する。

20

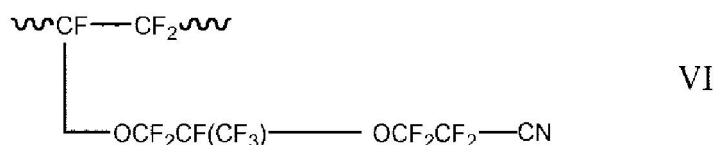
30

【0024】

別の態様では、本発明は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテルの繰り返し単位と、0.5 ~ 50 モル% の範囲のモル濃度の構造 V I

【0025】

【化 7】



40

【0026】

で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を含むシアノ官能基化ポリマーを含有する排気容器に、室温 ~ 100 の範囲の温度で、C1 - F を添加することによって反応混合物を形成する工程であって、前記シアノ官能基化ポリマーが、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する 180 よりも上の結晶融点をまったく持たないポリマーである工程と; 前記反

50

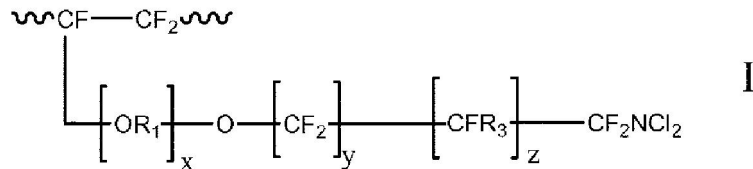
応混合物を、250～300 の範囲の温度への加熱にける工程と；250～300 の範囲で加熱する工程の後に残存C1-Fを除去し、引き続きこのポリマーを、不活性雰囲気中で300 超～350 の範囲の温度にさらに加熱する工程とを含む方法を提供する。

【0027】

さらに別の態様では、本発明は、表面を有する基材と、前記表面上に配置された画像形成性フィルムとを含む画像形成性物品であって、前記画像形成性フィルムが、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の範囲のモル濃度の構造I

【0028】

【化8】



【0029】

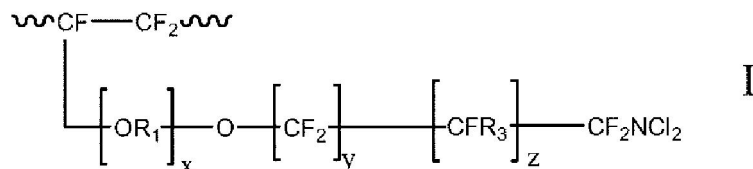
で表される繰り返し単位とを含むジクロロアミノ官能基化ポリマーを含み、式中、xは、0～3の範囲の整数であり、yは、0～6の範囲の整数であり、zは、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルであり；ただし、yおよびzが両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1J/gよりも大きい融解潜熱と関連する180 よりも上の結晶融点をまったく持たない物品を提供する。

【0030】

さらなる態様では本発明は、画像形成性物品を、その少なくとも一部が200～425ナノメートルの波長範囲にある紫外光に像様露光する工程と；このように像様露光された画像形成品を現像にかけ、それによって画像形成物品を生成する工程とを含む方法であって、前記画像形成性物品が、表面を有する基材と、前記基材上に配置された画像形成性フィルムとを含み、前記画像形成性フィルムが、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の構造I

【0031】

【化9】



【0032】

で表される繰り返し単位とを含むジクロロアミノ官能基化ポリマーを含み、式中、xは、0～3の範囲の整数であり、yは、0～6の範囲の整数であり、zは、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルであり；ただし、yおよびzが両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただ

10

20

30

40

50

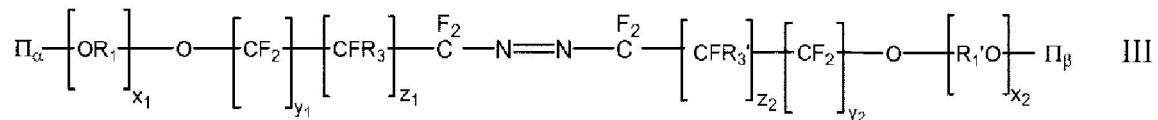
し、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した３個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、 1 J/g よりも大きい融解潜熱と関連する 180 よりも上の結晶融点をまったく持たない方法を提供する。

【 0 0 3 3 】

別の態様では、本発明は、表面と、前記表面上に像配置された架橋コーティングとを含む画像形成物品であって、前記架橋コーティングが、構造 I I I

【 0 0 3 4 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 3 5 】

で表されるアゾ架橋ポリマーを含み、式中、およびのそれぞれは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、 $0.5 \sim 50$ モル%のモル濃度の範囲のモル濃度でのアゾ架橋繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルであり； x_1 および x_2 はそれぞれ独立して、 $0 \sim 3$ の範囲の整数であり； y_1 および y_2 はそれぞれ独立して、 $0 \sim 6$ の範囲の整数であり、 z_1 および z_2 はそれぞれ独立して、 $0 \sim 3$ の範囲の整数であり； $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、 a は、 $0 \sim 6$ の範囲の整数であり、 R_2 は、 F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1 \sim 6}$ パーフルオロアルキルである）であり； $\text{R}_1' = (\text{CF}_2)_{a'} \text{CFR}_2'$ （ここで、 a' は、 $0 \sim 6$ の範囲の整数であり、 R_2' は、 F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1 \sim 6}$ パーフルオロアルキルである）であり； R_3 および R_3' はそれぞれ独立して、 F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1 \sim 6}$ パーフルオロアルキルであり；ただし、 y_1 および z_1 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、 y_2 および z_2 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記およびポリマーラジカルの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した３個以上のビニル水素を持たず；さらにただし、およびは、同じもしくは異なるものであり得る物品を提供する。

20

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

【図 1】実施例 16 の $\text{P5-CF}_2\text{NCl}_2$ フィルムを、フォトマスクを通して UV 光に露光した後に現像された約 20 および $50\text{ }\mu\text{m}$ 幅の溝を示す光学顕微鏡写真である。

【図 2 a】実施例 16 の $\text{P5CF}_2\text{NCl}_2$ フィルムを、フォトマスクを通して UV 光に露光した後に現像された 20 マイクロメートル間隔で配置される 10 マイクロメートルラインの AFM（原子間力顕微鏡法）顕微鏡写真である。

【図 2 b】図 2 a のパターンの AFM 断面解析を示す。

【図 3 a】325 で水中加熱する前の実施例 25 の $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2\text{-P3-25a}$ の透明で、無色の出発 o-リングの光学写真である。

40

【図 3 b】325 で水中加熱した後の図 3 a の o-リングを示す。

【図 4 a】325 で水中加熱する前の実施例 25 の $\text{P3-CF}_2\text{CF}_2\text{-P3-25b}$ の透明で、無色の出発 o-リングの光学写真である。

【図 4 b】325 で水中加熱した後の図 4 a の o-リングを示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 7 】

値の範囲が本明細書で提供される場合、特に明記しない限りその範囲の終点を包含することが意図される。本明細書で用いられる数値は、ASTM E29-08 Section 6 に概説されるような有効数字についての化学における標準プロトコールに従って、提供される有効数字の数の精度を有する。例えば、数 40 は、 $35.0 \sim 44.9$ の範

50

囲を包含するが、数 40.0 は 39.50 ~ 40.49 の範囲を包含する。

【0038】

用語「室温」は、外部加熱または冷却が問題の検体にまったく適用されないことを意味すると理解されるものとする。一般に、本発明の目的のための室温は、20 ~ 35、最も典型的には 23 ~ 30 の範囲にある。

【0039】

用語「融点」、「融解吸熱」、および「融解潜熱」は、ポリマー科学の技術分野における一般的な用法と一致する方法で本明細書では用いられる。専門用語は、示差走査熱量測定法(DSC)の熱分析技術を用いることによって得られた結果を基準とする。結晶性の小分子とは違って、結晶性有機ポリマーは、ある範囲の温度にわたって融解を示し、融解転移は、多数の方法で特徴づけられる。有機ポリマーのDSC分析のアウトプットは、ベースラインから連続的に上昇し、ピークに達し、次にベースラインに徐々にかつ連続的に低下して戻る連続曲線を示す。その曲線は、融解吸熱と言われる。本発明の目的のためには、融解吸熱がそのピークに達する温度がポリマーの「融点」と本明細書では言われる。融解吸熱の積分は、結晶性ポリマーの融解潜熱に相当する。したがって、各融点は融解吸熱と関係しており、融解潜熱は各融点と関係している。

10

【0040】

本明細書で開示される方法に好適なポリマーは、実質的な量の結晶化度をまったく示さない、非晶質ポリマーである。より具体的には、好適なポリマーは、1 J/g よりも大きい融解潜熱と関連する 180 超の温度での融点をまったく示さないものである。好ましくは、好適なポリマーは、1 J/g よりも大きい融解潜熱と関連した 150 超の温度での融点をまったく示さないものである。

20

【0041】

用語「溶媒可溶性な」は、本明細書に記載されるポリマーのある実施形態を記載するために本明細書で用いられる。「溶媒可溶性な」とは、示されたポリマーが、室温で液体である有機溶媒に溶けることを意味する。特に好適な溶媒は過フッ素化溶媒である。好適な過フッ素化溶媒としては、PF-5052として3M Companyから商業的に入手可能な、パーフルオロ-N-メチルモルホリン、および3M Companyからまた入手可能な、Fluorinert(登録商標)FC-40が挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0042】

-CF₂NC1₂官能基を含むパーフルオロエーテルペンダント基を含む、新規な、非架橋フルオロポリマー、およびC1-Fでの処理による既知のポリシアノフルオロビニルエーテルからのその製造；新規アゾ架橋ポリマーを形成するための紫外線(UV)への露光によるその架橋；ならびに、パーフルオロアルキレン架橋を含む新規な、高度に熱的に安定した、架橋ポリマー、および複数のその製造方法が本明細書で開示される。高度に安定した成形品を製造するためのこれらのポリマーの使用がさらに開示される。UVへのこれらのポリマーの像露光、およびそれによる画像形成物品の製造もまた開示される。

【0043】

非架橋のおよび架橋されたなどの用語は、所与のポリマーにおける官能基の圧倒的多数に言及するが、必ずしも、および通常すべてに言及するわけではないと理解されるものとする。したがって、ポリマーが非架橋または「実質的に架橋されていない」と記載される場合、それは、架橋性基の圧倒的多数が非架橋のままであることを、およびそのように特徴づけられるポリマーの特性が、溶解性、熱成形性、寸法安定性(または、より正確には、不安定性)、熔融流動性、および非架橋ポリマーに関連すると当該技術において知られているものなどのそのような他の特性によるなどの、非架橋ポリマーに特有であることを意味すると理解されるものとする。

40

【0044】

ポリマーが架橋したまたは「実質的に架橋した」と記載される場合、それは、非架橋ポリマーにおける元々利用可能な架橋性基の圧倒的多数が架橋を受けたことを、およびその

50

ように特徴づけられるポリマーの特性が、低下した溶解性、低下した熱成形性、増加した寸法安定性、および減少した熔融流動性の、相当する非架橋ポリマーに対する相違を示して、ならびに架橋ポリマーに関連すると当該技術において知られているような他の特性を示して、架橋ポリマーに特有であることを意味するとさらに理解されるものとする。

【0045】

いくつかの実施形態では、化学反応は、ポリマー造形品においてその場達成される。全反応時間は、造形品の厚さに直接、およびその表面对容積比に逆比例して依存するであろう。望ましくは、反応剤がポリマー造形品中へ拡散し、および副生成物が拡散して出てくるのに十分な時間が許される。造形品が厚ければ厚いほど、他のものが等しいときに、拡散のための時間はより長くなる。同様な考察は、加熱プロファイルについても適用できる。過度に迅速な加熱は、反応副生成物が逃げるができないので、発泡および膨れをもたらし得る。ポリマー造形品が厚ければ厚いほど、徐々の加熱が一層必要である；だから、加熱時間は、厚さによって直接に変わる。

【0046】

結果として、所与のプロセス工程において必要とされる加熱時間は非常に大幅に変わることが観察されている。架橋を達成するために加熱中の物品が、25～100マイクロメートル厚さであり得るフィルムである場合、架橋は、10秒～10分の時間範囲で完了するまで達成され得る。他方では、架橋中の物品が、約1000～5000マイクロメートル厚さである場合には、30時間ほどに長い時間が、一様なおよび完全な架橋を達成するために必要となり得る。

【0047】

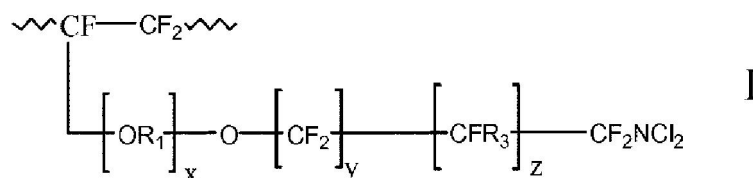
繰り返し単位が形成されているモノマー化学種によってポリマー骨格中の繰り返し単位に言及することは、ポリマー技術分野では一般的な方法である。その方法が本明細書で用いられるであろう。したがって、例えば、ポリ(テトラフルオロエチレン)における繰り返し単位は、実際にはTFEの重合時に骨格中へ組み込まれるものはジラジカル-CF₂-CF₂-であるけれども、テトラフルオロエチレン(TFE)繰り返し単位と言われる。

【0048】

一態様では本発明は、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の構造I

【0049】

【化11】



【0050】

で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するジクロロアミノ官能基化ポリマーであって、式中、xは、0～3の範囲の整数であり、yは、0～6の範囲の整数であり、zは、0～3の範囲の整数であり；R₁=(CF₂)_aCFR₂(ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、R₂は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたC₁₋₆パーフルオロアルキルである)であり；R₃は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたC₁₋₆パーフルオロアルキルであり；ただし、yおよびzが両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1J/gよりも大きい融解潜熱と関連する180よりも上の結晶融点をまったく持たないポリマーを提供する。

【0051】

ジクロロアミノ官能基化ポリマーの一実施形態では、 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = CF_3$ ；および $R_3 = F$ である。

【0052】

ジクロロアミノ官能基化ポリマーの一実施形態では、構造 I で表される繰り返し単位のモル濃度は、モル%の範囲にある。さらなる実施形態では、構造 I で表される繰り返し単位の濃度は、0.5 ~ 5 モル%の範囲にある。

【0053】

一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、パーフルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) の繰り返し単位をさらに含む。さらなる実施形態では、PAVE は、パーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE)、パーフルオロエチルビニルエーテル (PEVE)、パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE)、パーフルオロブチルビニルエーテル (PBVE)、またはそれらの2つ以上の組み合わせである。

【0054】

ジクロロアミノ官能基化ポリマーの一実施形態では、フルオロアルキレン繰り返し単位の少なくとも一部は、分岐フルオロアルキレン繰り返し単位である。

【0055】

好適なフルオロアルキレン繰り返し単位としては、テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、フッ化ビニリデン (VF₂)、パーフルオロジメチルジオキソール (PDD) に由来するもの、またはそれらの2つ以上の組み合わせが挙げられるが、それらに限定されない。VF₂ との HFP、および PDD との TFE などのフルオロアルキレン繰り返し単位組み合わせが特に好適である。

【0056】

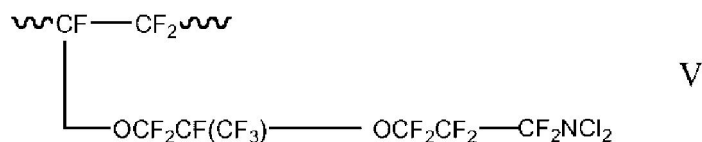
一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する 150 よりも上の結晶融点をまったく持たない。

【0057】

一実施形態ではジクロロアミノ官能基化ポリマーは、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテルの繰り返し単位と、0.5 ~ 5 モル%の範囲のモル濃度の構造 V

【0058】

【化12】



【0059】

で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖で特徴づけられ、ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する 150 よりも上の結晶融点をまったく持たない。

【0060】

別の態様では、本発明は、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5 ~ 50 モル%のモル濃度の構造 I I

【0061】

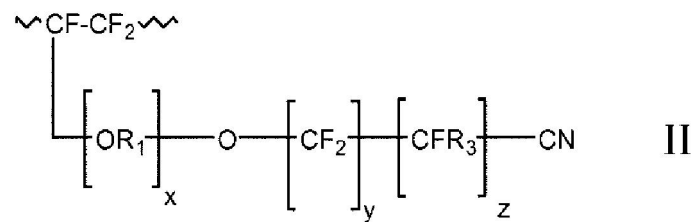
10

20

30

40

【化 1 3】



【0062】

10

で表される繰り返し単位とを含むシアノ官能基化ポリマーと、C1-Fを、室温～100の範囲の温度で、化合させる工程を含むC1-F付加方法であって、式中、xは、0～3の範囲の整数であり、yは、0～6の範囲の整数であり、zは、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルであり；ただし、yおよびzが両方ともゼロであることはあり得ず、さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たない方法を提供する。

【0063】

20

C1-F付加方法の一実施形態では、シアノ官能基化ポリマーにおいて、 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = \text{CF}_3$ ；および $R_3 = \text{F}$ である。この特定の繰り返し単位は、8-CNVEと本明細書では言われるものとするモノマーに由来する。

【0064】

C1-F付加方法の一実施形態では、シアノ官能基化ポリマーにおいて、構造IIで表される繰り返し単位のモル濃度は、0.5～50モル%の範囲にある。C1-F付加方法のさらなる実施形態では、シアノ官能基化ポリマーにおいて、構造IIで表される繰り返し単位のモル濃度は、0.5～5モル%の範囲にある。

【0065】

一実施形態では、構造IIで表されるポリマーは溶媒可溶性である。代替の実施形態では、構造IIで表されるポリマーは熔融加工可能である。さらなる実施形態では、構造IIで表されるポリマーは、溶媒可溶性であるおよび熔融加工可能であるの両方である。熔融加工可能なポリマーは、押出もしくは成形による造形品の形成に特に好適である。しかし、そのときに有用であるためには、架橋速度は、部品を形成するために必要とされる時間の長さとは比べて遅いことが必要である。例えば、メルトフローし、金型を満たし得る構造Iのジクロロアミノ官能基化ポリマーよりも速く金型温度で架橋するポリマーから出発する場合には、一様な、適切に造形されたo-リングが成形できるとは考えられない。順繰りにポリマー構造および分子量によって左右されるであろう十分なメルトフローを達成するために必要とされる金型温度、成形されるべき部品のサイズおよび複雑さ、ポリマー中の $-\text{NCI}_2$ 基の濃度ならびに金型温度でのそれらの特定の $-\text{NCI}_2$ 基の固有反応性などの考慮されるべき多くの変数がある。最適の収率、純度、特性などを任意の特定のポリマーおよび部品に提供する具体的な条件は、実験アプローチの設計によってなどの、本明細書で設定される方法に従って経験的に決定することができる。

【0066】

本明細書のC1-F付加方法では、反応は、 $-6 \sim 200 \text{ psig}$ の範囲のC1-Fの圧力で容器中で行われる。一実施形態では、C1-F圧力は、 $0 \sim 100 \text{ psig}$ の範囲にある。さらなる実施形態では、C1-F圧力は、 $5 \sim 50 \text{ psig}$ の範囲にある。

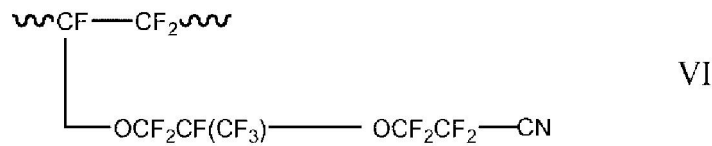
【0067】

一実施形態では、C1-F付加方法は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテルの繰り返し単位と、0.5～5モル%のモル濃度の構造VI

50

【 0 0 6 8 】

【 化 1 4 】



【 0 0 6 9 】

で表される繰り返し単位とを含む骨格を有するシアノ官能基化ポリマーと、5～25 p s i g の圧力の C l - F を 6 0 ～ 8 0 の範囲の温度で化合させる工程であって、前記シアノ官能基化ポリマーが、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する 1 5 0 よりも上の結晶融点をまったく持たない工程を含む。

10

【 0 0 7 0 】

実施例 1 4 は、特定の一実施形態で、加工条件の小さい変化が、いかに所与のポリマーを加工できる（190 でのフィルムについては6分）と加工できない（200 での6分）との間の相違を明らかに示す。

【 0 0 7 1 】

シアノ官能基化ポリマーであって、その多くの実施形態が、溶媒可溶性である、熔融加工可能である、または両方である好適なシアノ官能基化ポリマーとしては、

20

・ P A V E 繰り返し単位が、P M V E、P E V E、P P V E、P B V E、またはそれらの2つ以上の組み合わせであり、P A V E に由来する繰り返し単位が、18～49モル%の範囲の濃度で存在する T F E / P A V E / 8 - C N V E コポリマー。

【 0 0 7 2 】

・ P D D 繰り返し単位が、30～99モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する P D D / T F E / 8 - C N V E および P D D / 8 - C N V E コポリマー。

【 0 0 7 3 】

・ H F P 繰り返し単位が、15～50モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する H F P / V F ₂ / 8 - C N V E コポリマー。

【 0 0 7 4 】

・ H F P 繰り返し単位が、25～35モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する H F P / T F E / 8 - C N V E コポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。

30

【 0 0 7 5 】

好適なシアノ官能基化ポリマーは、米国特許第7,989,566号明細書および米国特許第5,789,489号明細書に教示されているような、ならびに以下に説明される具体的な実施形態に記載されるような当該技術の方法に従って製造することができる。

【 0 0 7 6 】

ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、造形品、ならびにコーティングへ容易に成形される。造形品の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーの溶液が基材の表面に塗布され、溶媒が蒸発して光画像形成性なコーティングをその上に形成する。

40

【 0 0 7 7 】

代替の実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーはここでは、射出もしくは圧縮成形によって、押出、または熱可塑性ポリマーからの造形品の成形のために当該技術において知られているそのような他の手段によってある形状へ熔融成形される。さらなる実施形態では、このように成形された造形品は、以下に詳細に記載されるような架橋にかけられる。

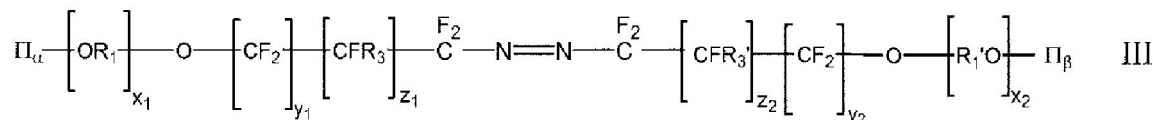
【 0 0 7 8 】

別の態様では本発明は、構造 I I I

【 0 0 7 9 】

50

【化 15】



【0080】

で表されるアゾ架橋ポリマーであって、式中、および のそれぞれは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の範囲のモル濃度でのアゾ架橋繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルであり； x_1 および x_2 はそれぞれ独立して、0～3の範囲の整数であり； y_1 および y_2 はそれぞれ独立して、0～6の範囲の整数であり、 z_1 および z_2 はそれぞれ独立して、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、 a は、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； $R_1' = (\text{CF}_2)_{a'} \text{CFR}_2'$ （ここで、 a' は、0～6の範囲の整数であり、 R_2' は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 および R_3' はそれぞれ独立して、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、 y_1 および z_1 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、 y_2 および z_2 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記 および ポリマーラジカルの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；さらにただし、 および は、同じもしくは異なるものであり得るポリマーを提供する。

【0081】

アゾ架橋ポリマーの一実施形態では、 および は同じものである。

【0082】

アゾ架橋ポリマーの代わりの実施形態では、 および は異なる。

【0083】

アゾ架橋ポリマーの一実施形態では、 および は同じものであり、 x_1 、 x_2 、 y_1 、 y_2 、 z_1 、 z_2 、および $a = 1$ ； R_2 および $R_2' = \text{CF}_3$ ； R_3 および $R_3' = \text{F}$ である。

【0084】

架橋単位のモル濃度を本明細書で決定する際に、各架橋単位は、非架橋構造から相当する架橋構造まで一貫したモル濃度を保つために架橋構造においては2つの単位として数えられる。

【0085】

アゾ架橋ポリマーの一実施形態では、構造IIIに表されるようなアゾ架橋繰り返し単位のモル濃度は、0.5～50モル%の範囲にある。アゾ架橋ポリマーのさらなる実施形態では、構造IIIに表されるようなアゾ架橋繰り返し単位のモル濃度は、0.5～50モル%の範囲にある。

【0086】

アゾ架橋ポリマーの一実施形態では および の少なくとも1つは、PAVE繰り返し単位をさらに含む。さらなる実施形態では、PAVEは、PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、またはそれらの2つ以上の組み合わせである。もっとさらなる実施形態では、 および は両方とも、PAVE繰り返し単位をさらに含む。

【0087】

アゾ架橋ポリマーの一実施形態ではフルオロアルキレン繰り返し単位の少なくとも一部は、分岐フルオロアルキレン繰り返し単位である。

【0088】

好適なフルオロアルキレン繰り返し単位としては、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、フッ化ビニリデン（VF₂）、およびパーフル

オロジメチルジオキソール（PDD）に由来するものが挙げられるが、それらに限定されない。VF₂とのHFP、およびPDDとのTFEなどのフルオロアルキレン繰り返し単位の組み合わせが特に好適である。

【0089】

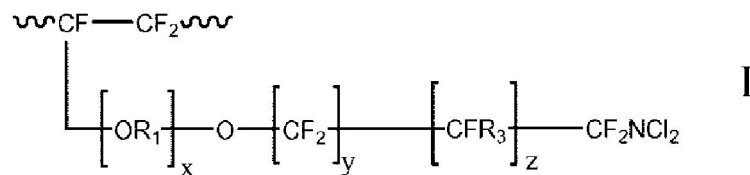
本明細書に開示されるアゾ架橋ポリマーは、構造ⅠⅠⅠで表される2つ以上のアゾ架橋ポリマーが、架橋前に一緒にブレンドされるかまたは別の方法で混合される実施形態を含む。

【0090】

別の態様では、本発明は、第1骨格鎖を有する第1ジクロロアミノ官能基化ポリマーおよび第2骨格鎖を有する第2ジクロロアミノ官能基化ポリマーを化合させて反応混合物を形成する工程と、前記このように形成された反応混合物を、前記第1および第2ジクロロアミノ官能基化ポリマーの少なくとも一部を架橋生成物へ変換するのに十分な期間、その少なくとも一部が200～425nmの波長範囲にある、紫外線照射への露光にかける工程であって、前記第1および第2ジクロロアミノ官能基化ポリマーの各前記第1および第2骨格鎖が、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の構造Ⅰ

【0091】

【化16】



【0092】

で表される繰り返し単位とを含む工程とを含むアゾ形成方法であって、式中、xは、0～3の範囲の整数であり、yは、0～6の範囲の整数であり、zは、0～3の範囲の整数であり；R₁=(CF₂)_aCFR₂（ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、R₂は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたC_{1~6}パーフルオロアルキルである）であり；R₃は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたC_{1~6}パーフルオロアルキルであり；ただし、yおよびzが両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1J/gよりも大きい融解潜熱と関連する180よりも上の結晶融点をまったく持たず；ここで、前記第1ポリマーおよび前記第2ポリマーは、同じもしくは異なるものであり得る方法を提供する。

【0093】

アゾ形成方法の一実施形態では、第1ジクロロアミノ官能基化ポリマーおよび第2ジクロロアミノ官能基化ポリマーは同じものである。

【0094】

アゾ形成方法の代わりの実施形態では、第1および第2ジクロロアミノ官能基化ポリマーは異なる。

【0095】

本方法の実施形態には、構造Ⅰで表される3つ以上の異なるポリマーが、アゾ架橋ポリマーを形成するために一緒に組み合わせられ、反応させられるものが含まれる。

【0096】

アゾ形成方法の一実施形態では、UV照射は、250～370nmの波長範囲内にある。

【0097】

アゾ形成方法の一実施形態では、前記第 1 および第 2 ポリマーはそれぞれ独立して、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する 150 よりも上の結晶融点をまったく持たない。

【0098】

アゾ形成方法の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、0.5 ~ 50 モル%の範囲の構造 I で表される繰り返し単位のもル濃度で特徴づけられる。

【0099】

アゾ形成方法の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = CF_3$ ；および $R_3 = F$ である当該実施形態である。

【0100】

アゾ形成方法の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、PAVE の繰り返し単位をさらに含む。さらなる実施形態では、PAVE は、PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせである。

【0101】

アゾ形成方法の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、分岐フルオロアルキレン繰り返し単位を含む。好適なフルオロアルキレン繰り返し単位としては、TFE、HFP、VF₂、および PDD に由来するものが挙げられるが、それらに限定されない。VF₂ との HFP、および PDD との TFE などのフルオロアルキレン繰り返し単位の組み合わせが特に好適である。

【0102】

好ましくはアゾ形成方法で使用するのに好適なジクロロアミノ官能基化ポリマーは、溶媒可溶性である、熔融加工可能である、または両方である。簡潔にする目的のためには、次に来るリストにおいて、構造 I で表されるモノマー単位の関連実施形態は、8 - CF₂NC₁₂VE と称されるものとする。

【0103】

その多くの実施形態が、溶媒可溶性である、熔融加工可能である、または両方である好適なジクロロアミノ官能基化ポリマーとしては、

- ・ PAVE 繰り返し単位が、PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせであり、PAVE に由来する繰り返し単位が、18 ~ 49 モル%の範囲の濃度で存在する TFE / PAVE / 8 - CF₂NC₁₂VE コポリマー。

【0104】

- ・ PDD 繰り返し単位が、30 ~ 99 モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する PDD / TFE / 8 - CF₂NC₁₂VE および PDD / 8 - CF₂NC₁₂VE コポリマー。

【0105】

- ・ HFP 繰り返し単位が、15 ~ 50 モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する HFP / VF₂ / 8 - CF₂NC₁₂VE コポリマー。

【0106】

- ・ HFP 繰り返し単位が、25 ~ 35 モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する HFP / TFE / 8 - CF₂NC₁₂VE コポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。

【0107】

アゾ形成方法の一実施形態では、UV 露光は不活性雰囲気中で行われる。好適な不活性雰囲気としては、窒素、アルゴン、ヘリウムまたはそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

【0108】

一実施形態では、アゾ形成方法は、骨格鎖を有するジクロロアミノ官能基化ポリマーを、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの少なくとも一部を架橋生成物へ変換するのに十分な期間、250 ~ 370 nm の波長範囲の紫外線照射にかける工程であって；前記骨格鎖は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテルの繰り返し単位と、0.5 ~ 5 モル%の範囲のモル濃度の構造 V

10

20

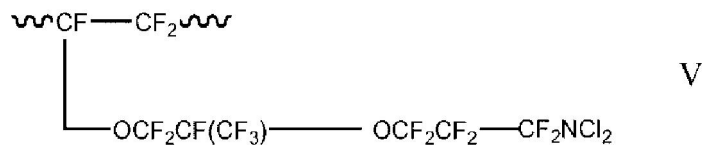
30

40

50

【 0 1 0 9 】

【 化 1 7 】



【 0 1 1 0 】

で表されるジクロロアミノ官能基化繰返し単位とを含み；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーが、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する150 よりも上の結晶融点をまったく持たない工程を含む。

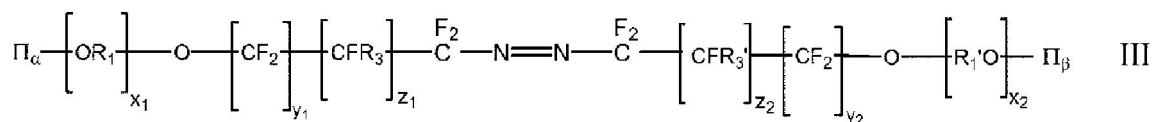
10

【 0 1 1 1 】

さらに別の態様では、本発明は、アゾ架橋ポリマーを、前記アゾ架橋ポリマーの少なくとも一部をパーフルオロアルキル架橋ポリマー構造へ変換するのに十分な期間、250 ~ 350 の範囲の温度にさらす工程を含む架橋安定化方法であって；前記アゾ架橋ポリマーが構造 I I I

【 0 1 1 2 】

【 化 1 8 】



20

【 0 1 1 3 】

で表され、式中、およびのそれぞれは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰返し単位と、0.5 ~ 50 モル%のモル濃度の範囲のモル濃度でのアゾ架橋繰返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルであり； x_1 および x_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 3の範囲の整数であり； y_1 および y_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 6の範囲の整数であり、 z_1 および z_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、 a は、0 ~ 6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである）であり； $R_1' = (\text{CF}_2)_{a'} \text{CFR}_2'$ （ここで、 a' は、0 ~ 6の範囲の整数であり、 R_2' は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである）であり； R_3 および R_3' はそれぞれ独立して、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $\text{C}_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルであり；ただし、 y_1 および z_1 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、 y_2 および z_2 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記およびポリマーラジカルの骨格鎖中の繰返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；さらにただし、およびは、同じもしくは異なるものであり得る方法を提供する。

30

40

【 0 1 1 4 】

一実施形態では、架橋安定化方法は不活性雰囲気中で行われる。好適な不活性雰囲気としては、窒素、アルゴン、ヘリウムまたはそれらの混合物が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

パーフルオロアルケニル架橋(- - CF_2CF_2 - -)へのアゾ架橋の変換は第一に約200 のATRスペクトルで明らかになることが分かった。- - CF_2CF_2 - 架橋ポリマーへのアゾ架橋ポリマーの変換は、好ましくは250 ~ 350 の温度範囲で、最も好ましくは300 ~ 350 の温度範囲で達成される。パーフルオロアルケニル - - CF_2CF_2 - 架橋へのアゾの完全に満たない変換は、熱的に不安定であるおよび加水分解的に不安定であるの両方であり得る架橋ポリマーをもたらす。この不安定性は、寸法不安定性、

50

加水分解不安定性、または両方であり得る。架橋安定化方法で生成したパーフルオロアルケニル架橋ポリマー構造は、室温と約 380 ~ 390 との間の熱暴露に対しておおよしくなくとも 325 まで水などの化学品暴露に対して比較的の不活性のままである。

【0116】

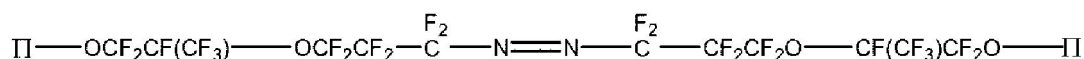
架橋安定化方法の操作性は、いかなる特定の化学反応機構によっても限定されないが、以下に提供される特有の実施形態で実証されるように、架橋安定化方法が、窒素を追い払うことによって、以下に記載される、構造 I V で表される相当するパーフルオロアルケニル架橋ポリマーへのアゾ架橋ポリマーの変換をもたらすという強い化学的証拠がある。

【0117】

一実施形態では、架橋安定化方法は、アゾ架橋ポリマーを、前記アゾ架橋ポリマーの少なくとも一部をパーフルオロアルケニル架橋ポリマー構造に変換するのに十分な期間、300 ~ 350 の範囲の温度にさらす工程であって；前記アゾ架橋ポリマーは、構造 V I I

【0118】

【化19】



VII

【0119】

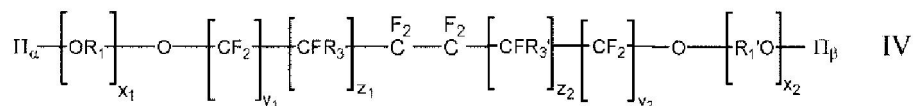
で表され、式中、 II は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテルの繰り返し単位と、0.5 ~ 5 モル% のモル濃度でのアゾ架橋繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルである工程を含む。

【0120】

別の態様では、本発明は、構造 I V

【0121】

【化20】



【0122】

で表されるパーフルオロアルケニル架橋ポリマーであって、式中、 II_a および II_b のそれぞれは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5 ~ 50 モル% のモル濃度の範囲のモル濃度でのパーフルオロアルケニル架橋繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルであり； x_1 および x_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 3 の範囲の整数であり； y_1 および y_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 6 の範囲の整数であり； z_1 および z_2 はそれぞれ独立して、0 ~ 3 の範囲の整数であり； $\text{R}_1 = (\text{CF}_2)_a$ 、 CFR_2 （ここで、 a は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、 R_2 は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； $\text{R}_1' = (\text{CF}_2)_{a'}$ 、 CFR_2' （ここで、 a' は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、 R_2' は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 および R_3' はそれぞれ独立して、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、 y_1 および z_1 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、 y_2 および z_2 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記 II_a および II_b ポリマーラジカルの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；さらにただし、 II_a および II_b は、同じもしくは異なるものであり得るポリマーを提供する。

【0123】

10

20

30

40

50

パーフルオロアルケニル架橋ポリマーの一実施形態では、および は同じものである。

【0124】

パーフルオロアルケニル架橋ポリマーの代わりの実施形態では、および は異なる。

【0125】

パーフルオロアルケニル架橋ポリマーは、構造 I I I で表される 2 つ以上のパーフルオロアルケニル架橋ポリマーがブレンド中で化合させられる実施形態を含む。

【0126】

パーフルオロアルケニル架橋ポリマーの一実施形態では、および は同じものであり、 x_1 、 x_2 、 y_1 、 y_2 、 z_1 、 z_2 、 a および $a' = 1$; R_2 および $R_2' = CF_3$; ならびに R_3 および $R_3' = F$ である。

【0127】

パーフルオロアルケニル架橋ポリマー構造の一実施形態では、パーフルオロアルケニル架橋繰り返し単位のモル濃度は、0.5 ~ 5 モル% の範囲にある。

【0128】

一実施形態では、パーフルオロアルケニル架橋ポリマー および は同じものであり、それぞれ P A V E 繰り返し単位をさらに含む。さらなる実施形態では、P A V E エーテルは、P M V E、P E V E、P P V E、P B V E、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせである。

【0129】

パーフルオロアルケニル架橋ポリマーの一実施形態ではフルオロアルケニル繰り返し単位の少なくとも一部は、分岐フルオロアルケニル繰り返し単位である。好適なフルオロアルケニル繰り返し単位としては、テトラフルオロエチレン (T F E)、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、フッ化ビニリデン (V F₂)、およびパーフルオロジメチルジオキソール (P D D) に由来するものが挙げられるが、それらに限定されない。V F₂ との H F P、および P D D との T F E などのフルオロアルケニル繰り返し単位の組み合わせが特に好ましい。

【0130】

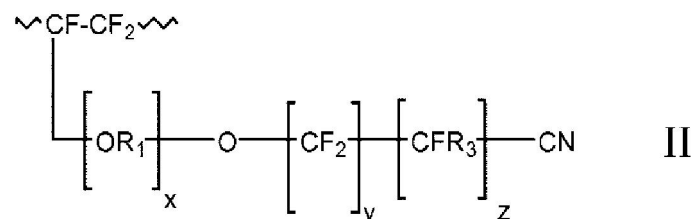
パーフルオロアルケニル架橋ポリマーは、高度の熱安定性および加水分解安定性を示す。それから成形された造形品の特性は、前記造形品を室温から 350 ~ 390 まで加熱した時に望ましいことにほとんど変わらないことが観察される。325 での加水分解安定性は優れている。

【0131】

別の態様では、本発明は、同じものであっても異なるものであってもよい、第 1 シアノ官能基化ポリマーおよび第 2 シアノ官能基化ポリマー (各前記ポリマーは骨格鎖を含み、各前記骨格鎖は、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5 ~ 5.0 モル% のモル濃度の範囲のモル濃度の構造 I I

【0132】

【化 2 1】



【0133】

で表される繰り返し単位とを含む) に、室温 ~ 100 の範囲の温度で、C 1 - F を添加することによって反応混合物を形成する工程であって、式中、 x は、0 ~ 3 の範囲の整数

であり、 y は、 $0 \sim 6$ の範囲の整数であり、 z は、 $0 \sim 3$ の範囲の整数であり； $R_1 = (CF_2)_a C F R_2$ （ここで、 a は、 $0 \sim 6$ の範囲の整数であり、 R_2 は、 F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された $C_{1 \sim 6}$ パーフフルオロアルキルである）であり； R_3 は、 F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された $C_{1 \sim 6}$ パーフフルオロアルキルであり；ただし、 y および z が両方ともゼロであることはあり得ず、さらにただし、前記シアノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した 3 個以上のビニル水素を持たない工程と；前記反応混合物を $250 \sim 300$ の範囲の温度への加熱にかける工程とを含む直接架橋方法；ただし、前記第 1 および第 2 シアノ官能基化ポリマーは同じもしくは異なるものであり得る方法を提供する。

【0134】

10

厳密には必要ではないが、直接架橋方法において、シアノ官能基化ポリマーが先ず容器に添加され、容器が排気され、次に $C1-F$ が導入され、引き続き $250 \sim 300$ に加熱することが非常に好ましい。

【0135】

本方法のいくつかの実施形態には、構造 II で表される 3 つ以上の異なるポリマーが一緒に組み合わせられ、反応させられるものが含まれる。

【0136】

さらなる態様では、このように形成された架橋ポリマーの熱安定性および化学安定性をさらに高めるために、直接架橋方法は、 $250 \sim 300$ に加熱する工程の後に残存 $C1-F$ を除去し、引き続きこのように形成された架橋ポリマーを 300 超 ~ 350 の範囲の温度にさらに加熱する工程をさらに含む。

20

【0137】

一実施形態では 300 超 ~ 350 の範囲における加熱は、不活性雰囲気中で達成される。

【0138】

直接架橋方法の一実施形態では、シアノ官能基化ポリマーにおいて、 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = CF_3$ ；および $R_3 = F$ である。この特定の繰り返し単位は、 $8-CNVE$ と本明細書では言われるものとするモノマーに由来する。

【0139】

直接架橋方法の一実施形態では、シアノ官能基化ポリマーにおいて、構造 II で表される繰り返し単位のモル濃度は、 $0.5 \sim 5$ モル%の範囲にある。

30

【0140】

溶媒可溶性である、熔融加工性である、または両方である多くの実施形態があるおかげで直接架橋方法で使用するのに特に好適なシアノ官能基化ポリマーとしては、

- ・ $PAVE$ 繰り返し単位が、 $PMVE$ 、 $PEVE$ 、 $PPVE$ 、 $PBVE$ 、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせであり、 $PAVE$ に由来する繰り返し単位が、 $18 \sim 49$ モル%の範囲の濃度で存在する $TFE/PAVE/8-CNVE$ コポリマー。

【0141】

- ・ PDD 繰り返し単位が、 $30 \sim 99$ モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する $PDD/TFE/8-CNVE$ および $PDD/8-CNVE$ コポリマー。

40

【0142】

- ・ HFP 繰り返し単位が、 $15 \sim 50$ モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する $HFP/VF_2/8-CNVE$ コポリマー。

【0143】

- ・ HFP 繰り返し単位が、 $25 \sim 35$ モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する $HFP/TFE/8-CNVE$ コポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。

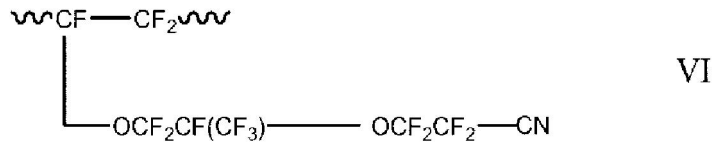
【0144】

一実施形態では、直接架橋方法は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテルの繰り返し単位と、 $0.5 \sim 5$ モル%の範囲のモル濃度の構造 VI

50

【 0 1 4 5 】

【 化 2 2 】



【 0 1 4 6 】

で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を含むシアノ官能基化ポリマーを含有する排気容器に、室温～100 の範囲の温度で、C1-Fを添加することによって反応混合物を形成する工程であって、前記シアノ官能基化ポリマーが、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する180 よりも上の結晶融点をまったく持たない工程と；前記反応混合物を250～300 の範囲の温度への加熱にける工程と；250～300 に加熱する工程の後に残存C1-Fを除去し、引き続きこのポリマーを、不活性雰囲気中で300 超～350 の範囲の温度にさらに加熱する工程とを含む。

10

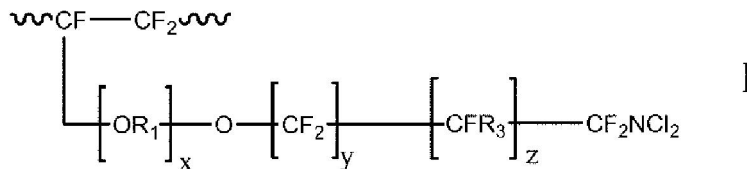
【 0 1 4 7 】

さらに別の態様では、本発明は、表面を有する基材と、前記表面上に配置された画像形成性フィルムとを含む画像形成性物品であって、前記画像形成性フィルムが、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の範囲のモル濃度の構造I

20

【 0 1 4 8 】

【 化 2 3 】



【 0 1 4 9 】

で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を有する1つ以上のジクロロアミノ官能基化ポリマーを含み、式中、xは、0～3の範囲の整数であり、yは、0～6の範囲の整数であり、zは、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、yおよびzが両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する180 よりも上の結晶融点をまったく持たない物品を提供する。

30

40

【 0 1 5 0 】

画像形成性フィルムは、溶液または溶融コーティングによって基材の表面上に都合よく堆積させられる。堆積の好ましい一方法は、基材上への溶液のスピンコーティング、引き続き0.2～3マイクロメートル、好ましくは0.5～1マイクロメートルの範囲の厚さのフィルムを調製するための溶媒の蒸発抽出による。

【 0 1 5 1 】

画像形成性物品の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーにおいて、 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = \text{CF}_3$ ；および $R_3 = \text{F}$ である。

【 0 1 5 2 】

画像形成性物品の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーにおいて、構造I

50

で表される繰り返し単位のリモル濃度は、0.5～5モル%の範囲にある。画像形成性物品のさらなる実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーにおいて、構造Iで表される繰り返し単位のリモル濃度は、3～5モル%の範囲にある。

【0153】

画像形成性物品の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、パーフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)の繰り返し単位をさらに含む。画像形成性物品のさらなる実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーにおいて、PAVEは、パーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、パーフルオロエチルビニルエーテル(PEVE)、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)、パーフルオロブチルビニルエーテル(PBVE)、またはそれらの2つ以上の組み合わせである。

10

【0154】

画像形成性物品の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーにおいてフルオロアルキレン繰り返し単位の少なくとも一部は、分岐フルオロアルキレン繰り返し単位である。好適なフルオロアルキレン繰り返し単位としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニリデン(VF₂)、およびパーフルオロジメチルジオキソール(PDD)に由来するものが挙げられるが、それらに限定されない。VF₂とのHFPおよびPDDとのTFEなどのフルオロアルキレン繰り返し単位の組み合わせが特に好適である。

【0155】

その多くの実施形態が、溶媒可溶性である、溶融加工可能である、または両方である好適なジクロロアミノ官能基化ポリマーとしては、

20

・ PAVE繰り返し単位が、PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、またはそれらの2つ以上の組み合わせであり、PAVEに由来する繰り返し単位が、18～49モル%の範囲の濃度で存在するTFE/PAVE/8-CF₂NCI₂VEコポリマー。

【0156】

・ PDD繰り返し単位が、30～99モル%の範囲の濃度で骨格中に存在するPDD/TFE/8-CF₂NCI₂VEおよびPDD/8-CF₂NCI₂VEコポリマー。

【0157】

・ HFP繰り返し単位が、15～50モル%の範囲の濃度で骨格中に存在するHFP/VF₂/8-CF₂NCI₂VEコポリマー。

30

【0158】

・ HFP繰り返し単位が、25～35モル%の範囲の濃度で骨格中に存在するHFP/TFE/8-CF₂NCI₂VEコポリマーが挙げられるが、それらに限定されない。

【0159】

画像形成性物品の一実施形態では、ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1J/gよりも大きい融解潜熱と関連する150よりも上の融点をまったく持たない。

【0160】

画像形成性物品で使用するのに好適な基材としては、金属、ガラス、ならびに無機基材特にシリコン、ヒ化ガリウム、ヒ化アルミニウムガリウム、リン化インジウム、金、銅、アルミニウム、ホスホン酸チタニルカリウム、ニオブ酸リチウム、サファイア、シリカ、および二酸化チタンなどの電子用途、半導体用途、および光学用途にとって興味深いものが挙げられる。好ましい基材はシリコンである。フォトリソグラフィ、光起電力技術、エレクトロウェットティングおよびマイクロレンズアレイでの用途が、画像形成性物品のために考えられる。

40

【0161】

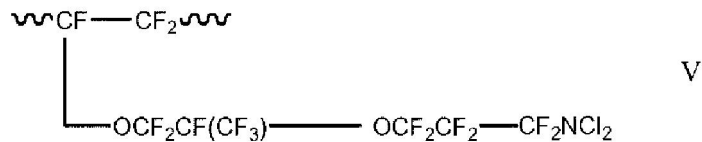
一実施形態では、画像形成性物品は、表面を有するシリコン基材と、前記表面上に配置された0.5～1.5マイクロメートル厚さの範囲の厚さの画像形成性フィルムとを含み、前記画像形成性フィルムは、テトラフルオロエチレンの繰り返し単位、40～45モル%の範囲のリモル濃度のパーフルオロジメチルジオキソールの繰り返し単位と、3～5モル

50

%の範囲のモル濃度の構造 V

【0162】

【化24】



【0163】

で表される繰り返し単位とを含む溶媒可溶性ジクロロアミノ官能基化ポリマーを含み、ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する150 よりも上の結晶融点をまったく持たず、ただし前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーはフッ素化溶媒に可溶性である。

10

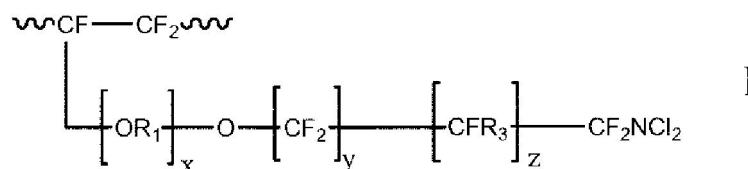
【0164】

さらなる態様では本発明は、画像形成性物品を、その少なくとも一部が200～425ナノメートルの波長範囲にある紫外光に像様露光する工程と、このように像様露光された画像形成性を現像にかけ、それによって画像形成物品を生成する工程とを含む方法であって、前記画像形成性物品が、表面を有する基材と、前記基材上に配置された画像形成性フィルムとを含み、前記画像形成性フィルムが、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%のモル濃度の範囲のモル濃度の構造 I

20

【0165】

【化25】



30

【0166】

で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を有する1つ以上のジクロロアミノ官能基化ポリマーを含み、式中、xは、0～3の範囲の整数であり、yは、0～6の範囲の整数であり、zは、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (\text{CF}_2)_a \text{CFR}_2$ （ここで、aは、0～6の範囲の整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、yおよびzが両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する180 よりも上の結晶融点をまったく持たない方法を提供する。

40

【0167】

本発明の像様露光方法に好適な画像形成性物品は、200～425 nm、好ましくは250～370 nmの波長領域でのUV光を使用して像様露光される場合に負フォトレジストとして機能することができる。上に考察され、以下に特有の実施形態で実証されているように、ジクロロアミノ官能基化ポリマーの露光は、アゾ架橋ポリマーを形成するためにそれに架橋を受けさせる。好適な画像形成性物品がUVに像様露光される場合に、UV光に曝される好適な画像形成性物品の画像形成性表面のエリアは、架橋を受けるであろうが、UV光からマスクされている画像形成性表面の当該エリアは、非架橋のままである。像様露光後に、画像形成性物品は、3 M c o m p a n y から P F - 5 0 5 2 性能流体と

50

して入手可能な、パーフルオロ-N-メチルモルホリンなどのフッ素化溶媒に画像形成表面を曝すことによって現像にかけることができる。好適な画像形成性フィルムの非露光部分は溶媒に溶解するであろうが、露光部分は無傷のままであり、それによって像様露光に用いられたマスキングパターンの負画像を生み出すであろう。必要ならば、構造ⅠⅠⅠで表されるようなそのアゾ形態の画像のすべてまたは一部を、200～350 に加熱することによって構造ⅠⅤで表されるフルオロアルケニル架橋形態に変換することができる。

【0168】

このように製造された画像形成物品は次に、画像形成ポリマー物品について当該技術において知られている用途に用いることができる。これらとしては、フォトリソグラフィおよび光起電力技術が挙げられる。

10

【0169】

本明細書に開示される像様露光方法で使用するのに好適な基材としては、金属、ガラス、ならびに無機基材特にシリコン、ヒ化ガリウム、ヒ化アルミニウムガリウム、リン化インジウム、金、銅、アルミニウム、ホスホン酸チタニルカリウム、ニオブ酸リチウム、サファイア、シリカ、および二酸化チタンなどの電子用途、半導体用途、および光学用途にとって興味深いものが挙げられる。好ましい基材はシリコンである。

【0170】

本明細書の像様露光方法の一実施形態では、好適な画像形成性フィルムは、0.2～3マイクロメートル、好ましくは0.5～1マイクロメートルの範囲の厚さで特徴づけられる。

20

【0171】

実証されてはいないが、UV光は実施例12においてポリマーフィルム0.06インチ(1500ミクロン厚さ)を十分に透過し、架橋させることが示されたので、0.2～0.3マイクロメートルよりも厚いフィルムが同様に画像形成され得ると予測される。本明細書の像様露光方法の一実施形態では、好適な画像形成性フィルムのジクロロアミノ官能基化ポリマーにおいて、 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = CF_3$ ；および $R_3 = F$ である。

【0172】

本明細書の像様露光方法の一実施形態では、画像形成性フィルムのジクロロアミノ官能基化ポリマーにおいて、構造Ⅰで表される繰り返し単位の高濃度は、0.5～5モル%の範囲にある。本明細書の像様露光方法のさらなる実施形態では、好適な画像形成性フィルムのジクロロアミノ官能基化ポリマーにおいて、構造Ⅰで表される繰り返し単位の高濃度は、3～5モル%の範囲にある。

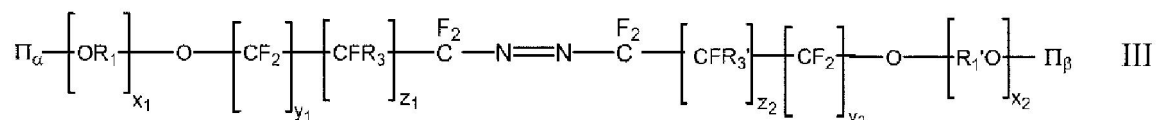
30

【0173】

別の態様では、本発明は、表面を有する基材と、前記表面上に像様配置された架橋コーティングとを含む画像形成物品であって、前記架橋コーティングが構造ⅠⅠⅠ

【0174】

【化26】



40

【0175】

で表されるアゾ架橋ポリマーを含み、式中、およびのそれぞれは、エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5～50モル%の高濃度の範囲の高濃度でのアゾ架橋繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するポリマーラジカルであり； x_1 および x_2 はそれぞれ独立して、0～3の範囲の整数であり； y_1 および y_2 はそれぞれ独立して、0～6の範囲の整数であり、 z_1 および z_2 はそれぞれ独立して、0～3の範囲の整数であり； $R_1 = (CF_2)_a CFR_2$ (ここで、 a は、0～6の範囲の

50

整数であり、 R_2 は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $C_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである)であり； $R_1' = (CF_2)_a \cdot CFR_2'$ （ここで、 a' は、0～6の範囲の整数であり、 R_2' は、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $C_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルである)であり； R_3 および R_3' はそれぞれ独立して、Fまたは、エーテル酸素で任意選択的に置換された $C_{1\sim6}$ パーフルオロアルキルであり；ただし、 y_1 および z_1 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、 y_2 および z_2 が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記 および ポリマーラジカルの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した3個以上のビニル水素を持たず；さらにただし、 および は、同じもしくは異なるものであり得る物品を提供する。

【0176】

10

一実施形態では、本明細書の画像形成物品のアゾ架橋ポリマーにおいて、 および は同じものである。

【0177】

代わりの実施形態では、本明細書の画像形成物品のアゾ架橋ポリマーにおいて、 および は異なる。

【0178】

一実施形態では、本明細書の画像形成物品のアゾ架橋ポリマーにおいて、 および は同じものであり、 $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、および $a = 1$ ； R_2 および $R_2' = CF_3$ ；ならびに R_3 および $R_3' = F$ である。

【0179】

20

一実施形態では、本明細書の画像形成物品のアゾ架橋ポリマーにおいて、構造ⅠⅠⅠに表されるような架橋繰り返し単位のモル濃度は、0.5～5モル%の範囲にある。さらなる実施形態では、本明細書の画像形成物品のアゾ架橋ポリマーにおいて、構造ⅠⅠⅠに表されるような架橋繰り返し単位のモル濃度は、3～5モル%の範囲にある。

【0180】

一実施形態では、画像形成物品のアゾ架橋ポリマーにおいて、 および は同じものであり、それぞれPAVE繰り返し単位をさらに含む。さらなる実施形態では、PAVEエーテルは、PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、またはそれらの2つ以上の組み合わせである。

【0181】

30

一実施形態では、本明細書の画像形成物品のアゾ架橋ポリマーにおいて、フルオロアルキレン繰り返し単位の少なくとも一部は、分岐フルオロアルキレン繰り返し単位である。好適なフルオロアルキレン繰り返し単位としては、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、フッ化ビニリデン(VF₂)、およびパーフルオロジメチルジオキソール(PDD)に由来するものが挙げられるが、それらに限定されない。VF₂とのHFP、およびPDDとのTFEなどのフルオロアルキレン繰り返し単位の組み合わせが特に好適である。

【0182】

本明細書の画像形成物品の好ましい実施形態では、構造ⅠⅠⅠで表されるアゾ架橋ポリマーは、TFEおよびPAVEの繰り返し単位をさらに含み、ここで、PAVEに由来する繰り返し単位は、18～49モル%の範囲の濃度で存在する。PAVE繰り返し単位は、PMVE、PEVE、PPVE、PBVE、またはそれらの2つ以上の組み合わせである。

40

【0183】

本明細書の画像形成物品の代わりの好ましい実施形態では、構造ⅠⅠⅠで表されるアゾ架橋ポリマーは、PDDおよび、任意選択的に、TFEの繰り返し単位をさらに含み、ここで、PDD繰り返し単位は、30～99モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する。

【0184】

本明細書の画像形成物品の代わりの好ましい実施形態では、構造ⅠⅠⅠで表されるアゾ架橋ポリマーは、HFPおよびVF₂の繰り返し単位をさらに含み、ここで、HFP繰り返し

50

返し単位は、15～50モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する。

【0185】

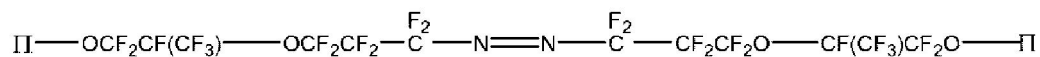
本明細書の画像形成物品の代わりの好ましい実施形態では、構造ⅠⅠⅠで表されるアゾ架橋ポリマーは、HFPおよびTFEの繰り返し単位をさらに含み、ここで、HFP繰り返し単位は、25～35モル%の範囲の濃度で骨格中に存在する。

【0186】

一実施形態では、画像形成物品は、表面を有するシリコン基材と、前記表面上に像様配置された架橋コーティングとを含み、0.5～1.5マイクロメートルの範囲の厚さの、前記架橋コーティングは、構造ⅤⅠⅠ

【0187】

【化27】



VII

【0188】

で表されるアゾ架橋ポリマーを含み、式中は、テトラフルオロエチレンの繰り返し単位と、40～45モル%の範囲のモル濃度のパーフルオロジメチルジオキソール繰り返し単位と、3～5モル%の範囲のモル濃度の構造ⅤⅠⅠで表される繰り返し単位とを含む。

【0189】

一実施形態では、画像形成物品は、プリント回路基板の形態にある。代わりの実施形態では、画像形成物品は、エレクトロウエッティング用の表面の形態にある。

【0190】

本発明はさらに説明されるが、以下の具体的な実施形態によって限定されない。

【実施例】

【0191】

専門用語および原材料

【0192】

【表1】

用語集

AFM	Nanoscope IVコントローラ付きBruker Dimension 3100機器を用いて行われる、原子間力顕微鏡法
ATR	SensIR Durascope™を備えたThermo Nicolet 6700 FT-IRを用いて行われる赤外線(IR)での減衰全反射分光法
IR	赤外線分光法
IV	固有粘度
MDR	移動ダイレオメータ, Monsanto MDR 2000
UV	紫外放射線
T _g	示差走査熱量測定法(DSC)を用いて測定されるようなガラス転移温度

【0193】

2つのシアノ基を結合することによって作られたアゾおよびフルオロアルケニル架橋は、最終架橋ポリマーにおいて2つの単位として数えた。これは、出発P-CN中のシアノ基のモル%を、最終P-N=N-PまたはP-CF₂CF₂-Pポリマー中の-N=N-および-CF₂CF₂-架橋のモル%と関連づける場合に非常に都合がよい。

【0194】

10

20

30

40

50

【表 2】

実施例に使用される原材料		
Cl-F	一フッ化塩素	Advance Research Chemicalsから入手されるかまたは以下に示されるように、合成される
8-CNVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$	欧州特許出願第729940号明細書、1996年9月4日に教示される方法に従って合成される
i-8CNVE	$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$	欧州特許出願第710645号明細書1996年5月8日に教示されるように製造される
FC-40	Fluorinert® FC-40	3M Company
HFP	ヘキサフルオロプロピレン, $\text{CF}_3\text{CF}_2=\text{CF}_2$	DuPontから入手される
HFPO 二量体 過酸化物	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)(\text{C}=\text{O})\text{OO}(\text{C}=\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	米国特許第5,831,131号明細書の教示に従って製造される
PF-5052	パーフルオロ-N-メチルモルホリン	3M Company
PDD	2,2-ビス(トリフルオロメチル)-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソール, 	米国特許第4,409,393号明細書の教示に従って製造される
PMVE	パーフルオロメチルビニルエーテル, $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$	DuPontから入手される
TFE	テトラフルオロエチレン, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	DuPontから入手される
Vertrel® XF	$\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$	DuPontから入手される
VF ₂	フッ化ビニリデン, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$	Solvay Solexis Inc. から入手される
Krytox 157 FSL	カルボキシレート末端基を有するパーフルオロポリエーテル界面活性剤	DuPontから入手される

【0195】

試料調製

フィルム試料は、実験室油圧プレスを用いて調製した。指定重量のポリマーを、銅板 / Kapton (登録商標) ポリイミドフィルム / ポリマー試料 / Kapton (登録商標) ポリイミドフィルム / 銅板からなる層状構造体中へ入れた。そのようにして調製された層状構造体を次に、Pasadena Hydraulics, Inc プレスの圧盤の間に置いた。特に明記しない限り、ポリマーをKapton (登録商標) 上に積み重ね、次にプレスダウンし、概して直径が1～5インチおよび厚さが数十ミルのほぼ円形の薄片を得た。プレスされて先に調製された被プレスフィルムになった同じポリマー試料からの第2フィルムをプレスすることが望ましい場合、先にプレスされたフィルムを先ず、薄片へ

切り刻み、これらの小片を次に、記載されたように、再びプレスした。

【0196】

0.060 ~ 0.160 インチ厚さの範囲の成形検体が二次加工される場合、層状構造体は、鋼板 / Kapton (登録商標) ポリイミドフィルム / 長方形金型の中心にあるポリマーのバイル / Kapton (登録商標) ポリイミドフィルム / 鋼板からなり、金型は、長方形の穴が中央にカットされたステンレス鋼板からなった。余分のポリマー (フラッシング) を、成形部品のエッジから取り除いた。

【0197】

加圧成形条件は、次のように本明細書では表現される：時間 (分) / 温度 () / ラム力 (ポンド)。「時間」は、示される「温度」での、および示される作用ラム力でのポリマー試料の滞留時間を意味する。したがって表現 3 分 / 95 / 0 ポンドは、試料が 95 に設定された圧盤で、および閉じられてはいるが 0 ポンドの力を及ぼす圧盤で 3 分間保持されたことを意味する。

【0198】

分析

分光法

本明細書で開示されるプロセス中に起こる化学は、以下に記載されるように、8 - CN VE モノマー単位の末端官能基で起こる。8 - CN VE は、 1036 cm^{-1} のエーテルピークによって IR において追跡することができる。PMVE に由来するモノマー単位は、 889 cm^{-1} の IR 吸収ピークで特徴づけられる。本明細書で記載される化学のいずれかが PMVE に由来するモノマー単位と関わったという証拠はまったくない。すなわち、このモノマー基は不活性であると考えられる。 1036 cm^{-1} および 899 cm^{-1} のピーク強度の比がその結果、CN 官能基の反応の程度を測定するための手段と見なされた。

【0199】

IR スペクトルは、SensIR Durascope™ を備えた Thermo Nicolet 6700 FT-IR を用いて測定した。Durascope™ は、一回反射 Diamond Attenuated Total Reflectance (ダイヤモンド減衰全反射) (DATR) 付属品であった。DATR のバックグラウンドスペクトルを各試料の前に取得した。DATR を各試料後にきれいにした。試料をダイヤモンドと接触させて置いた。試料を次に、試料プレスを用いてダイヤモンドに押し付けた。スペクトルを収集し、バックグラウンドと比較した。ベースラインおよび ATR 補正を、Nicolet Omnic (登録商標) ソフトウェアを用いてスペクトルに適用した。スペクトルを G/AI 8.0 Spectroscopy ソフトウェアに取り込んだ。G において、Fourier デコンボリューションアルゴリズムが、6 のガンマを用いて適用された。興味のあるピークが G 内で積分された。ピーク高さおよび面積が測定された。

【0200】

C1 - F での処理後に、任意の与えられた検体を、N₂ を使用してパージしていかなる残存 C1 - F または C1₂ をも除去した。パージングは、オートクレーブからの C1 - F 処理検体をジッパー付きプラスチックバッグまたはガラスボトルに移すことによって成し遂げ、バッグまたはボトルを密封し、ドラフトに置いた。ドラフト中の検体で、小さい開口部をバッグまたはボトルに作り、窒素を運ぶチューブをその中に入れた。窒素パージは、少なくとも数時間続行した。

【0201】

ポリマー組成の呼称

実施例の全体にわたって、ポリマーは、P - CF₂NC1₂、P - CF₂N = NCF₂ - P、および P - CF₂CF₂ - P、ならびにそれらの混合物と様々に言われる。あらゆる場合に、与えられる呼称は、測定される特性、機械的、熱的、熱機械的、および分光的特性に圧倒的に影響を及ぼす化学種を示すことを意図する。すなわち、例えば、以下に示されるように、P - CF₂NC1₂ は、P - CF₂NC1₂、P - CF₂N = NCF₂ - P および P - CF₂CF₂ - P の混合物を経由して P - CF₂CF₂ - P に変換し、プロセスは混合物段階

で停止する場合がある。したがって $P-CF_2NCl_2$ などの呼称は、示された化学種がニート形態で存在することを暗示するつもりはない。実施例の多くにおいて、示されたもの以外のいくつかの化学種が未定濃度で存在すると確信する。

【0202】

固有粘度

固有粘度 (IV) は、特に明記する場合を除き、30 で 100 g の FLUTEC™ PP11 パーフルオロカーボン流体 (F2 Chemicals Ltd., Preston, UK) 中の 0.1 g のポリマーの溶液を使用して測定した。

【0203】

実施例 1

時間および温度に伴う Cl-F 化学および架橋の進行

A. ポリマー合成:

TFE、PMVE、および 8CNVE の共重合モノマーを含有するパーフルオロエラストマーを次の通り製造した。3つの水性流れをそれぞれ、162 cc/時の速度で2リットルの、機械攪拌される、水ジャケット付きの、ステンレス鋼オートクレーブに連続的に供給した。第1流れは、5 kg の脱イオンされた脱気水中の 12.8 g の過硫酸アンモニウムの溶液からなった。第2流れは、5 kg の脱イオンされた脱気水中の 249.5 g の $F(CF_2)_5-CH_2O-PO_2(OH)(NH_4)$ 界面活性剤および 41.6 g の Krytox (登録商標) 157 FSL 界面活性剤からなった。第3流れは、5 kg の脱イオンされた脱気水中の 77.0 g のリン酸水素二ナトリウム七水和物の溶液からなった。ダイヤフラム圧縮機を用いて、TFE (1時間当たり 145.5 g (g/時)) と PMVE (83.6 g/時) との混合物を一定速度で供給した。注射器ポンプを用いて、8-CNVE を、1時間当たり 4.20 ミリリットルの速度で反応器に供給した。反応の全体にわたって温度を 85 に、圧力を 4.1 MPa (600 psig) に維持した。ポリマーエマルジョンを、レットダウン弁を用いて連続的に取り出し、未反応モノマーをガス抜きした。8リットルの脱イオン水をエマルジョンの1リットル当たり添加し、次に1%のNaOH溶液を、そのpHが6.9になるまで添加した。pH調整後に、エマルジョンを、硫酸マグネシウム七水和物で凝固させ、脱イオン水で洗浄した。ポリマーを70 で48時間乾燥させた。このポリマーは、30 で100 g の FLUTEC™ PP11 パーフルオロカーボン流体 (F2 Chemicals Ltd., Preston, UK) 中の 0.1 g のポリマーの溶液で測定される 0.48 の固有粘度を有した。

【0204】

T_g は、DSC によって 9.5 であると測定された。融解吸熱はまったく観察されなかった。

【0205】

組成は、FTIR によって 57.61 重量%の TFE、35.60 重量%の PMVE、および 6.79 重量%の 8-CNVE [71.3 モル%の TFE、26.5 モル%の PMVE、2.2 モル%の 8-CNVE] であることが分かった。このポリマーを、本明細書では P1-CN と言う。

【0206】

B. フィルム

実施例 1 A において製造された 5 g の P1-CN ポリマーを、上に記載されたような油圧プレスの圧盤の間に置き、次の通り加工した: 3分/95 / 0 ポンド引き続き 3分/95 / 5, 000 ポンド、引き続く圧力の開放および冷却。結果として生じたフィルムは、約 6.4 cm 直径のほぼ円形であった。厚さは、0.003 ~ 0.0046 インチの範囲であった。

【0207】

P1-CN フィルムからとられた ATR スペクトルは、共重合 8-CNVE に対応する 1036 cm^{-1} バンドの面積が、共重合 PMVE に対応する 889 cm^{-1} バンドの面積の 1.11 倍であることを見いだした。 889 cm^{-1} バンドに対する 1036 cm^{-1} バンド

10

20

30

40

50

の強度比は、共重合 8 - C N V E における - C N 基との C l - F の反応が進行するにつれて減少することが観察された。

【 0 2 0 8 】

0 . 0 8 7 8 g の重さがある薄いストリップを、このように調製されたフィルムからカットした。このストリップを 2 g の P F - 5 0 5 2 液体とともにバイアルに入れた。バイアルを密封し、さらなる溶解が目視検査によって明らかでなくなるまで約 4 1 時間 1 2 0 r p m のロールミルでのローリングにかけた。ローリング後に、バイアルの内容物を目視検査した。フィルムは、部分的に溶解し、溶液中に懸濁された多数のゲル粒子の残渣を残しているように見えた。

【 0 2 0 9 】

このフィルムの 3 つの小さい 1 . 5 インチ長さのドッグボーン形状ストリップを、 I n s t r o n (登録商標) U n i v e r s a l T e s t i n g M a c h i n e を用いて 0 . 8 6 インチの試料ゲージ長で 0 . 5 インチ / 分で 2 3 にて引っ張った。引張強度は、 3 0 0 % 破断伸びで平均 6 4 0 p s i であった。

【 0 2 1 0 】

実施例 1 A において製造された P 1 - C N ポリマーの追加試料を、下の P a r t C で使用するために調製した。各 5 g 試料を、 3 分間 / 9 5 / 0 ポンド、引き続き 3 分 / 9 5 / 5 , 0 0 0 ポンド加熱プレスし、これに圧力の開放および冷却が続いた。そのようにして調製されたフィルムは、ほぼ円形で、直径が約 2 . 5 インチであり、厚さが約 0 . 0 0 3 0 インチ ~ 0 . 0 0 4 6 インチと変わった。

【 0 2 1 1 】

C . C l - F との反応

実施例 1 a : 7 0 で 7 時間の C l - F での処理

4 0 0 m l の H a s t e l l o y (登録商標) オートクレーブに、 5 . 6 g の C l ₂ (0 . 0 8 モル) および 6 . 1 g の N₂ 中 2 5 モル % の F₂ (0 . 0 5 モルの F₂) をロードした。この混合物を、約 1 . 5 時間の期間にわたって 2 5 0 に加熱し、次に 2 5 0 に 1 時間保持した。吸熱はまったく観察されなかった。生成物はおおよそ 1 : 3 の C l₂ : C l - F 混合物であると考えられた。

【 0 2 1 2 】

G a m b a r e t t o ら , J . F l u o r i n e C h e m . 7 , 5 6 9 (1 9 7 6) は、 F₂ プラスわずかに過剰の C l₂ を、 1 0 0 秒の接触時間で 2 5 0 チューブ炉を通過させた場合に C l - F のほぼ定量的収率を示した。

【 0 2 1 3 】

実施例 1 - B において調製された P 1 - C N フィルムの約 2 . 5 インチ直径フィルム検体の 1 つを、それが 4 0 0 m l の H a s t e l l o y (登録商標) オートクレーブ中へ水平の位置に下げられる時にフィルム検体を所定の位置に保持するのに十分な付着を示すように T e f l o n (登録商標) フィルム上に手で押し付けた。オートクレーブを密封し、排気し、次に上に製造された C l₂ / C l - F 混合物で 4 0 p s i g に加圧した。

【 0 2 1 4 】

オートクレーブを 7 0 で 7 時間加熱した。オートクレーブを冷却した後、ポリマーフィルムを回収し、気密容器に移し、この容器をドラフトに移動させ、容器を開放し、チューピングを容器の開口部に挿入し、パーキング窒素のゆっくりしたフローを 2 1 時間容器に通していかなる残存 C l₂ または C l - F をも除去した。このように処理されたフィルムを、本明細書では P 1 - C F₂ N C l₂ - 1 a と称する。

【 0 2 1 5 】

A T R スペクトルを、 T e f l o n (登録商標) シートから離れた P 1 - C F₂ N C l₂ - 1 a フィルムの面についてとった。 1 0 3 6 c m⁻¹ バンドは、 8 8 9 c m⁻¹ ピークの面積の 0 . 2 0 倍に減少していた。 9 6 0 c m⁻¹ の新たな吸収バンドがまた、 8 8 9 c m⁻¹ ピークの面積の 0 . 2 3 倍の面積で、観察された。 H y n e s ら、引用文献は、 C F₃ C F₂ C F₂ N C l₂ の気相 I R において 9 6 8 c m⁻¹ の強いバンドを報告しているので、 9

10

20

30

40

50

60 cm^{-1} の本明細書で観察される新たなバンドは、CN基が $\text{Cl}-\text{F}$ によって CF_2NCl_2 基に変換された $\text{P1}-\text{CN}$ ポリマーに帰属させることができる。

【0216】

$\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{a}$ のこのように調製されたフィルムの 0.0737 g ストリップを、もはやいかなる目視変化もなくなるまで、 2 g の $\text{PF}-5052$ 溶媒とともに、実施例1Bにおけるように、ローリングした。目視検査によって、その結果は、上に記載された、 $\text{P1}-\text{CN}$ の溶液について観察されたよりも少ないが、依然として数えるには余りにも多いゲル粒子を有する濁った溶液であることが観察された。

【0217】

$\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{a}$ フィルムの2つの小さいドッグボーン形状ストリップは、上に記載されたように、Instron Machineで引っ張られ、 330% 破断伸びで 370 psi の平均引張強度を示した。

【0218】

実施例1b： 90° で7時間の $\text{Cl}-\text{F}$ での処理

実施例1aにおいて用いられた原材料および手順を、オートクレーブの温度が 90° であったことを除いて繰り返した。そのようにして調製されたポリマーフィルムを、本明細書では $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{b}$ と称する。

【0219】

ATRスペクトルを、 $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{b}$ フィルムについてとった。 1036 cm^{-1} 吸収対 889 cm^{-1} 吸収の強度比は 0.2243 であった。 960 cm^{-1} 吸収対 889 cm^{-1} 吸収のその強度比は 0.1265 であった。

【0220】

$\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{b}$ フィルムの 0.1247 g ストリップを、実施例1aにおけるように、 $\text{PF}-5052$ とともにローリングした。得られた混合物は、ソフトゲルの塊からなることが観察された。 $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{b}$ フィルムのこのように処理されたストリップは、その元のサイズの何倍も膨潤しているが、依然としてフィルムの出発小片にわずかに似ていることが観察された。しかし、膨潤した $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{b}$ フィルムをピンセットで拾い上げようと試みた時に、先端は、拾い上げるのに十分な何れの固体とも当たることなくまさしく通過した。

【0221】

$\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{b}$ フィルムの 1 g 試料を切り刻み、次のような方法で、上に記載されたように、油圧プレスの圧盤の間でプレスした： $3\text{分}/95^\circ/0\text{ ポンド}$ 、次に $3\text{分}/95^\circ/5,000\text{ ポンド}$ 、引き続く圧力の解放および冷却。結果として生じたフィルムは、外観が均質であり、平坦で、 44 mm の直径のほぼ円形であった。このように調製された $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{b}$ フィルムは、 $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2-1\text{a}$ フィルムを調製するために使用された $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2$ ポリマーとはフィルム成形性の点で目に見えて異ならなかった。

【0222】

実施例1c： 100° で7時間の $\text{Cl}-\text{F}$ での処理

実施例1aにおいて用いられた手順および原材料を、オートクレーブ温度が 100° であったことを除いて繰り返した。そのようにして処理されたフィルムは、その特性がある量の架橋が加熱中に起こったことを暗示することを示すために本明細書では $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2/\text{AzO}-1\text{c}$ と称する。

【0223】

ATRスペクトルを、 $\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2/\text{AzO}-1\text{c}$ フィルムについてとった。 1036 cm^{-1} 吸収対 889 cm^{-1} 吸収の強度比は 0.1877 であった。 960 cm^{-1} 吸収対 889 cm^{-1} 吸収のその強度比は 0.1398 であった。

【0224】

$\text{P1}-\text{CF}_2\text{NCl}_2/\text{AzO}-1\text{c}$ フィルムの 0.1175 g ストリップを、実施例1aにおけるように、 $\text{PF}-5052$ とともにローリングした。得られた混合物は、同様に

処理された $P1 - CF_2NCl_2 - 1b$ フィルムとは区別ができないゲルの塊からなることが観察された。

【0225】

$P1 - CF_2NCl_2 / Az o - 1c$ フィルムの1グラム試料を切り刻み、次のような方法で、上に記載されたように、油圧プレスにおいてプレスした：3分/95 / 0ポンド、次に3分/95 / 5, 000ポンド、引き続く圧力の解放および冷却。結果として生じたフィルムは、平坦で、およそ44mm直径のほぼ円形であった。プレスされたフィルムでのいくらかの粗さ、ラインおよび穴が観察された。

【0226】

実施例1d：130 で7時間の $Cl - F$ での処理

10

実施例1aの原材料および手順を、オートクレーブ温度が130 であったことを除いて繰り返した。そのようにして調製されたフィルムを、本明細書ではポリマー $P1 - CF_2NCl_2 / Az o - 1d$ と称する。

【0227】

ATRスペクトルを、 $P1 - CF_2NCl_2 / Az o - 1d$ フィルムについてとった。1036 cm^{-1} 吸収対889 cm^{-1} 吸収の強度比は0.03であった。960 cm^{-1} 吸収対889 cm^{-1} 吸収のその強度比は0.19であった。

【0228】

$P1 - CF_2NCl_2 / Az o - 1d$ フィルムの0.1802gストリップを、実施例1aにおけるように、PF-5052とともにローリングした。フィルム検体は、その完全性を保持していることが観察され、重量の440%増加に向けて、0.6239gの溶媒を吸収していた。

20

【0229】

$P1 - CF_2NCl_2 / Az o - 1d$ フィルムの1g試料を切り刻み、次のような方法で、上に記載されたように、油圧プレスにおいてプレスした：3分/95 / 0ポンド、次に3分/95 / 5, 000ポンド、引き続く圧力の開放および冷却。結果として生じたフィルムは、ザラザラした風合い、ライン、および穴を示した。

【0230】

実施例1e：70 で7時間、次に150 で2時間の $Cl - F$ での処理

30

実施例1aの原材料および手順を、オートクレーブ温度を先ず70 に7時間保持し、150 に上げ、2時間保持したことを除いて繰り返した。そのようにして調製されたフィルムを、本明細書ではポリマー $P1 - CF_2NCl_2 / Az o - P1 - 1e$ と称する。

【0231】

ATRスペクトルを、 $P1 - CF_2NCl_2 / Az o - P1 - 1e$ フィルムについてとった。1036 cm^{-1} 吸収対889 cm^{-1} 吸収の強度比は0.07であった。960 cm^{-1} 吸収対889 cm^{-1} 吸収のその強度比は0.10であった。

【0232】

$P1 - CF_2NCl_2 / Az o - P1 - 1e$ フィルムの0.0345gストリップを、実施例1aにおけるように、PF-5052とともにローリングした。フィルム検体は、その完全性を保持していることが観察され、重量の370%増加に向けて、0.1637gの溶媒を吸収していた。

40

【0233】

このフィルムからカットされた2つの小さいドッグボーン形状ストリップを、上に記載されたようにInstronで引っ張った。平均引張強度は、320%破断伸びで1000psiであった。

【0234】

実施例1f：70 で7時間、150 で2時間、200 で2時間の $Cl - F$ での処理。300および350 で N_2 下での追加の加熱

実施例1aの原材料および手順を、オートクレーブを先ず70 で7時間加熱し、次に温度を150 に上げ、追加の2時間保持したことを除いて繰り返した。温度を次に20

50

0 に上げ、追加の2時間保持した。そのようにして調製されたフィルムを、本明細書ではポリマー P1 - Azo - P1 / P1 - CF₂CF₂ - P1 - 1f と称する。

【0235】

ATRスペクトルを、P1 - Azo - P1 / P1 - CF₂CF₂ - P1 - 1f フィルムについてとった。1036 cm⁻¹吸収対889 cm⁻¹吸収の強度比は0.00であった。960 cm⁻¹吸収対899 cm⁻¹吸収のその強度比は0.00であった。970 cm⁻¹の新たな吸収ピークが観察された。970 cm⁻¹吸収の強度対889 cm⁻¹のそれは0.08であった。

【0236】

P1 - Azo - P1 / P1 - CF₂CF₂ - P1 - 1f フィルムの0.0358 g ストリップを、実施例1aにおけるように、PF - 5052とともにローリングした。フィルム検体は、その完全性を保持していることが観察され、重量の130%増加に向けて、0.0822 gの溶媒を吸収していた。ストリップの外観に最小限の変化があった。

【0237】

P1 - Azo - P1 / P1 - CF₂CF₂ - P1 - 1f フィルムの2つの小さいドッグボーン形状ストリップを、上に記載されたように、Instronで引っ張った。平均引張強度は、80%破断伸びで1300 psiであった。

【0238】

P1 - Azo - P1 / P1 - CF₂CF₂ - P1 - 1f フィルムの0.2573 g ストリップを300 窒素下に2時間さらに加熱し、その重量を0.2474 gまで減少させた。このように処理されたフィルムを、本明細書ではP1 - CF₂CF₂ - P1 - 1f と称する。このように処理されたフィルムストリップのATRスペクトルは、970 cm⁻¹ / 889 cm⁻¹吸収強度比が0.30であることを示した。P1 - CF₂CF₂ - P1 - 1f フィルムの0.0933 g小片を1.5 gのPF - 5052とともにローリングすると、それを0.2503 gに重量増加させた(168%増量)。

【0239】

P1 - Azo - P1 / P1 - CF₂CF₂ - P1 - 1f フィルムの追加の0.2480 g ストリップを350 で窒素下に2時間さらに加熱し、その重量を0.2419 gまで減少させた。このように処理されたフィルムストリップのATRスペクトルは、970 cm⁻¹ : 899 cm⁻¹吸収強度比が0.30であることを示した。このフィルムの0.0706 g小片を1.5 gのPF - 5052とローリングすると、それを0.2132 gに重量増加させた(201%増量)。

【0240】

実施例2

アゾ架橋への光化学的変換、引き続く - CF₂CF₂ - 架橋への熱的変換

P1 - CNポリマーの5 gフィルム試料を、実施例1aにおけるように処理した。そのようにして調製されたフィルムを、本明細書ではP1 - CF₂NC1₂ - 2と称する。

【0241】

ATRスペクトルは、1036 cm⁻¹ : 889 cm⁻¹吸収強度比が0.32であり、960 cm⁻¹ : 899 cm⁻¹吸収強度比が0.09であることを示した。

【0242】

P1 - CF₂NC1₂ - 2フィルムの小セクションをはさみで切り取り、ゆっくりした、一定のN₂バージ下に、石英ボックス3.8インチ平方×1.3インチ高さに入れた。Rayonet UV電球、カタログR.P.R 2537Aを石英ボックスまで持ち上げ、この電球を、P1 - CF₂NC1₂ - 2フィルムの約1.5インチ(UV電球が約0.17ミリワット/cm²を配送する距離)内に持ってきた。本明細書ではP1 - Azo - P1 - 2と称されることになるフィルムを、24時間のUV露光後に回収した。P1 - Azo - P1 - 2フィルムのATRスペクトルは、1036 cm⁻¹ : 889 cm⁻¹吸収強度比が0.31であることを示した。960 cm⁻¹吸収バンドは検出できず; 970 cm⁻¹バンドは観察されなかった。

10

20

30

40

50

【0243】

このように調製されたP1-Azo-P1-2フィルムを、0.2180 g小片および0.1725 g小片へ分割した。0.2180 g小片を2 gのPF-5052溶媒とともにローリングすると、溶液に溶けていくよりもむしろその重量を0.4220 gに増加させた(94%増量)。

【0244】

P1-Azo-P1-2の0.1725 gストリップを、N₂下に225 オープン中で68時間加熱した。そのようにして調製されたフィルム検体を、本明細書ではP1-Azo-P1/P1-CF₂CF₂-P1-2と称する。P1-Azo-P1/P1-CF₂CF₂-P1-2フィルムのATRスペクトルは、1036 cm⁻¹:889 cm⁻¹吸収強度比が0.26であることを示した。960 cm⁻¹吸収バンドは再び検出できず;-CF₂CF₂-架橋に特有の970 cm⁻¹バンドが現れ、970 cm⁻¹:889 cm⁻¹吸収バンドの吸収強度比は0.05であった。

10

【0245】

このように調製されたP1-Azo-P1/P1-CF₂CF₂-P1-2フィルムを再び、今回はN₂下に300 で1時間加熱した。このように処理されたフィルムのATRスペクトルは、1036 cm⁻¹:889 cm⁻¹吸収強度比が0.16であること、および970 cm⁻¹:889 cm⁻¹吸収強度比が0.06であることを示した。加熱後に、このように調製されたフィルムは、0.1696 gの重さがあった。2 gのPF-5052とともにローリングした場合に、重量は0.4010 gに増加した(136%増量)。

20

【0246】

実施例3

UVスペクトルの反応誘起変化

ディスク約3/4インチ直径×約0.035インチ厚さをP1-CF₂NC1₂-1aシートから切り取った。UVスペクトルは、CF₃CF₂CF₂NC1₂(294 nm)およびC1₂NCF₂CF₂CF₂NC1₂(298 nm)などの化合物について、Hynesら、引用文献によって報告されている294~298 nm吸収ピークに近い、291 nmに吸収ピークを示した。P1-CF₂NC1₂-1aフィルムを次に、実施例2の手順に従ってUV照射への露光にかけた。本明細書ではP1-Azo-P1-3と称される、それによって調製されたフィルムを、約94時間のUV露光後に回収し、そのUVスペクトルをとった。291 nmのバンドは完全に消失していた。フィルムの両面は、フィルムを通しての光の良好な透過および完全な反応に一致する同じUVスペクトルを示した。

30

【0247】

構造VII I

C1CF₂CF₂C1OCF₂CF(CF₃)O(CF₂)₃N=N(CF₂)₃OCF(CF₃)CF₂OCF₂C1CF₂C1 VII I

で表されるモデル化合物を次の通り製造した:ニート塩素ガスを、77.8 gの8-CNVEを通して5~10 でバブリングさせた。CF₂C1CF₂C1OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CNへの8-CNVEの変換がほとんど完了した時に反応を停止した。結果として生じた材料を蒸留して透明な、無色の液体として所望の生成物を得た、収量80 g(87%)、bp 85 /180 mm。¹⁹F NMR(CDCl₃):-71.3 ppm(t, J=5.5 Hz, 2F), -77.5(m, 1F), -80.2(d, J=8.3 Hz, 3F), -82.3~-85.8(m, 4F), -108.8(t, J=4.2 Hz, 2F), -145.6(m, Br, 1F)。分析 C₈C1₂F₁₃NO₂に対する計算値:C 20.89, Cl:15.42, F:53.69;実測値 C: 20.87, Cl:14.50, F:53.23。MS:[親-CF₂CF₂CN]:計算値 332.9132;実測値:332.9166。

40

【0248】

このような製造されたCF₂C1CF₂C1OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CNの20 g試料を、ドライアイス/CHCl₃中で-50 に冷却されたモネルシリンダーに添

50

加した。10 ml の $\text{CF}_2\text{ClCCl}_2\text{F}$ に溶解させた 3 ml の BrF_3 の溶液を添加した。シリンダーを閉じ、室温まで温まるに任せた。室温で 2 日後に、反応混合物を 100 ml の水中 10 % の水酸化ナトリウムへ注いだ。有機層を水で洗浄し、 MgSO_4 上で乾燥させ、19.5 g のオイルまで蒸発させた。この実験および前の実験を組み合わせ、蒸留して下記を得た。

【0249】

【表3】

カット #1	bp 20.5°C/0.3 mm	5.87 g
カット #2	bp 97°C/0.3 mm	18.6 g
カット #3	ボット残留物	2 g

10

【0250】

カット #2 のフッ素 NMR : -71.3 ppm (CF_2Cl) , -77.3 (CFCl) , -80.4 ~ -85.6 ($\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)$) , -108.8 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{N} =$) , 127.7 ($\text{CF}_2\text{N} =$) . 分析 $\text{C}_{16}\text{Cl}_4\text{F}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ に対する計算値 : C 19.30 , N 2.81 , F 57.23 , Cl 14.24 ; 実測値 C 18.97 , N 3.58 , F 55.03 , Cl 3.87 . Agilent , DB-5MS UI. 30m x 0.25 mm , 1 μm カラム , 300 まで 10 / 分で加熱、次に 300 で保持での GC は、13 分保持時間の主ピークを与えた。低分解能 GC/MS Spectrometer を用いて主 GC ピークを分析すると、M+1 ピークがイソブタン化学イオン化を用いて観察され、M+1 ピークは、 $\text{C}_{16}\text{Cl}_4\text{F}_{30}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}$ に対して計算される 994.82059 に対して 994.7 の質量を有した。化学イオン化付きのより高分解能の LTQ Orbitrap Mass Spectrometer を用いて同じ GC ピークの質量スペクトルをとると、M-F ピークは、 $\text{C}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_4\text{F}_{29}$ に対して計算される 974.8144 の質量に対して質量 974.8153 で観察された。

20

【0251】

このように製造された構造 V I I I のモデル化合物の UV 分光法は、379.5 nm に 23.13 の分子吸光係数を示した。

【0252】

P1-Azo-P1-3 フィルムに関して、しかし非常に高いゲインで、ベースライン補正および平滑化付きで、UV 分光法を繰り返すと、モデル化合物中のアゾ構造に対応する 382 nm 近くの新たなピークが現れた。

30

【0253】

実施例 4

- CF_2CF_2 - 架橋についての NMR 証拠

A. 77 : 23 モル % のポリ (TFE / 8 - CNVE) の製造

400 ml オートクレーブに、150 ml の脱イオン水、3 g の $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COONH}_4$ 、0.15 g の Na_2HPO_4 、0.3 g の過硫酸アンモニウム、および 25 g の 8 - CNVE をロードした。オートクレーブを冷却し、排気し、15 g の TFE をさらにロードした。オートクレーブを 70 で振盪すると、オートクレーブの圧力は、178 psig でピークになり、次に 1,030 分後に 9 psig に減少し、この圧力降下は、TFE のほぼ完全な反応を示した。生成物 (濁ったエマルジョン) をドライアイス上で凍結させ、解凍し、固形分を濾取した。固形分を、スパチュラで作業して塊を壊しながら 2000 ml の水、500 ml のメタノール、および 380 ml のアセトンでフィルター中でリンスした。吸引乾燥は、PF-5052 と混合した時にソフトゲルの部分溶液を与える 28.7 g の生成物を与えた。320 での溶融体におけるフッ素 NMR は、77 : 23 モル % のポリ (TFE : 8 - CNVE) を見いだした。FluTec における GPC 分析は、 $M_n = 16,000$ および $M_w = 41,000$ を見いだした。そのようにして製造されたポリマーを、本明細書では P2-CN と称する。

40

50

【0254】

B. Cl-FでのP2-CNの処理

P2-CNの5g試料を、3分/90 / 0ポンド、3分/90 / 5000ポンドプレスしてフィルムを作製し、それを、上に記載されたように、Teflon（登録商標）シート上に備え付けられた400mlオートクレーブ中へロードした。オートクレーブを排気し、実施例1において製造されたCl₂/Cl-F混合物で40psigまで満たした。結果として生じた反応混合物を70 で16時間加熱し、本明細書ではP2-CF₂NC l₂-4と称されるフィルム生成物を得た。

【0255】

C.

P2-CF₂NC l₂-4フィルムの0.0717gスライスをN₂下に300 で1時間加熱し、その重量を0.0646gに減少させた。本明細書ではP2-CF₂CF₂-P2-4と称される、そのようにして調製されたフィルムを2つの小片へカットした。

【0256】

P2-CF₂CF₂-P2-4フィルムの0.0304g小片を2gのPF-5052とともにローリングすると、その重量を0.0430gに増加させた（41%増量）。

【0257】

D.

320 での溶融体におけるP2-CNのフッ素NMRは、反応性の高いCF₂CN部分のフッ素に対応する-105ppmのピーク、および未反応CF₂CF₃における肉太フッ素に対応する-139ppmのピークを示した。本明細書での反応の進行は、-105ppmの積分強度対-139ppmピークのその変化を追跡することによって監視された。

【0258】

P2-CF₂CF₂-P2-4フィルムの160 でのNMRは、-98ppmに現れる新たなCF₂ピークを示したが、-105ppmピークは、約62%の積分強度の喪失を示した。-98ppmの積分強度は、-105ppmピークによって示される積分強度の喪失にほぼ等しかった。

【0259】

比較例A

小分子類似体

上に製造された構造VII Iで表されるモデル化合物の1グラム試料を、50mlのパーフルオロオクタン中300 にて1時間オートクレーブ中で加熱し、これに冷却および残存パーフルオロオクタンの抽出が続いた。このように処理されたモデル化合物のフッ素NMRは、様々なサイズの約50ピークの群と、-98ppmのただ一つの非常に小さいピークとを明らかにした。ATRは、970cm⁻¹に検出できるピークをまったく示さなかった。

【0260】

実施例5

325 での耐加水分解性

P1-CNフィルムの検体を、70 での継続時間が48時間だったことを除いて実施例1におけるように処理した。Cl-Fでの処理後に、このように処理されたフィルムを300 で1時間加熱した。結果として生じたフィルムを、本明細書ではP1-CF₂CF₂-P1-5と称する。P1-CF₂CF₂-P1-5フィルムからとられた4つの検体を、Hastelloy（登録商標）オートクレーブ中の180mlの脱イオン水に添加した。オートクレーブを325 に加熱し、168時間温度に保持した。168時間後に、オートクレーブを冷却し、検体を回収した。このように回収された検体は、黒ずんだ、半透明茶色であり、弾性があり、手で伸ばす時に強かった。4つの検体についての重量変化を表2に示す。

【0261】

【表 4】

表 2			
フィルム試料	出発重量 (g)	回収重量 (g)	% 重量変化
#1	0.5456	0.5438	- 0.3
#2	0.5129	0.5221	+1.8
#3	0.6533	0.6782	+3.8
#4	0.2023	0.2096	+3.6

10

【0262】

実施例 6

架橋中の窒素喪失

TFE、PMVE、および 8CNVE の共重合モノマーを含有するパーフルオロエラストマーを次の通り製造した。3つの水性流れをそれぞれ、1時間当たり162立方センチメートル(cc/時)の速度で2リットルの、機械攪拌される、水ジャケット付きの、ステンレス鋼オートクレーブに連続的に供給した。第1流れは、5kgの脱イオンされた脱気水中の12.8gの過硫酸アンモニウムの溶液からなった。第2流れは、5kgの脱イオンされた脱気水中の249.5gの $F(CF_2)_5-CH_2O-PO_2(OH)(NH_4)$ 界面活性剤および41.6gのKrytox(登録商標)157FSL界面活性剤からなった。第3流れは、5kgの脱イオンされた脱気水中の77.0gのリン酸水素二ナトリウムの溶液からなった。ダイヤフラム圧縮機を用いて、TFE(1時間当たり145.5g(g/時))とPMVE(82.8g/時)との混合物を一定速度で供給した。注射器ポンプを用いて、8-CNVEを、1時間当たり5.25ミリリットルの速度で反応器に供給した。反応の全体にわたって温度を85℃に、圧力を4.1MPa(600psig)に維持した。ポリマーエマルジョンを、レットダウン弁を用いて連続的に取り出し、未反応モノマーをガス抜きした。エマルジョンを集め、次にエマルジョンの1リットル当たり8リットルの脱イオン水を添加することによって希釈した。希釈されたエマルジョンを、そのpHが3.0になるまで1%の H_2SO_4 で処理した。pH調整後に、エマルジョンを、硫酸マグネシウム七水和物で凝固させ、脱イオン水で洗浄した。ポリマーを次に70℃で48時間乾燥させた。Mooney(ムーニー)粘度、ML-175(1+10)は、1分の予熱時間および10分のローター運転時間を用いて、175でL(大きい)型ローターを使ってASTM D1646に従って測定された、39.6であった。このポリマーは、0.57の固有粘度を有した。NMRによるポリマー組成: 62.5重量%のTFE、34.0重量%のPMVE、3.48重量%の8-CNVENE[74.5モル%のTFE、24.4モル%のPMVE、1.1モル%の8-CNVE]。

20

30

【0263】

そのようにして製造されたポリマーを、本明細書ではP3-CNと称する。

【0264】

P3-CN中の窒素濃度は、燃焼分析を用いるAntek(登録商標)NS Analyserlysisで、およびNMRによって測定した。このポリマーは、前者の方法によって1381ppmのN、および8-CNVE含有率を追跡するための $-CF_2CN$ 共鳴を用いるフッ素NMRによって1246ppmのNを有することが分かった。

40

【0265】

微細な団粒の形態のP3-CNポリマーの30g試料を、400mlのHastelloy(登録商標)オートクレーブに添加した。オートクレーブを排気し、Cl-F(99%純粋、Advance Research Chemicals, Catoosa, OK)で-10℃にて24psigに加圧した。オートクレーブの内容物を、オートクレーブを約45分にわたって70℃に加熱している時に攪拌し、次に40~39psigの内

50

圧で16時間70 に保持した。本明細書では $P3 - CF_2NC1_2 - 6$ と称される、それによって製造されたポリマーを回収し、 N_2 でパージして残存 Cl_2 および $Cl - F$ を取り除いた。このように製造された $P3 - CF_2NC1_2 - 6$ ポリマーの2g試料を、3分/90 / 0ポンド、3分/90 / 3000ポンド加熱プレスし、ほぼ2インチ円形フィルムを作製した。このように調製されたフィルムからカットされたストリップを、窒素のフロー下に300 で1時間加熱した。

【0266】

Hastelloy (登録商標) チューブ (26インチ長さ、7/8インチI.D.、1インチO.D.) を、その中心部14インチが、300 に設定されたクラムシェル Lindberg チューブ炉を用いて加熱される時にゆっくりした窒素フローで掃引した。第10
1ポリマーフィルムストリップを、18インチ長さのステンレス鋼スパチュラの平らな端の上に置き、それを加熱エリアのほぼ中心に配置した。1時間後に、スパチュラを、加熱されたHastelloy (登録商標) チューブから抜き取り、ポリマーフィルムをスパチュラ先端から回収した。このように調製されたフィルムを、本明細書では $P3 - CF_2CF_2 - P3 - 6$ と称する。 $P3 - CF_2CF_2 - P3 - 6$ の窒素濃度は、上に記載された方法によって、251ppm、82%減少であることが分かった。

【0267】

実施例7および8

変換への純 $Cl - F$ の影響および雰囲気の影響

微細な団粒の形態の実施例6の $P3 - CN$ の25試料を400mlのHastelloy (登録商標) オートクレーブに添加した。オートクレーブを排気し、 $Cl - F$ (99% 20
純粋、Advance Research Chemicals, Catoosa, OK) で-6psigに加圧した。オートクレーブの内容物を、約45分にわたって70 にオートクレーブを加熱する時に攪拌し、次に-1~-2psigの内圧で16時間70 に保持した。本明細書では $P3 - CF_2NC1_2$ と称される、それによって製造されたポリマーを回収し、 N_2 でパージして残存 Cl_2 および $Cl - F$ を取り除いた。

【0268】

このように製造された $P3 - CF_2NC1_2$ ポリマーの1グラム試料を、3分間/90 / 0ポンド、3分/90 / 3000ポンド、上に記載されたように、プレスし、直径が約1.6インチ×厚さが0.012インチの魅力的なほぼ円形のフィルムを得た。このよ
30うに調製されたフィルムからカットされた0.094gストリップを、上に記載されたように、2gのPF-5052とともにローリングし、広範囲のサイズにわたる多数のゲル粒子があり、元のフィルム形状をまったく保持していない部分粘稠な溶液を得た。

【0269】

フィルムの2つの追加ストリップを、上に調製された被プレス $P3 - CF_2NC1_2$ フィルムからカットした。第1ストリップ (実施例7) は、0.0918gの重さがあった。第1ストリップを、窒素パージ下に、実施例6の方法を用いて300 で1時間加熱した。処理後に第1ストリップは0.0904gの重さがあることが分かった (2%減量)。このように加熱された第1ストリップを、上に記載されたように、2gのPF-5052とともにローリングすると、0.2330gへの増量をもたらした (158%重量増加) 40
。フィルムのストリップは、その完全性を保持し、膨潤したにすぎなかった。

【0270】

第2ポリマーフィルムストリップ (実施例8) は、0.1238gの重さがあった。第2ストリップを、窒素流れを空気流れに置き換えたことを除いて第1ストリップと同じ1時間の300 加熱にかけた。処理後に、第2ストリップは、0.1219gの重さがあった (2%減量)。このように加熱された第1ストリップを、上に記載されたように、2gのPF-5052とともにローリングすると、0.3166gへの増量をもたらした (160%重量増加)。再びフィルムのストリップは、その完全性を保持し、膨潤したにすぎなかった。

【0271】

実施例 9 および 10

変換への表面積の影響

P3 - CN 団粒の 13 g 試料を、10 分間 / 125 / 0 ポンド、10 分 / 125 / 5000 ポンド金型 0.060 インチ厚さ × 1.75 インチ平方でプレスした。この量の材料が金型を完全には満たさないことが分かった場合には、別の 3 g のポリマーを追加し、ポリマーを 10 分間 / 150 / 0 ポンド、10 分 / 150 / 5000 ポンド再プレスした。

【0272】

団粒の形態のポリマー P3 - CN の 5 グラム試料を、液体窒素と一緒にステンレス鋼 Waring ブレンダー中へロードし、ブレンダーを、ポリマー団粒が微細顆粒と化すまで運転した。

10

【0273】

このように調製された成形シートおよびこのように調製された顆粒を、400 ml オートクレーブへロードした。オートクレーブを排気し、次に 14 psi の Cl - F (Advance Research Chemicals) で満たし、オートクレーブの圧力を 5 psi g にした。22 ~ 33 で 91 時間後に、オートクレーブの圧力は 4 psi g に減少してしまい、粒状ポリマーおよび成形シートを両方とも回収し、上に記載されたパージ法に従って窒素でパージした。このように調製された成形シートを、本明細書では P3 - CF₂NC l₂ - 9 と称する。このように調製された粒状検体を、本明細書では P3 - CF₂NC l₂ - 10 と称する。

20

【0274】

ATR スペクトルを、このシートおよび顆粒についてとった。P3 - CN ポリマー顆粒の 1036 cm⁻¹ バンド対 889 cm⁻¹ バンドの面積比は、0.7160 であった。P3 - CF₂NC l₂ - 10 顆粒は、0.6206 の 1036 / 889 cm⁻¹ ピーク比を示した。P3 - CF₂NC l₂ - 9 成形シートは、0.3144、および成形シートの 2 面については 0.3018 の 1036 / 889 cm⁻¹ ピーク比を示した。顆粒中の - CN 基の約 14 % および厚いフィルムの少なくとも表面での - CN 基の約 57 % が - CF₂NC l₂ 基に変換した。- CF₂NC l₂ 基は、ATR において 960 cm⁻¹ に現れ、顆粒は、0.0620 の 960 / 889 cm⁻¹ 面積比を有し、厚いフィルムの 2 面は、0.1649 および 0.1691 の 960 / 889 cm⁻¹ 面積比を示す。

30

【0275】

P3 - CF₂NC l₂ - 10 顆粒の 1 グラム試料を、3 分 / 90 / 0 ポンド、3 分 / 90 / 3000 ポンドプレスして直径が 1.5 インチのほぼ円形のフィルムを得た。その ATR スペクトルは、1036 / 889 cm⁻¹ および 960 / 889 cm⁻¹ 面積比がそれぞれ、0.6515 および 0.0614であることを示し、プレッシング前と本質的に変わらなかった。P3 - CF₂NC l₂ - 10 フィルムの検体を、N₂ 下に 70 で 24 時間加熱し、再びとられた ATR スペクトルは今回は、面積比 1036 / 889 cm⁻¹ = 0.6148、960 / 889 cm⁻¹ = 0.0880 を示した。970 cm⁻¹ 吸収は検出されなかった。

40

【0276】

このようにプレスされた P3 - CF₂NC l₂ - 10 フィルムのストリップを、実施例 6 の方法に従って、窒素パージ中 300 で 1 時間加熱した。本明細書では P3 - CF₂CF₂ - P3 - 10 と称される、このように加熱されたフィルムの ATR は、- CF₂NC l₂ 基の完全な喪失を示し (960 cm⁻¹ 吸収が検出されず)、- CF₂CF₂ - 架橋に取って代わられた (面積比 970 / 889 cm⁻¹ = 0.2542)。P3 - CF₂CF₂ - P3 - 10 フィルムからカットされた 0.0860 g ストリップを、上に記載されたように、2 g の PF - 5052 とともにローリングした。このようにローリングされたストリップの重量は、0.2500 g に増加した (191 % 増量)。

【0277】

P3 - CF₂NC l₂ - 9 シートの 2.4637 g ストリップを、実施例 6 の方法を用い

50

て N_2 下に300で1時間加熱した。本明細書ではP3 - CF_2CF_2 - P3 - 9と称される、そのようにして調製されたシートは、2.4487gの重さがあった。このように調製されたP3 - CF_2CF_2 - P3 - 9シートの0.4793g小片を、上に記載されたように、2gのPF - 5052とともにローリングした。このようにローリングされたP3 - CF_2CF_2 - P3 - 9シートは、2.2264gの重さがあった(365%増量)。

【0278】

実施例11

2.35重量%の8 - CNVE

2.35重量%の8 - CNVE、約49重量%のTFE、約49重量%のPMVEを含有するポリ(TFE/PMVE/8 - CNVE)団粒エラストマーを、米国特許第5,789,489号明細書に教示されている方法に従って製造した。そのようにして製造されたポリマーを、本明細書ではP4 - CNと称する。P4 - CNのアリコートをし、ステンレス鋼Waringブレンダー中に含有される液体 N_2 中へ入れ、より微細な顆粒(ダスト様微粉から直径が約2~3mmの珍しい角のある粒子までの範囲のミックス)に切り刻んだ。400mlオートクレーブに、25gのこのように粒状にされたP4 - CNポリマーをロードし、オートクレーブを排気し、40psigの実施例1aにおけるように製造された Cl_2 /Cl - F混合物を添加した。オートクレーブを、その内容物を振盪しながら70で16時間加熱した。本明細書ではP4 - CF_2NCl_2 と称される、24.94gの部分融合したポリマーを回収した。

【0279】

このように製造されたP4 - CF_2NCl_2 ポリマーの1グラム試料を、3分/90 / 0ポンド、3分/90 / 5000ポンドプレスして直径が約1.9インチのわずかに濁ったフィルムを生成した。

【0280】

このようにプレスされたP4 - CF_2NCl_2 フィルムの0.0841gスライスを、実施例6の方法に従って300で1時間加熱した。本明細書ではP4 - CF_2CF_2 - P4 - 11と称される、このように処理されたフィルムは、0.0833gの重さがあった。このように調製されたP4 - CF_2CF_2 - P4 - 11フィルムを、上に記載されたように、2gのPF - 5052とともにローリングした。ローリングされたフィルムは、0.2523gの重さがあった(203%増量)。

【0281】

実施例12

シートの光化学的変換

粒状にされたP3 - CNポリマーの30g試料を、400mlのHastelloy(登録商標)オートクレーブに添加した。オートクレーブを排気し、Cl - F(Advance Research Chemicals)で-10にて約24psigに加圧した。オートクレーブの内容物を、オートクレーブを約45分にわたって70に加熱している時に攪拌し、次に40~39psigの内圧で16時間70に保持した。ポリマーを回収し、 N_2 でパージして残存Cl - Fを取り除いた。このように製造されたポリマーは、本明細書ではP3 - CF_2NCl_2 - 12と称する。

【0282】

このように製造されたP3 - CF_2NCl_2 - 12ポリマーの1.0グラム試料を、油圧プレスで上に記載されたように：3分/120 / 0ポンド、3分/120 / 3000ポンドでプレスし、それによって、本明細書ではP3 - CF_2NCl_2 - 12aと称される、厚さが0.010~0.013インチの厚さの範囲の、直径がほぼ1.6インチのフィルムを調製した。

【0283】

このように調製されたP3 - CF_2NCl_2 - 12aフィルムの0.0711gストリップを、実施例6の方法に従って N_2 雰囲気中300で1時間加熱した。本明細書ではP3 - CF_2CF_2 - P3 - 12aと称される、このように加熱されたフィルムは、0.06

98 gの重さがあった。薄膜の0.0698 gストリップを、2 gのPF-5052とともにローリングした場合に、このようにローリングされたストリップの重量は、0.1666 gであった(139%増量)。

【0284】

別々にP3-CF₂NC1₂-12ポリマーの12 g試料を、次の手順：5分/90 / 0ポンド、5分/90 / 5000ポンド(不完全融合)、5分/90 / 0ポンド、5分/90 / 5000ポンド(依然として不完全融合)、ならびに最後に10分/118 / 0ポンドおよび10分/118 / 5000ポンドを用いて、深さが0.060インチの2.5インチ平方金型で加熱プレスして、本明細書ではP3-CF₂NC1₂-12bと称される、非融合粒子を含まない透明なシートを製造した。

10

【0285】

ジクロロアミノポリマーを、1時間以内などの、実用的な時間枠で完全に融合させるために必要とされる温度は、検体の厚さとともに上昇することが観察された。1/2インチ厚さの検体は、約180 の温度を必要とし得るし、その温度は、熔融中の架橋、成形小片の品質の著しい劣化を誘発するであろう。

【0286】

0.2715 g小片を、はさみを用いて0.060インチ厚さのP3-CF₂NC1₂-12bシートのエッジから切り取った。この小片を、実施例6の方法に従って、N₂雰囲気下に300 で1時間加熱した。本明細書ではP3-CF₂CF₂-P3-12bと称される、このように加熱された小片は、0.2669 gの重さがあった。P3-CF₂CF₂-P3-12bシートのこのように調製された0.2669 g小片を、2 gのPF-5052とともに、上に記載されたように、ローリングした場合に、その重量は、0.6703 gに増加した(151%増量)。

20

【0287】

1キロワットMercury Short Arc Lamp(Advanced Radiation Corporation)を用いてP3-CF₂NC1₂-12a薄膜およびP3-CF₂NC1₂-12bシートの両方の数部分を照射した。このランプは、365 nmで6ミリワット/cm²、405 nmで10ミリワット/cm²、および436 nmで6.7ミリワット/cm²の電力強度を配送した。照射は、クリーンルームにおいて窒素雰囲気中で各検体に関して8時間実施した。結果として生じた検体を、本明細書ではP3-CF₂N=NCF₂-P3-12aおよびP3-CF₂N=NCF₂-P3-12bと称する。

30

【0288】

このように調製されたP3-CF₂N=NCF₂-P3-12aフィルムからカットされた0.1025 gストリップを、上に記載されたように、2 gのPF-5052とともにローリングした。このようにローリングされたフィルムは、0.1784 gの重さがあった(74%増量)。このように調製されたP3-CF₂N=NCF₂-P3-12bシートからカットされた0.3958 g小片を、上に記載されたように、2 gのPF-5052とともにローリングした。このようにローリングされたシートは、0.7960 gの重さがあった(101%増量)。溶媒中での低い増量、および検体完全性の保持は、架橋が起こっていることの明らかな指標である。

40

【0289】

ATRスペクトルは、構造IIIで表されるアゾ架橋材料に起こった、しかし構造IVで表されるパーフルオロアルキル架橋材料へとさらに進行していない架橋と一致した、すなわち、970 cm⁻¹バンドはまったく検出されなかった。さらに、照射された0.060インチのシートの検体を、実施例6の方法に従って、N₂下に300 で1時間の加熱にかけた場合に、このように加熱された検体に関するATRは、970 cm⁻¹の-CF₂CF₂-架橋バンドが、0.1346の970/889 cm⁻¹面積比で現れることを示した。検体は依然として、溶媒暴露時に小さい増量(117%)および完全性の維持を示した。

50

【0290】

UV露光工程後に、 $P3 - CF_2N = NCF_2 - P3 - 12b$ シートのトップ面およびボトム面の両方に関してとられたATRスペクトルは、検体のフル厚さを通してポリマー - アゾ - ポリマーへのポリマー - $NC12$ の本質的に完全なUV変換と一致して残存 - $NC12$ 基を実質的にまったく示さなかった（それぞれ、トップおよびボトムについて $960 / 880 \text{ cm}^{-1}$ のピーク面積比 = 0.0000 および 0.0025 ）。

【0291】

実施例13

溶液中での変換

ゼラチン状溶液を、上に記載されたように、 10 g のポリマー $P1 - CN$ を 90 g の $PF - 5052$ とともにローリングすることによって作製した。結果として生じたゼラチン状溶液を、 400 ml オートクレーブに装入した。オートクレーブを冷却し、排気し、実施例1aにおいて製造されるような 70 psig の $Cl - F / Cl_2$ ミックスを -42 で添加した。冷却は、真空ポンプがオートクレーブから低沸点 $PF - 5052$ を引き込むか発泡ポリマー溶液をラインを下ってポンプ中へ吸い込むかのどちらかを避けるために行った。オートクレーブを室温で2時間、次に 70 で2時間振盪した。結果として生じた生成物は、カッテージ・チーズの堅さを持つ黄色ゲルであり、それを窒素パージ下に 9.62 g の白色ポリマー $P1 - CF_2NC12 - 13$ にまで蒸発させた。このように製造された $P1 - CF_2NC12 - 13$ の 0.035 g アリコート、 2.6 g の $PF - 5052$ とともにローリングした。この試料は、出発 $P1 - CN$ のように壊れて膨潤したゲル粒子になった。

【0292】

$P1 - CF_2NC12 - 13$ の 0.0932 g 小片を、温度が 300 の代わりに 200 であったことを除いて実施例6の方法を用いて1時間加熱し、本明細書では $P3 - CF_2NC12 / P3 - CF_2N = NCF_2 - P3 - 13$ と称されるポリマーの混合物を製造した。 $P3 - CF_2NC12 / P3 - CF_2N = NCF_2 - P3 - 13$ を、 2.8 g の $PF - 5052$ とともにローリングした。このように処理されたポリマーは、 590% 増量に向けて 0.6435 g の重さがあった。

【0293】

$P1 - CF_2NC12 - 13$ ポリマーのアリコートを、 200 に設定された移動ダイレオメーター(MDR)に取り付けた。初期トルクはまさしく 1 dNm よりも下であった。 240 分後に、トルクは 8 dNm よりも上まで単調に増加していることが観察され、依然とし増加中であり、架橋が依然としてまだ完了していないことを示唆した。

【0294】

実施例14

硬質プラスチックの処理

400 ml オートクレーブを -20 よりも下に冷却した。このように冷却されたオートクレーブに次に、DuPont製の 50 ml のVertrel(登録商標)XFハイドロフルオロカーボン流体に溶解された 6.5 ml の $8 - CNVE$ と、その中に $HFPO$ 二量体過酸化物が 0.17 M の濃度で存在する 10 ml のVertrel(登録商標)XFと、 24 g のパーフルオロ - 2, 2ジメチル - 1, 3 - ジオキソール(PDD)とを装入した。冷却されたオートクレーブを排気し、 9 g のTFEをさらに装入し、次に密封した。

【0295】

このように装入されたオートクレーブを室温で振盪した。オートクレーブの圧力は、運転に入ってから32分で、 18.6 で最大の 24 psig に達し、それから1068分後に、 25.5 での -5 psig まで減少した。反応生成物は、流体で湿っており、膨潤したポリマーであった。反応生成物を 100 ml のアセトンと混合し、真空濾過した。固形分残渣を、追加の 325 ml のアセトンでフィルター中でリンスした。この残渣を次に、フィルター中で吸引乾燥させ、引き続き 50 真空オープン中で一晩乾燥させた。収量は

、32 gのポリマーであった。示差走査熱量測定法(DSC: 10 /分、N₂、二次加熱)は、100 でのT_gおよび207 での別のT_gを明らかにした。フッ素NMRは、52.1モル%のTFE、43.1モル%のPDD、および4.78モル%の8-CNVEモノマーを見いだした。25 でのパーフルオロ-N-メチルモルホリン中の固有粘度は、0.718 dL/gであった。このように製造されたポリマーを、本明細書ではP5-CN-14と称する。

【0296】

P5-CN-14のCl-F処理

このように製造されたP5-CN-14ポリマーを、ステンレス鋼Waringブレンダーカップ中で液体窒素と組み合わせ、すり潰して、サイズがダスト様の微粉から端まで数mmの不規則粒子までの範囲の顆粒を形成した。このように粒状にされた粒状P5-CN-14の25.0 gアリコートに400 mlオートクレーブ中へロードし、オートクレーブを排気し、実施例1aにおけるように製造された40 psigのCl₂/Cl-Fを室温で添加した。オートクレーブの内容物を次に加熱し、70 で16時間振盪し、その間に圧力の無視できる変化が観察された。オートクレーブから回収された24.7 gのP5-CF₂NC l₂-14顆粒を、上に記載された方法に従ってN₂でパージした。

【0297】

このように製造されたP5-CF₂NC l₂-14の0.2 gアリコートを、上に記載されたように2 gのPF-5052とローリングし、透明な、無色の溶液をもたらした。この溶液の小滴を、薬用スポイトを用いてガラス表面に塗布し、フィルムを形成した。そのようにして形成されたフィルムを、ドラフトの通気中に置いて風乾させ、それによってP5-CF₂NC l₂-14の薄膜を形成した。

【0298】

P5-CF₂NC l₂-14フィルムからカットされた0.0180 g小片を、上に記載されたように、シングル2537A Rayonet電灯からのUV光(フィルムでのおよその強度 0.17ミリワット/cm²)での窒素下の71時間照射に露光した。本明細書ではP5-CF₂N=NC F₂-P5と称される、このように照射されたフィルム試料を次に、上に記載されたように、2 gのPF-5052とともにローリングした。P5-CF₂N=NC F₂-P5検体は、その完全性を保持し、溶解するよりもむしろ0.0293 gに重量増加した(63%増量)。

【0299】

粒状P5-CF₂NC l₂-14の1 g試料を、3分/190 /0ポンド、3分/190 /5000ポンド加熱プレスして、本明細書ではポリマー混合物P5-CF₂NC l₂-14/P5-CF₂N=NC F₂-P5と言われる、直径が2.1インチの、堅い、ほぼ円形のフィルムを作製した。P5-CF₂NC l₂-14/P5-CF₂N=NC F₂-P5フィルムの0.0511 gストリップを2 gのPF-5052とともにローリングすると、ゼラチン状溶液をもたらした。用語「ゼラチン状溶液」は、ゲル(目視観察により：たくさんの粒子、いくらかの浮遊物、壁へのいくらかの固着、非常に小さいいくらかの粒子)の証拠がある濁った溶液を意味する。液相は、粘度が目に見えて増加した。

【0300】

P5-CF₂NC l₂-14/P5-CF₂N=NC F₂-P5フィルムの追加の0.0825 gストリップを、実施例6の方法に従ってN₂下に300 で1時間加熱し、それを0.0803 gに重量減少させ、本明細書ではP5-CF₂CF₂-P5と称されるフィルムを形成した。P5-CF₂CF₂-P5フィルムを2 gのPF-5052とともにローリングすると、それを0.1740 gに重量増加させた(117%重量増加)。

【0301】

P5-CF₂NC l₂-14ポリマーのフレッシュな1 gアリコートを、3分/200 /0ポンド、3分/200 /5000ポンドで、上に記載されたようにプレスして不均質に見えるフィルムを得て、それを小片へカットし、3分間/220 /0ポンド、3分/220 /5000ポンド二度目プレスした。この第2プレッシングにおいて、ポリマ

ーは、小片と一緒に融合することがまったくできないほどに架橋した。

【0302】

実施例15

ハイドロフルオロカーボンポリマー

24リットルの脱酸素された脱イオン水を、攪拌機を備えた33リットルステンレス鋼反応器に装入した。酸素を、窒素掃引によって反応器から追い出し、次に反応器を、59モル%の VF_2 と41モル%の HFP との混合物で1.38MPaに加圧した。400mLの10%の過硫酸アンモニウム/10%のリン酸二アンモニウム開始剤溶液を反応器に装入した。反応器圧力は、重合のために低下し、78モル%の VF_2 と22モル%の HFP との混合物を反応器に供給して1.38MPa圧力を維持した。50.0gのこの $\text{VF}_2 + \text{HFP}$ モノマー混合物を供給した後に、8-CNVE供給を、3000gの $\text{VF}_2 + \text{HFP}$ モノマー混合物当たり41.5mLの速度で開始した。8-CNVE供給は、合計75.5mLの8-CNVEに向けて、5500gの $\text{VF}_2 + \text{HFP}$ モノマー混合物が供給されるまで続行した。6000gの $\text{VF}_2 + \text{HFP}$ モノマー混合物が供給された後に、反応を、反応器の減圧によって停止して4.1のpHの20.15%の固形分散系を得た。この分散系を硫酸マグネシウムで凝固させて、1分の予熱時間および10分のローター運転時間を用いて、121でL(大きい)型ローターを使ってASTM D1646に従って測定された、65.6の、Mooney(ムーニー)粘度、ML-121(1+10)のポリマーを得た。 T_g は-18.9であるとDSCによって測定された。

【0303】

このポリマーは、76.7モル%の VF_2 、22.9モル%の HFP 、および0.4モル%の8-CNVE(オートクレーブに添加されたモノマーの量を基準として)であるとIRによって推定された。そのようにして製造されたポリマーを、本明細書ではP6-CNと称する。

【0304】

このように製造されたP6-CNの1グラム試料を、3分間/90/0ポンド、3分/90/5000ポンド加熱プレスして直径が1.6インチのほぼ円形のフィルムを形成した。

【0305】

0.078gストリップを、このように形成されたP6-CNフィルムからカットし、2gのメチルエチルケトン(MEK)とともにローリングし、フィルムを壊れさせて多数の膨潤したゲル粒子にした。

【0306】

P6-CNポリマーの50gアリコート、ステンレス鋼Waringブレンダー中で液体 N_2 と混合し、粒状した。22での400mLオートクレーブに、50gのこのように形成された顆粒を装入し、次に排気した。実施例1におけるように製造された室温 $\text{Cl}_2/\text{Cl-F}$ 混合物を次に、40psigの圧力までオートクレーブに装入した。オートクレーブを70で16時間振盪し、オートクレーブの圧力は、オートクレーブが最初に70に加熱された時に観察された46psigから70で16時間後の42psigまで低下してしまうことが観察された。48.7gのこのように処理された顆粒を回収し、本明細書ではP6- CF_2NCl_2 と称する。顆粒のいくらかが塊を形成していることが観察された。

【0307】

このように調製されたP6- CF_2NCl_2 顆粒の1.0gアリコート、3分間/90/0ポンド、3分/90/5000ポンドプレスし、ほぼ円形のフィルムをもたらした。0.1201gストリップをP6- CF_2NCl_2 フィルムからカットし、実施例6の方法に従って N_2 雰囲気中300で1時間加熱した。結果として生じたフィルムを、本明細書ではP6- CF_2CF_2 -P6と称する。このように調製されたP6- CF_2CF_2 -P6フィルムは、0.1194gの重さがあった。このP6- CF_2CF_2 -P6フィルムを2gのMEKとともにローリングすると、フィルムを0.4787gに重量増加させた

(3 0 2 % 増 量)。

【 0 3 0 8 】

実施例 1 6

画像形成性物品

P 5 - C F ₂ N C l ₂ - 1 4 ポリマーの 1 . 0 グラムアリコートをし、 1 8 g の P F - 5 0 5 2 に溶解させ、結果として生じた溶液を、 0 . 4 5 マイクロメートルのガラスシリンジフィルターを用いて濾過した。この濾液の 1 m l を 1 m l の F l u o r i n e r t F C - 4 0 で希釈することによって作製された溶液を、 5 0 0 r p m で 1 分間きれいなシリコンウエハー上にスピコートした。このようにコートされたシリコンウエハーを次に、溶媒蒸発が完了した時にフィルムの色が安定するまで (おおよそ 3 0 秒) 6 5 ホットプレート上に置いた。

10

【 0 3 0 9 】

フィルム露光：

複合テストパターンを与えるクロムフォトマスクを、シリコンウエハー上のフィルムのトップ上に軽く押し付けた。マスクおよびウエハーを次に、N₂パージされる露光ボックスに入れ、12ミリワット/cm²の出力の350ワット高圧ショートアークランプ (約 3 6 0 ~ 4 0 0 n m の U V - A 放射線を発する O A I M o d e l 2 0 0 マスクアライナーおよび露光ツール) を用いて 7 3 0 秒間露光した。N₂パージされる露光ボックスを次に、追加の 2 時間 8 ワット E n t e l a U V ランプ下に置き；ランプ出力は、365nm で 1 . 4 m W / c m ² であった。

20

【 0 3 1 0 】

パターン現像：

フォトマスクから分離した後、ウエハーを、未架橋の、依然として可溶性のポリマーを除去するために F l u o r i n e r t F C - 4 0 溶媒中で 1 ~ 2 分間攪拌した。これは、隆起ラインの形態でシリコンウエハー上に UV 架橋ポリマーを残した。図 1 は、試料ディスクの上方から撮られた、光学顕微鏡写真である。ラインはそれぞれ、約 2 0 マイクロメートルおよび 5 0 マイクロメートル幅であった。図 2 a は、図 1 におけるよりも細かいラインを有する領域における試料の原子間力顕微鏡法 (A F M) 画像を示す。図 2 b は、図 2 a に示される表面のいわゆる断面解析を示す。図 2 a および 2 b の吟味は、隆起表面形体が約 1 5 マイクロメートル幅、800 ナノメートル高さであり、互いに 2 0 ~ 2 5 マイクロメートル離れていることを明らかにする。

30

【 0 3 1 1 】

実施例 1 8

C l ₂ 下でのアゾから - C F ₂ C F ₂ - への変換

A . 5 g フィルム試料 P 3 - C N を T e f l o n (登録商標) F E P フィルム上に置き、2つと一緒に 4 0 0 m l オートクレーブ中へ置いた。オートクレーブを排気し、次に実施例 1 a において製造されるような C l - F で 4 0 p s i g に加圧した。オートクレーブを 7 0 で 7 時間、150 で 2 4 時間加熱した (いくらかの残存 P 3 - C F ₂ N C l ₂ ありで本明細書では P 3 - C F ₂ N = N C F ₂ - P 3 - 1 8 a と称されるフィルムを主として生み出す条件) 。このように処理されたフィルムを回収し、N₂でパージして残存 C l - F および C l ₂ を取り除いた。0 . 1 9 2 9 g ストリップを P 3 - C F ₂ N = N C F ₂ - P 3 - 1 8 a フィルムからカットし、実施例 6 の方法に従って N₂フロー下に 3 0 0 で 1 時間加熱して、本明細書では P 3 - C F ₂ C F ₂ - P 3 - 2 - 1 8 a と称されるフィルムのストリップを生成した。P 3 - C F ₂ C F ₂ - P 3 - 1 8 a ストリップを、上に記載されたように、P F - 5 0 5 2 とともにローリングした。このようにローリングされたストリップの重量は、0 . 4 6 3 2 g であった (1 4 0 % 増 量) 。

40

【 0 3 1 2 】

B . C l ₂ ガス下 3 0 0 での架橋の完了

実施例 1 8 パート A の手順を、P 3 - C N のフレッシュな 5 g フィルム試料で繰り返して残存 P 3 - C F ₂ N C l ₂ ありの P 3 - C F ₂ N = N C F ₂ - P 3 - 1 8 b の新しいフィル

50

ム試料を生成した。しかし、この時点でこのように調製されたフィルムを回収する代わりに、オートクレーブを排気し、 Cl_2 で10 psigに加圧した。オートクレーブを次に、300 で1時間加熱し、33 psigの内部 Cl_2 圧力を生み出した。このように調製されたフィルムストリップを、本明細書ではP3 - CF_2CF_2 - P3 - 2 - 18bと称する。0.3915 gストリップを、P3 - CF_2CF_2 - P3 - 2 - 18bフィルムからカットし、上に記載されたように、2 gのPF - 5052とともにローリングした。このようにローリングされたフィルムは、0.3915 gの重さがあった(137%増量)。

【0313】

実施例19

F_2 下の架橋安定性

ポリマーP3 - CN団粒の15.2 g試料を10分間/125 / 0ポンド、10分/125 / 5000ポンド金型においてプレスしてシート1.75インチ平方×0.160インチ厚さを作製した。そのようにして調製されたシートは、わずかに茶色の斑点ありで黄色であった。そのようにして調製されたシートを、Hastelloy (登録商標)シート上にぴったり置き、一緒にして、それらを400 mlオートクレーブ中へ入れた。オートクレーブを排気した。クレーブの圧力を、 $Cl-F$ (Advance Research Chemicals)で-14から0 psigにした。オートクレーブを次の一連の工程: 75 で1時間、100 で1時間、125 で1時間、150 で1時間、175 で1時間、および200 で6時間で加熱した。オートクレーブを冷却して室温に戻し、 $Cl-F$ をパージし、開封し、液体PF - 5052とポリマーとの物理的接触を回避して10 mlのPF - 5052を添加した。クレーブを排気し、クレーブの圧力を $Cl-F$ で-11から4 psiaにした。クレーブを次の一連の工程: 75 で4時間、100 で4時間、125 で4時間、150 で4時間、175 で4時間、および200 で30時間で加熱した。そのようにして調製されたシートを、本明細書ではP3 - $CF_2N=NCF_2$ - P3 / P3 - CF_2CF_2 - P3 - 19と称する。回収時に、このフィルムは、20.1 gの重さがあり、重量増加は、PF - 5052の吸収によってもたらされた。吸収されたPF - 5052を、 N_2 ブリードありの100 真空オープン中で68時間加熱することによって除去した。この時点でフィルムは、茶色斑点のサインがまったくない一様な淡黄色であった。

【0314】

0.1710グラム小片を、フィルムのエッジから切り取り、2 gのPF - 5052とともにローリングし、その重量を0.3906 gに増加させた(128%増量)。- CF_2CF_2 - 架橋に特有のATRにおける970 / 889 cm^{-1} 面積比は、0.24であった。

【0315】

F_2 との反応:

3.3764 gの重さがあるスクエアコーナーを、P3 - $CF_2N=NCF_2$ - P3 / P3 - CF_2CF_2 - P3 - 19フィルムから切り取り、Hastelloy (登録商標)シート上にぴったり置き、それらを次に400 mlのHastelloy (登録商標)オートクレーブ中へ挿入した。オートクレーブを次に排気した。オートクレーブ内の圧力を、窒素中25モル%の F_2 のガス混合物で-13から6 psigに上げた。オートクレーブを、75 でほぼ1時間、100 で1時間、125 で1時間、150 で1時間、175 で1時間、および200 で6時間加熱した。回収されたフィルムは、3.3119 gの重さがあり、無色に漂白されていた。フィルムのエッジから切り取られた0.2274 g小片を、2 gのPF - 5052とともにローリングし、その重量を0.6680 gに増加させた(194%増量)。ATRは、0.24の970 / 889 cm^{-1} 面積比(フッ素処理前と正確に同じもの)を見いだした。

【0316】

実施例20

厚さ効果

A. P3 - CN 団粒の 5 つの 13 グラム試料を、10 分間 / 120 / 0 ポンド、10 分 / 120 / 5000 ポンド金型においてプレスして、5 つのシート（それぞれ 2.5 インチ平方 × 0.060 インチ厚さ）を作製した。ディスク 15 mm 直径 × 0.060 インチ厚さを、ダイを用いて切り取った。ペレット金型は、鋼板、K a p t o n（登録商標）フィルム、隣接オーバーフィル空洞を有する 0.75 インチ直径円形穴を有する 0.5 インチ厚さの鋼板、第 2 K a p t o n フィルム、および第 3 鋼板を相次いで積み重ねることによってプレスの空洞中に作製された。この金型を、加熱された油圧プレスにおいて 180 に予熱した。円形 P3 - CN ディスクの 7 ~ 8 グラムを、予熱された金型空洞中へロードした。上方の K a p t o n（登録商標）フィルムおよび鋼板を所定の位置にセットし、プレスの圧盤を接触圧力までだけ閉じた。このように満たされた金型は接触圧力下で 5 分間平衡化し、次に 30,000 ポンドのラム力が 2 分間加えられた。金型をプレスから取り出し、このように形成されたペレットを、金型が冷えて周囲に戻ったらすぐに取り出した。成形ペレットは典型的には、約 0.75 インチ高さ × 0.5 インチ幅の大きさがあり、約 6.75 g の重さがあった。

【0317】

7 つのそのようなペレットを調製した。そのようにして調製されたペレットは、色がわずかに黄色であり、時折黒色斑点、および時折気泡を有した。そのようにして調製されたペレットを、本明細書では P3 - CN - 20 a と称する。

【0318】

B. 2 つの P3 - CN - 20 ペレットを 400 ml オートクレーブ中へロードし、オートクレーブを排気し、次に 2 g の C l - F (A d v a n c e R e s e a r c h C h e m i c a l s) で満たした。オートクレーブを次に、次の一連の工程：75 で 7 時間、100 で 2 時間、125 で 2 時間、150 で 2 時間、175 で 2 時間、200 で 2 時間、250 で 2 時間、および 300 で 2 時間で加熱し、オートクレーブの圧力は、22.1 での 12 p s i g から 300.6 での 37 p s i g まで増加することが観察された。オートクレーブを室温に冷却し、ペレットを回収し、窒素で 70 分間パージした。本明細書では P3 - C F ₂ C F ₂ - P3 - 20 b と称される、そのようにして処理されたペレットは、いくらかの内部気泡形成を除けば形状に変化がないように見えた。ペレットのうちの 1 つ（ペレットを作製するために押し付けられた層の 2 つの間に 2 ~ 3 の気泡があるペレット）を、トップからボトムまで 0.5 インチの距離を横切るその中心を通過して長手方向にカットした。A T R を次に用いてカットのトップからボトムまでほぼ 1 m m 毎に 970 c m ⁻¹ および 889 c m ⁻¹ 吸収バンドの強度を測定し、結果を表 3 に示した。970 c m ⁻¹ での A T R 吸収によって測定されるように、著しい - C F ₂ C F ₂ 架橋形成は、横断面カットに沿って 2 ~ 3 m m の深さに対してのみ観察された。

【0319】

【表 5】

表 3		
トップからの 距離 (mm)	ピーク面積比 $970\text{cm}^{-1}/889\text{cm}^{-1}$	
	実施例 20	実施例 21
0	0.1442	0.4050
1	0.0298	0.5436
2	0.0394	0.8253
3	0.0429	0.7551
4	0.0553	0.8487
5	0.0588	1.0176
6	0.0509	0.9157
7	0.0545	0.8655
8	0.3811	0.7156
9	0.4616	0.6862
10	0.5029	0.4032

10

【0320】

P3 - CF_2CF_2 - P3 - 20bペレットの表面からカットされた検体の窒素分析は、
P3 - CN出発ポリマーでの1381ppmに対してP3 - CF_2CF_2 - P3 - 19aで
は56ppmのNを見いだした。

20

【0321】

実施例 21

反応剤の溶媒支援拡散

A. P3 - CN - 20aペレットの1つを400mlオートクレーブにロードし、オートクレーブを排気し、次に2gのCl - F (Advance Research Chemicals) で満たした。オートクレーブを次に、次の一連の工程：75 で1時間、100 で1時間、125 で1時間、150 で1時間、175 で1時間、および200 で6時間で加熱した。オートクレーブをガス抜きし、窒素でパージし、排気し、次に10mlのPF - 5052を注入し、これに2gのCl - F (Advance Research Chemicals) の添加が続いた。オートクレーブを再び、次の一連の工程：75 で1時間、100 で1時間、125 で1時間、150 で1時間、175 で1時間、200 で1時間、250 で2時間、および300 で2時間で加熱した。オートクレーブの圧力は300.8 で105psigに上がることが観察された。本明細書ではP3 - CF_2CF_2 - P3 - 21bと称される、そのようにして処理されたペレットは、全体にわたって無色に漂白されていることが観察された。上に記載された方法で窒素でパージして吸収された溶媒および残存Cl - Fを取り除いた後、ペレットを、トップからボトムまで0.5インチの距離を横切るその中心を通して長手方向にスライスした。ATRを次に用いて、カットのトップからボトムまでほぼ1mm毎に970 cm^{-1} バンド、および889 cm^{-1} バンドの相対強度を測定した。データを表3に示す。

30

40

【0322】

P3 - CF_2CF_2 - P3 - 21cと称される、さらなる0.0972gチャンクを、P3 - CF_2CF_2 - P3 - 21bペレットからカットし、チャンクを横断面の極限中心から切り分けた。P3 - CF_2CF_2 - P3 - 21cを、2gのPF - 5052とともにローリングすると、それを0.4269gに重量増加させた(339%増量)。P3 - CF_2CF_2 - P3 - 21dと称される、スキンの0.2393g小片を、ペレットP3 - CF_2CF_2 - P3 - 21bの外側の、円筒形壁から切り取った。P3 - CF_2CF_2 - 20dを2gのPF - 5052とともにローリングすると、それを0.9289gに重量増加させた(288%増量)。

50

【 0 3 2 3 】

実施例 2 2

第二級 - C N 基

本明細書では「i - 8 C N V E」と称される、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{O} (\text{CF}_2)_3 \text{O} \text{CF} (\text{CF}_3)$ C N は、欧州特許出願第 7 1 0 6 4 5 号明細書、1 9 9 6 年 5 月 8 日に記載されている方法に従って製造した。

【 0 3 2 4 】

3 つの水性流れをそれぞれ、8 1 c c / 時の速度で 1 リットルの、機械攪拌される、水ジャケット付きの、ステンレス鋼オートクレーブに連続的に供給した。第 1 流れは、脱イオン水の 1 リットル当たり 1 . 3 4 g の過硫酸アンモニウム、2 6 . 2 g のリン酸水素二ナトリウム七水和物、および 3 0 g のパーフルオロオクタン酸アンモニウムからなった。第 2 流れは、脱イオン水の 1 リットル当たり 3 0 g のパーフルオロオクタン酸アンモニウムからなった。第 3 流れは、脱イオン水の 1 リットル当たり 1 . 3 4 g の過硫酸アンモニウムおよび 3 0 g のパーフルオロオクタン酸アンモニウムからなった。ダイヤフラム圧縮機を用いて、T F E (5 8 . 5 g / 時) と P M V E (6 8 . 8 g / 時) との混合物を一定速度で供給した。液体 i - 8 C N V E を、3 . 5 g / 時の速度で別個の流れとして供給した。反応の全体にわたって反応温度を 8 5 ° に、圧力を 4 . 1 M P a (6 0 0 p s i g) に、p H を 4 . 2 に維持した。ポリマーエマルジョンを、レットダウン弁を用いて連続的に取り出し、未反応モノマーをガス抜きした。エマルジョンの 1 リットル当たり 8 リットルの脱イオン水の割合でエマルジョンを先ず希釈すること、引き続く 6 0 ° の温度でのエマルジョンの 1 リットル当たり 3 2 0 c c の硫酸マグネシウム溶液 (脱イオン水の 1 リットル当たり 1 0 0 g の硫酸マグネシウム七水和物) の添加によってポリマーをエマルジョンから単離した。結果として生じたスラリーを濾過し、1 リットルのエマルジョンから得られたポリマー固形分を 6 0 ° で 8 リットルの脱イオン水に再分散させた。濾過後に、湿った団粒を、7 0 ° で 4 8 時間強制エアオープン中で乾燥させた。ポリマー収量は反応器運転の 1 時間当たり約 1 2 4 g であった。F T I R を用いて分析される、ポリマー組成は、5 6 . 8 重量 % (4 5 . 1 モル %) の P M V E 、 2 . 0 9 重量 % (0 . 7 1 モル %) の i - 8 C N V E であり、残りはテトラフルオロエチレンであった。N M R による平行分析は、5 1 . 4 重量 % の P M V E 、 4 6 . 7 重量 % の T F E 、 および 1 . 9 3 8 重量 % の i - 8 C N V E [3 9 . 6 モル % の P M V E 、 5 9 . 7 モル % の T F E 、 および 0 . 6 3 7 モル % の i - 8 C N V E)] を見いだした。このポリマーは、6 0 / 4 0 / 3 容積比のヘプタ - フルオロ - 2 , 2 , 3 - トリクロロブタン、パーフルオロ (ブチルテトラヒドロフラン) およびエチレングリコールジメチルエーテルからなる 1 0 0 g の溶媒中の 0 . 1 g ポリマーの溶液で測定される 0 . 5 5 の固有粘度を有した。M o o n e y 粘度、M L (1 + 1 0) は、1 分の予熱時間および 1 0 分のローター運転時間を用いて、1 7 5 ° で L (大きい) 型ローターを使って A S T M D 1 6 4 6 に従って測定されるように、3 5 . 2 であった。このように製造されたポリマーを、本明細書では P 7 - C N と称する。

【 0 3 2 5 】

P 7 - C N の 2 . 1 7 g アリコート を 3 分 / 9 0 ° / 0 ポンド、3 分 / 9 0 ° / 4 0 0 0 ポンドプレスして 0 . 0 1 6 ~ 0 . 0 2 1 インチ厚さのほぼ 2 . 1 インチ直径円を得た。P 7 - C N フィルムからカットされた 0 . 1 4 3 6 g ストリップは、P F - 5 0 5 2 とともに 2 時間ローディングした時に透明な溶液を与えた。

【 0 3 2 6 】

P 7 - C N フィルムからカットされた 0 . 5 4 g ストリップを、H a s t e l l o y (登録商標) シート上にぴったり置き、一緒にしてそれらを 4 0 0 m l の H a s t e l l o y (登録商標) オートクレーブ中へ入れ、オートクレーブを排気し、次に C l - F (A d v a n c e R e s e a r c h C h e m i c a l s) で - 1 3 から 2 p s i g に加圧した。オートクレーブを 7 0 ° でおおよそ 1 0 時間加熱した。本明細書では P 7 - C F ₂ N C l₂ と称される、回収されたフィルムは、0 . 5 4 g の重さがあった。P 7 - C F ₂ N C l₂ フィルムからカットされた 0 . 1 9 0 5 g ストリップを、窒素下に 3 0 0 ° で 1 時間

加熱し、それによって本明細書ではP7 - CF₂CF₂ - P7 - 22と称されるフィルムストリップを調製した。P7 - CF₂CF₂ - P7 - 22ストリップの重量は、0.1918gであった。P7 - CF₂CF₂ - P7 - 22ストリップを、24時間2gのPF - 5052とともにローリングし、ストリップは依然としてその形状を保持し；ローリング後の重量は、1.1556gであった(502%増量)。

【0327】

実施例23

モノマー単位が異なるブレンド

A. P4 - CF₂NC1₂顆粒の0.5gアリコート、P2 - CF₂NC1₂フィルムの0.5g小片の上に置いた。そのようにして調製された試料を、「3分/50 / 0ポンド、3分/50 / 3500ポンドでの試料調製」の下で上に記載された機器構成でプレスした。結果として生じたフィルムを切り刻み、3分/50 / 0ポンド、3分/50 / 5000ポンドで再プレスした。結果として生じたフィルムを再び切り刻み、3分/50 / 0ポンド、3分/50 / 5000ポンドで再プレスし、その時点でフィルムは、肉眼には均質であるように見えた。本明細書ではP2 - CF₂NC1₂ / P4 - CF₂NC1₂ - 23と称される、最終結果として生じたフィルムは、およそ2インチの直径のほぼ円形であった。

【0328】

B. P2 - CF₂NC1₂ / P4 - CF₂NC1₂ - 23フィルムからカットされた0.0743gストリップを、実施例6の方法を用いて窒素フロー下に300 で1時間加熱した。本明細書ではP2 - CF₂CF₂ - P4 - 23と称される、そのようにして処理されたフィルムのストリップは、0.0685gの重さがあった。2gのPF - 5052とともにローリングした場合に、フィルムのストリップは、0.1153gに重量増加した、68%増量。2つのブレンドされた成分間に起こった結合を強調するためにP2 - CF₂CF₂ - P4 - 23と称されるが、このフィルムはまた、P2 - CF₂CF₂ - P2ならびにP4 - CF₂CF₂ - P4架橋化学種を同様にまた含有するはずである。

【0329】

実施例24

モノマー単位が同じものであるブレンド

P4 - NC1₂の0.5g試料を、P5 - NC1₂の0.5g試料と混合した。この混合物を、3分/90 / 0ポンドおよび3分/90 / 10,000ポンドで、実施例23における混合物について記載されたように、プレスした。プレッシングシーケンスを2回繰り返し、毎回、結果として生じたフィルムをプレッシングの間に切り刻んだ。第3プレッシングにおいて、本明細書ではP4 - CF₂NC1₂ / P5 - CF₂NC1₂ - 24と称される、2インチ直径円形フィルムを調製した。P4 - CF₂NC1₂ / P5 - CF₂NC1₂ - 24フィルムからカットされた0.0680gストリップを、N₂下に300 で1時間加熱した。本明細書ではP4 - CF₂CF₂ - P5 - 24と称される、結果として生じたフィルムの重量は、0.0670gであった。P4 - CF₂CF₂ - P5 - 24ストリップを2gのPF - 5052とともにローリングすると、0.1700gの重さがあるストリップをもたらした、154%の増量。P4 - CF₂CF₂ - P5フィルムはP4 - CF₂CF₂ - P4部分およびP5 - CF₂CF₂ - P5部分と混在していたと予期される。

【0330】

実施例25

安定化効果

P3 - CNの試料を180 金型において15分間加熱プレスして、本明細書ではP3 - CN - 25aと称される、茶色がかった斑点のある黄ばんだo - リングを製造した。そのようにして調製されたP3 - CN - 25a o - リングは、1.25インチ外径(O.D.)、0.139インチ厚さを有し、1.8422gの重さがあった。P3 - CN - 25a o - リングを400mlのHaste1loy(登録商標)オートクレーブ中に入れ、オートクレーブを排気した。オートクレーブの圧力を、0.5gのCl - F(Adv

ance Research Chemicals) の添加によって - 14 から - 5 p s i g に上げた。オートクレーブを室温に 2 時間保持し、次に次の通り：75 で 2 時間、125 で 2 時間、150 で 2 時間、175 で 2 時間、および 200 で 16 時間加熱し、引き続いて室温に冷却した。o - リングを回収し、次にエアオープン中 300 で 1 時間加熱して、大部分は透明で、無色である、P3 - CF₂CF₂ - P3 - 25 a への変換を完了させた。

【0331】

P3 - CF₂CF₂ - P3 - 25 a o - リングを、180 ml の水とともに 400 ml の Hastelloy (登録商標) オートクレーブ中へ入れ、オートクレーブを排気した。オートクレーブを次に 325 に加熱し、325 に 1 週間保持し、引き続き室温に冷却した。回収された o - リングは、約 1.7 インチ O. D. であり、リボンの様に平らになっていた。外観では、それは目に見えて茶色であり、発泡していた。この o - リングは、2.1162 g の重さがあった (15 % 増量)。

【0332】

本明細書では P3 - CN - 25 b と称される、P3 - CN の第 2 の o - リングは、P3 - CN - 25 a のそれと同一の方法で調製され、同一の初期寸法を示した。P3 - CN - 25 b o - リングは、1.8656 g の重さがあった。P3 - CN - 25 b o - リングを 400 ml の Hastelloy (登録商標) オートクレーブに添加し、オートクレーブを排気した。オートクレーブの圧力を、Cl - F (Advance Research Chemicals) の添加によって - 11 から 1 p s i g に上げた。オートクレーブを室温に 2 時間保持し、次に次の通り：75 で 2 時間、125 で 2 時間、150 で 2 時間、175 で 2 時間、200 で 4 時間、および 250 で 4 時間加熱した。本明細書では P3 - CF₂CF₂ - P3 - 25 b と称される、回収された o - リングは、透明で、無色であった。

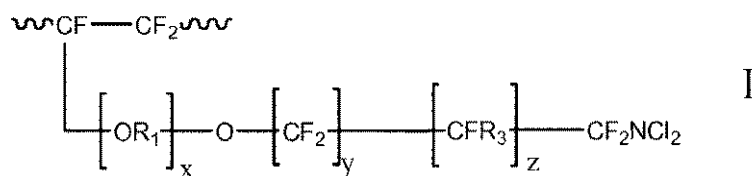
【0333】

P3 - CF₂CF₂ - P3 - 25 b を、P3 - CF₂CF₂ - P3 - 25 a のそれと同一の方法で水中で処理した。回収 o - リングは、寸法が変化せずに、黒色で、その表面が目に見えて粗化した状態で戻ってきた。それは、1.9277 g の重さがあった (3 % 増量)。この o - リングは依然として可撓性であり、弾性であった。

以下、本明細書に記載の主な発明について列記する。

(1) エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5 ~ 50 モル % のモル濃度の構造 I

【化 1】



で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するジクロロアミノ官能基化ポリマーであって、式中、x は、0 ~ 3 の範囲の整数であり；y は、0 ~ 6 の範囲の整数であり；z は、0 ~ 3 の範囲の整数であり；R₁ = (CF₂)_aCFR₂ (ここで、a は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、R₂ は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1~6} パーフルオロアルキルである) であり；R₃ は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1~6} パーフルオロアルキルであり；ただし、y および z が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した 3 個以上のビニル水素を持たず；ここで、前記ジクロロアミノ官能基化ポリマーは、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する 180 よりも上の結晶融点をまったく持たないジクロロアミノ官能基化ポリマー。

(2) 構造 I で表される繰り返し単位の前記モル濃度が 0.5 ~ 5 モル% の範囲にある (1) に記載のジクロロアミノ官能基化ポリマー。

(3) $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = CF_3$ ；および $R_3 = F$ である (1) に記載のジクロロアミノ官能基化ポリマー。

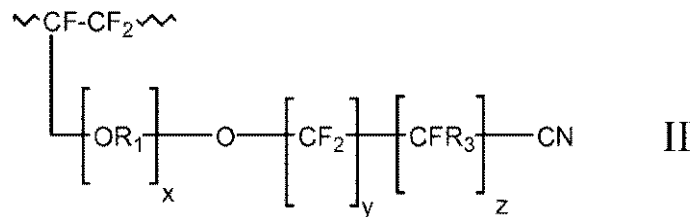
(4) 前記フルオロアルキレン繰り返し単位が、HFP および VF_2 繰り返し単位の組み合わせを含む (4) に記載のジクロロアミノ官能基化ポリマー。

(5) 前記フルオロアルキレン繰り返し単位が、TFE および PDD 繰り返し単位の組み合わせを含む (4) に記載のジクロロアミノ官能基化ポリマー。

(6) パーフルオロアルキルビニルエーテル繰り返し単位をさらに含む (1) に記載のジクロロアミノ官能基化ポリマー。

(7) エーテル酸素で任意選択的に置換されたフルオロアルキレン繰り返し単位と、0.5 ~ 50 モル% のモル濃度の構造 I I

【化 2】



で表される繰り返し単位とを含むシアノ官能基化ポリマーと、ある圧力での Cl - F を、20 ~ 150 の範囲の温度で、化合させる工程を含む方法であって、式中、 x は、0 ~ 3 の範囲の整数であり； y は、0 ~ 6 の範囲の整数であり； z は、0 ~ 3 の範囲の整数であり； $R_1 = (CF_2)_aCFR_2$ （ここで、 a は、0 ~ 6 の範囲の整数であり、 R_2 は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルである）であり； R_3 は、F または、エーテル酸素で任意選択的に置換された C_{1-6} パーフルオロアルキルであり；ただし、 y および z が両方ともゼロであることはあり得ず；さらにただし、前記シアノ官能基化ポリマーの骨格鎖中の繰り返し単位はどれも、それに結合した 3 個以上のビニル水素を持たない方法。

(8) 前記シアノ官能基化ポリマーが $x = 1$ 、 $y = 1$ 、 $z = 1$ 、 $a = 1$ 、 $R_2 = CF_3$ ；および $R_3 = F$ である (7) に記載の方法。

(9) 構造 I I で表される繰り返し単位の前記モル濃度が 0.5 ~ 5 モル% の範囲にある (8) に記載の方法。

(10) 前記シアノ官能基化ポリマー前記フルオロアルキレン繰り返し単位が、HFP および VF_2 繰り返し単位の組み合わせを含む (7) に記載の方法。

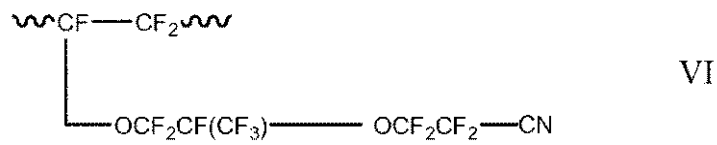
(11) 前記シアノ官能基化ポリマー前記フルオロアルキレン繰り返し単位が、TFE および PDD 繰り返し単位の組み合わせを含む (7) に記載の方法。

(12) 前記シアノ官能基化ポリマーが、パーフルオロアルキルビニルエーテル繰り返し単位をさらに含む (7) に記載の方法。

(13) 前記 Cl - F が -6 ~ 200 psig の範囲の圧力にある (7) に記載の方法。

(14) テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロメチルビニルエーテルの繰り返し単位と、0.5 ~ 5 モル% の範囲のモル濃度の構造 V I：

【化 3】



で表される繰り返し単位とを含む骨格鎖を有するシアノ官能基化ポリマーと、5～25 p s i g の圧力での C l - F を、60～80 の範囲の温度で、化合させる工程を含む C l - F 付加方法であって、前記シアノ官能基化ポリマーが、1 J / g よりも大きい融解潜熱と関連する 150 よりも上の結晶融点をまったく持たない方法。

10

【図 1】

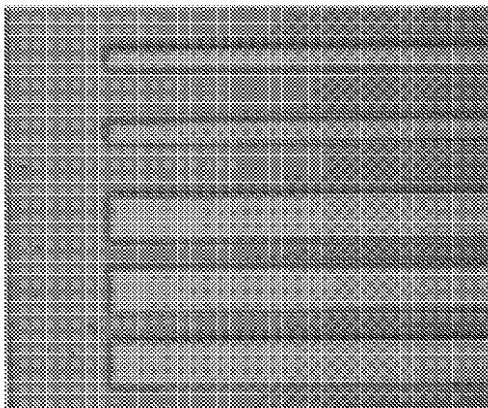


FIG. 1

【図 2 a】

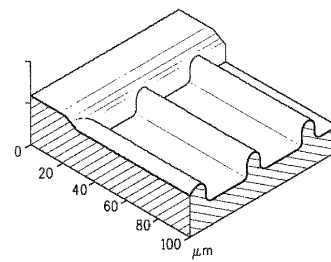


FIG. 2a

【図 2 b】

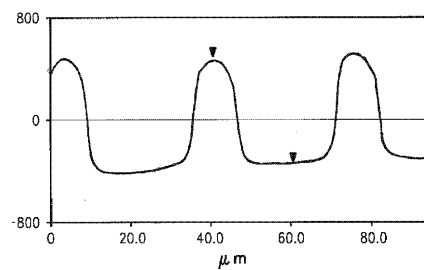
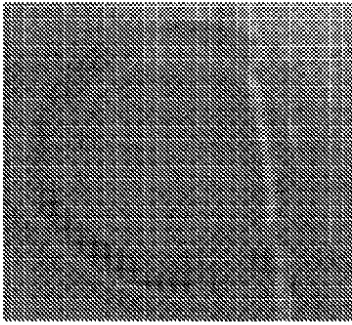
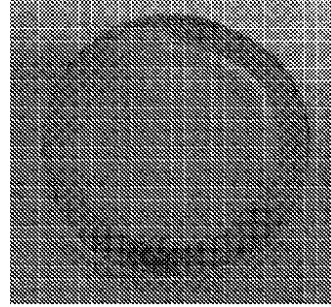


FIG. 2b

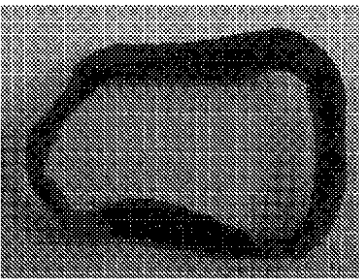
【図 3 a】

**FIG. 3a**

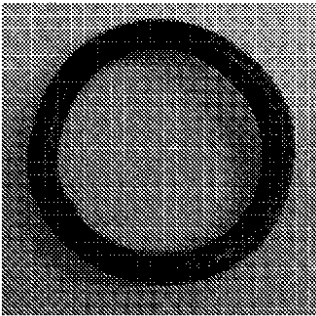
【図 4 a】

**FIG. 4a**

【図 3 b】

**FIG. 3b**

【図 4 b】

**FIG. 4b**

フロントページの続き

(72)発明者 ドナルド エフ．ライオンズ

アメリカ合衆国 19805 デラウェア州 ウィルミントン ティール ロード 2503

(72)発明者 ロバート クレイトン ウィーランド

アメリカ合衆国 19807 デラウェア州 ウィルミントン トワデル ミル ロード 510

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特許第6023889(JP, B2)

特許第6027254(JP, B2)

特表2015-530467(JP, A)

特表2015-530469(JP, A)

特表2015-532323(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 8/00

C08F 214/00