

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7706367号
(P7706367)

(45)発行日 令和7年7月11日(2025.7.11)

(24)登録日 令和7年7月3日(2025.7.3)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 L 27/18 (2006.01) C 0 8 L 27/18
C 0 8 L 27/12 (2006.01) C 0 8 L 27/12

請求項の数 15 (全25頁)

(21)出願番号	特願2021-534928(P2021-534928)	(73)特許権者	505005049
(86)(22)出願日	令和1年12月19日(2019.12.19)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(65)公表番号	特表2022-514843(P2022-514843 A)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリー エム センター
(43)公表日	令和4年2月16日(2022.2.16)	(74)代理人	100133042
(86)国際出願番号	PCT/US2019/067411		弁理士 佃 誠玄
(87)国際公開番号	WO2020/132203	(74)代理人	100130339
(87)国際公開日	令和2年6月25日(2020.6.25)		弁理士 藤井 憲
審査請求日	令和4年12月16日(2022.12.16)	(74)代理人	100110803
(31)優先権主張番号	62/782,380		弁理士 赤澤 太郎
(32)優先日	平成30年12月20日(2018.12.20)	(74)代理人	100135909
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 野村 和歌子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非晶質全フッ素化ポリマーの乾燥粉末ブレンド、その製造方法、及び乾燥粉末ブレンドから誘導される物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) - C N、 - I、及び - B r からなる群から選択される硬化部位を含む非晶質ペルフルオロポリマーと、

(i i) 複数の半結晶性フルオロポリマー粒子と、
を含む乾燥粉末ブレンドであって、

前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、1つの組成物のコアと、コアとは異なる組成物のシェルを含むコアシェル粒子であり、

前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、テトラフルオロエチレンコポリマーを含み、前記テトラフルオロエチレンコポリマーは、テトラフルオロエチレンと、フーリエ変換赤外分光分析で測定して0重量%超かつ1重量%以下の、全フッ素化ビニルエーテルモノマー、全フッ素化アリルエーテルモノマー、又はそれらの組み合わせとから誘導され、

前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、

(i) 5 0 g / 1 0 分未満のメルトフローインデックス (3 7 2 、 2 . 1 6 k g で) を有するか、又は

(i i) 溶融加工可能ではなく、2 . 2 0 0 未満の標準比重を有する、乾燥粉末ブレンド。

【請求項2】

前記ブレンドが、溶融温度を有し、前記ブレンドの前記溶融温度が、前記半結晶性フルオロポリマー粒子の融点より少なくとも3 低い、請求項1に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 3】

前記ブレンドの前記溶融温度が、320 超かつ329 未満である、請求項 2 に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 4】

前記乾燥粉末ブレンドが、分解温度を有し、前記分解温度が、500 以上かつ最高で510 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 5】

前記乾燥粉末ブレンドが、少なくとも1つの再結晶点を有し、前記少なくとも1つの再結晶点が、310 未満である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 6】

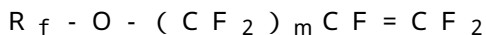
前記乾燥粉末ブレンドが、少なくとも10重量% ~ 最大30重量%の前記半結晶性フルオロポリマー粒子を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 7】

前記全フッ素化ビニルエーテルモノマー、全フッ素化アリルエーテルモノマー、又はそれらの組み合わせの量が、前記テトラフルオロエチレンコポリマー中で0.1重量%以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 8】

前記全フッ素化ビニルエーテルモノマー、全フッ素化アリルエーテルモノマー、又はそれらの組み合わせが、ヘキサフルオロプロピレン、及び一般式：



[式中、mは、0又は1であり、R_fは、少なくとも1つの鎖内酸素原子が介在してもよい、少なくとも1個の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル残基を表す] から選択される不飽和全フッ素化エーテルのうちの少なくとも1つから選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 9】

前記半結晶性フルオロポリマー粒子が、テトラフルオロエチレンホモポリマー又はテトラフルオロエチレンコポリマーを含むコアと、全フッ素化ビニルエーテル、全フッ素化アリルエーテル、又はそれらの組み合わせにより変性されたテトラフルオロエチレンのポリマーを含むシェルとを含むコアシェル粒子である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 10】

前記非晶質ペルフルオロポリマーが、10 未満のガラス転移温度を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 11】

前記粉末ブレンドが500ppb未満のC8 ~ C14アルカン酸を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の乾燥粉末ブレンド。

【請求項 12】

(i) 非晶質ペルフルオロポリマーと、

(i i) 半結晶性フルオロポリマー粒子と、

の均質な乾燥ブレンドを含む硬化性ペルフルオロポリマー組成物であって、前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、1つの組成物のコアと、コアとは異なる組成物のシェルを含むコアシェル粒子であり、

前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、テトラフルオロエチレンコポリマーを含み、前記テトラフルオロエチレンコポリマーは、テトラフルオロエチレンと、フーリエ変換赤外分光分析で測定して0重量%超かつ1重量%以下の、全フッ素化ビニルエーテルモノマー、全フッ素化アリルエーテルモノマー、又はそれらの組み合わせとから誘導され、

前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、

(i) 50g / 10分未満のメルトフローインデックス(372 、2.16kgで)を有するか、又は

(i i) 溶融加工可能ではなく、2.200未満の標準比重を有する、硬化性ペルフル

10

20

30

40

50

オロポリマー組成物。

【請求項 13】

その中に分散した半結晶性フルオロポリマー粒子を有するペルフルオロポリマーを含む硬化ペルフルオロエラストマーであって、
前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、1つの組成物のコアと、コアとは異なる組成物のシェルを含むコアシェル粒子であり、

前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、テトラフルオロエチレンコポリマーを含み、前記テトラフルオロエチレンコポリマーは、テトラフルオロエチレンと、フーリエ変換赤外分光分析で測定して0重量%超かつ1重量%以下の、全フッ素化ビニルエーテルモノマー、全フッ素化アリルエーテルモノマー、又はそれらの組み合わせとから誘導され、前記半結晶性フルオロポリマー粒子は、(i) 50g/10分未満のメルトフローインデックス(372、2.16kgで)を有するか、又は(ii) 溶融加工可能ではなく、2.200未満の標準比重を有する、硬化ペルフルオロエラストマー。

10

【請求項 14】

フルオロエラストマー物品を製造する方法であって、請求項1～11のいずれか一項に記載の乾燥ブレンドを提供することと、前記乾燥ブレンドを成形することと、前記成形した乾燥ブレンドを硬化させて、前記フルオロエラストマー物品を形成することと、を含む、方法。

【請求項 15】

硬化性ペルフルオロエラストマーを製造する方法であって、

20

(a) (i) 非晶質ペルフルオロポリマーと、(ii) 半結晶性テトラフルオロエチレンコポリマーの粒子と、を得ることであって、
前記半結晶性テトラフルオロエチレンコポリマーの粒子は、1つの組成物のコアと、コアとは異なる組成物のシェルを含むコアシェル粒子であり、

前記半結晶性テトラフルオロエチレンコポリマーの粒子は、テトラフルオロエチレンと、フーリエ変換赤外分光分析で測定して0重量%超かつ1重量%以下の、全フッ素化ビニルエーテルモノマー、全フッ素化アリルエーテルモノマー、又はそれらの組み合わせとから誘導され、前記半結晶性テトラフルオロエチレンコポリマーの粒子が、(i) 50g/10分未満のメルトフローインデックス(372、2.16kgで)を有するか、又は(ii) 溶融加工可能ではなく、2.200未満の標準比重を有する、得ることと、

30

(b) 前記非晶質ペルフルオロポリマーを、少量の水の存在下又は水の非存在下、且つ少量の溶媒の存在下又は溶媒の非存在下で、前記粒子と接触させて、前記硬化性ペルフルオロエラストマーを形成することと、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

非晶質ペルフルオロポリマー及び半結晶性フルオロポリマー粒子を含む乾燥粉末ブレンドが開示される。このようなブレンドを使用して、充填されたペルフルオロエラストマーを製造することができ、これは、改善されたプラズマ耐性及び/又は温度安定性を有することができる。

40

【発明の概要】

【0002】

可撓性、耐熱性、及び/又はプラズマ耐性などの改善された特性を有する充填された全フッ素化エラストマー組成物を特定することが望まれている。

【0003】

一態様では、乾燥粉末ブレンドが開示される。乾燥粉末ブレンドは、(i) -CN、-I、及び-Brからなる群から選択される硬化部位を含む非晶質ペルフルオロポリマーと、(ii) 複数の半結晶性フルオロポリマー粒子と、を含み、半結晶性フルオロポリマー粒子は、1重量%以下の少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーを含むテトラフルオロエチレンコポリマーを含み、半結晶性フルオロポリマー粒子は、(i) 50g/10分未

50

満のメルトフローインデックス (MFI、372、2.16 kg) を有するか、又は (ii) 熔融加工可能ではなく、2.200 未満の標準比重 (SSG) を有する。

【0004】

別の態様では、非晶質ペルフルオロポリマー粒子と半結晶性フルオロポリマー粒子との均質ブレンドを含む硬化性ペルフルオロポリマー組成物であって、半結晶性フルオロポリマー粒子が、1重量%以下の少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーを含むテトラフルオロエチレン (TFE) コポリマーを含み、半結晶性フルオロポリマー粒子が、(a) 50 g / 10分未満のMFI (372、2.16 kg) を有するか、又は (b) 熔融加工可能ではなく、2.200 未満のSSGを有する、硬化性ペルフルオロポリマー組成物が開示される。

10

【0005】

別の態様では、半結晶性フルオロポリマー粒子で充填されたペルフルオロポリマーを含む硬化ペルフルオロエラストマーであって、半結晶性フルオロポリマー粒子が、1重量%以下の少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーを含むテトラフルオロエチレン (TFE) コポリマーを含み、半結晶性フルオロポリマー粒子が、(a) 50 g / 10分未満のMFI (372、2.16 kg) を有するか、又は (b) 熔融加工可能ではなく、2.200 未満のSSGを有する、硬化ペルフルオロエラストマーが開示される。

【0006】

更に別の態様では、硬化性ペルフルオロエラストマーを製造する方法であって、
(a) (i) 非晶質ペルフルオロポリマーと、(ii) 1重量%以下の少なくとも1つの追加の全フッ素化モノマーを含む、TFEコポリマーの半結晶性フルオロポリマーの粒子を得ることと、

20

(b) 非晶質ペルフルオロポリマーを半結晶性粒子と接触させることと、

(c) 非晶質ペルフルオロポリマーと粒子とを乾式ブレンドして、硬化性ペルフルオロエラストマーを形成することと、を含む、方法が開示される。

【0007】

上記の本開示の概要は、各実施形態を説明することを意図したものではない。本発明の1つ以上の実施形態の詳細は、以下の説明にも記載される。その他の特徴、目的及び利点は、記載及び特許請求の範囲から明らかになる。

【発明を実施するための形態】

30

【0008】

本明細書で用いる場合、

用語「a」、「an」及び「the」は、互換的に用いられ、1つ以上を意味し、

用語「及び/又は」は、述べられた事柄の一方又は両方が起こり得ることを示すために用いられ、例えば、A及び/又はBは、(A及びB)並びに(A又はB)を含み、

「主鎖」とは、ポリマーの主な連続鎖を指す。

「架橋」とは、予め形成した2つのポリマー鎖を、化学結合又は化学的な基を使用して連結することを指す。

「硬化部位」は、架橋に関与する場合がある、官能基を指す。

「共重合」とは、モノマーと一緒に重合してポリマー主鎖を形成することを指す。

40

「モノマー」は、重合を経てその後ポリマーの基本的構造の部分形成することができる分子であり、及び

「ポリマー」とは、繰り返しの共重合したモノマー単位を含むマクロ構造を指す。

【0009】

更に本明細書では、端点による範囲の記載は、その範囲内に包含される全ての数を含む (例えば、1~10は、1.4、1.9、2.33、5.75、9.98などを含む)。

【0010】

更に本明細書では、「少なくとも1つ」の記載は、1以上の全ての数を含む (例えば、少なくとも2、少なくとも4、少なくとも6、少なくとも8、少なくとも10、少なくとも25、少なくとも50、少なくとも100など)。

50

【 0 0 1 1 】

本明細書で用いる場合、「A、B及びCのうちの少なくとも1つを含む」は、単独の要素A、単独の要素B、単独の要素C、A及びB、A及びC、B及びC、並びに3つ全ての組み合わせを指す。

【 0 0 1 2 】

本出願は、全フッ素化エラストマーの製造において使用される非晶質全フッ素化ポリマーに関する。全フッ素化エラストマーは、過酷な環境に遭遇する広範な用途、特に、高温及び活性化学物質に対して曝露される最終用途において使用される。半導体産業において、全フッ素化エラストマーは、 NF_3 プラズマに対する耐性を必要とするプロセスにて使用される。しかし、この産業では、特に金属イオン関係の材料純度に、厳しい要件がある。

10

【 0 0 1 3 】

高いフッ素含有ポリマーを充填剤として使用して、性能（熱安定性、プラズマ耐性など）を向上させたベースポリマーを提供することができる。PTFE及びPFAポリマーは、両方とも高フッ素含有ポリマーである。従来、PFA（ペルフルオロアルコキシコポリマー）ポリマーは、PFAが熔融加工され得る熱可塑性樹脂であり、加工が容易であるため、半導体用途のためのペルフルオロエラストマー組成物中の充填剤として使用されてきた。

【 0 0 1 4 】

PTFE（TFEホモポリマー）の組み込みは、これが優れた熱的及び科学的安定性を有するために、非晶質ペルフルオロポリマーに添加するのが理想的であろうが、PTFEは、実施例の項に示されるように、フィブリル化して、例えば、粉碎の困難さ、及びPTFEの不均質な組み込みに起因して最終製品中に粗い外観をもたらす傾向を有する。

20

【 0 0 1 5 】

変性PTFEは、ポリマーが非熔融加工可能なままであり、典型的には1重量%以下の少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーを含む、このような低濃度のコモノマーを含むTFEポリマーである。したがって、これらの材料は、ベースポリマーに乾式ブレンドすることができる。少なくともいくつかの実施形態では、特定の剪断条件下では、これらの材料は、フィブリル化し、及び/又は有害に凝集し得る。

【 0 0 1 6 】

本開示では、特定の種類の変性PTFEの粒子を非晶質ペルフルオロポリマーと乾式ブレンドすると、改善された特性を有する充填ペルフルオロポリマーガムをもたらすことができることを発見した。

30

【 0 0 1 7 】

半結晶性フルオロポリマー粒子

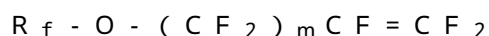
【 0 0 1 8 】

本開示の粒子は、変性PTFEの半結晶性フルオロポリマーである。

【 0 0 1 9 】

変性PTFEは、少量、例えば、1、0.5、0.1、0.05重量%以下、又は更には0.01重量%以下の別のフッ素化モノマーで修飾されたテトラフルオロエチレンのポリマーである。例示的なフッ素化モノマーとしては、次式的全フッ素化エーテルが挙げられる

40



（式中、mは、0又は1であり、 R_f は、少なくとも1つの鎖内酸素原子（すなわち、エーテル結合）が介在していてもよい、少なくとも1個の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル残基を表す）。例示的な不飽和フッ素化エーテルモノマーとしては、ペルフルオロ（2-プロポキシプロピルビニル）エーテル（PPVE-2）、ペルフルオロ（メチルビニル）エーテル（PMVE）、ペルフルオロ（エチルビニル）エーテル（PEVE）、ペルフルオロ（3-メトキシ-n-プロピルビニル）エーテル（MV-31）、ペルフルオロ（2-メトキシ-エチルビニル）エーテル、ペルフルオロ（n-プロピルビニル）エーテル（PPVE-1）、ペルフルオロ（メチルアリル）エーテル（MA-1）、ペル

50

フルオロ(エチルアリル)エーテル(MA-2)、ペルフルオロ(n-プロピルアリル)エーテル(MA-3)、ペルフルオロ(n-ブチルアリル)エーテル(MA-4)、 $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CF_2-CF=CF_2$ (MA31)及び $F_3C-(CF_2)_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF=CF_2$ (PPVE-3)が挙げられる。

【0020】

一実施形態では、変性PTFEは、全フッ素化ビニルエーテル又は全フッ素化アリルエーテルで修飾されて、荷重下での低変形を達成する。一実施形態では、変性PTFEは、少量の全フッ素化アリルエーテルモノマーで修飾されている。

【0021】

一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子は、非晶質ペルフルオロポリマー粒子と相互作用(例えば、結合)することができる基、例えばニトリル、臭素、又はヨウ素部位を含む。このような基は、重合中に使用される連鎖移動剤又は硬化部位モノマーを介して半結晶性フルオロポリマーに導入されてもよい。

【0022】

一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子は、テトラフルオロエチレンを、全フッ素化アリルエーテルのような異なるフッ素化モノマーと共重合することによって製造されるランダムコポリマーである。

【0023】

別の実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子は、1つの組成物(TFEホモポリマー又はTFEコポリマー)のコアと、異なる組成物のシェル(例えば、異なるモノマーから誘導されるシェル、又はコアとは異なる濃度のモノマー)を含むコアシェル粒子である。コアシェル粒子の場合、典型的にはコアは、10、25nm、又は更には40nm以上かつ最長で100、125nm、又は更には150nmの平均直径を有する。シェルは、厚いもの又は薄いものであってよい。例えば、一実施形態では、外側シェルは、100nm、又は更には125nm以上かつ最長で200nmの厚さを有するTFEコポリマーである。別の実施形態では、外側シェルは、1、2nm、又は更には5nm以上かつ最長で15nm、又は更には20nmの厚さを有するTFEコポリマーである。例示的な変性PTFEコアシェル粒子は、全フッ素化ビニルエーテル、全フッ素化アリルエーテル、及び/又は硬化部位含有モノマーから誘導されるシェルを有する。変性剤(例えば、全フッ素化ビニルエーテル、全フッ素化アリルエーテル、及び硬化部位含有モノマー)の全含有量は、粒子の重量の平均で1、0.5重量%未満、又は更には0.2重量%未満である。一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子中の第2のモノマーの含有量は、約1000百万分率である。

【0024】

上述の半結晶性フルオロポリマー粒子は、当該技術分野において既知の技術を用いて、例えば、フッ素化乳化剤を含むか又は含まない水性乳化重合、続いてラテックスの凝固、凝集及び乾燥によって半結晶性フルオロポリマー粒子を回収することによって製造することができる。

【0025】

一実施形態では、半結晶性フルオロポリマーは、剪断の際にフィブリル化する。

【0026】

半結晶性フルオロポリマー粒子は、熔融加工可能であっても、又は熔融加工可能でなくともよい。

【0027】

熔融加工可能な半結晶性フルオロポリマー粒子は、低分子量を有する材料である。このような低分子量ポリマーは、50、45、又は更には40g/10分未満の、372及び2.16kgの荷重でのMFI(メルトフローインデックス)を有する。5g/10分未満、1g/10分未満、0.5g/10分未満の、372及び21.6kgでのMFIを有する材料であっても、熔融加工可能であると考えられる。

10

20

30

40

50

【0028】

一実施形態では、半結晶性フルオロポリマーは、320、又は更には330 を超える第2の加熱後に融点を有する。固体として、変性PTFE及びPTFEは、熱機械分析によって測定することができる異なる相に存在し得る。例えば、Sperati, C. A., Adv. Polym. Sci., 2:465, 1961に記載されるように、約19及び大気圧では、PTFEは、三斜晶結晶IIから六方晶結晶IVになり、約32及び大気圧で、六方晶結晶IVから擬似六方晶結晶Iになる。このような物理的变化は、相転移温度で生じ、これは、DMA（動的機械分析）を使用して固体材料の熱流対温度を監視する際にピークによって示され得る。一実施形態では、半結晶性フルオロポリマーは、15、16、又は更には17 超かつ最高で20、21、又は更には22 の相転移温度を有する。

10

【0029】

より高い分子量のフルオロポリマーを有する半結晶性フルオロポリマー粒子は、本質的に熔融加工不可能である（372、21.6kgで、0.1、0.05、又は更には0.001g/10分未満のメルトフローインデックスを有する）。これらの熔融加工不可能なポリマーの分子量は、従来技術によって測定することができない。したがって、標準比重（SSG）などの分子量と関連する間接的な方法が使用される。SSG値が低いほど、平均分子量が高くなる。本開示のPTFEのSSGは、ASTM D4895-04に従って測定したとき、最高で2.200、2.190、2.185、2.180、2.170、2.160、2.157、2.150、2.145、又は更には2.130g/cm³である。例示的な熔融加工不可能な半結晶性フルオロポリマー粒子としては、シェル及びノ又はコア中の変性剤として全フッ素化ビニル又はアリルエーテルから誘導されるコアシェル粒子、並びにニトリル含有硬化部位モノマーから誘導されるランダムコポリマー粒子が挙げられる。

20

【0030】

非晶質ペルフルオロポリマー

【0031】

非晶質ペルフルオロポリマーは、共重合した繰り返しの二価のモノマー単位を含む巨大分子であり、モノマー単位の各々が全フッ素化されている（換言すれば、モノマー単位は、少なくとも1つのC-F結合を含み、C-H結合を含まない）。全フッ素化ポリマーは、当該技術分野において既知のものとして使用される、開始剤及びノ又は連鎖移動剤に基づく、全フッ素化されていない末端基を含んでもよい。

30

【0032】

全フッ素化ポリマーは、一般的に、全フッ素化オレフィン、及びエーテル結合を含む全フッ素化オレフィンなどの、1種以上の全フッ素化モノマーを重合することによって得られる。例示的な全フッ素化モノマーとしては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロクロロエチレン、ペルフルオロビニルエーテルモノマー及びペルフルオロアリルエーテルモノマーなどのペルフルオロエーテルモノマーが挙げられる。

【0033】

本開示において使用し得るペルフルオロエーテルの例としては、式 $CF_2 = CF(CF_2)_m - O - R_f$ （式中、mは、0又は1であり、 R_f は、0、又は1個以上の酸素原子、及び12個以下、10個以下、8個以下、6個以下又は更には4個以下の炭素原子を含有し得る全フッ素化脂肪族基を表す）に相当するものが挙げられる。

40

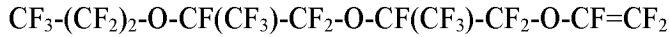
【0034】

全フッ素化ビニルエーテルモノマーの例は、式 $CF_2 = CFO(R^a_fO)_n(R^b_fO)_mR^c_f$ [式中、 R^a_f 及び R^b_f は、1~6個の炭素原子、特に炭素原子数2~6個の異なる直鎖又は分枝鎖のペルフルオロアルキレン基であり、m及びnは、独立して、0~10であり、 R^c_f は、炭素原子数1~6個のペルフルオロアルキル基である]に相当するものである。全フッ素化ビニルエーテルの具体例としては、ペルフルオロ（メチルビニ

50

ル) エーテル (P M V E)、ペルフルオロ (エチルビニル) エーテル (P E V E)、ペルフルオロ (n - プロピルビニル) エーテル (P P V E - 1)、ペルフルオロ - 2 - プロポキシプロピルビニルエーテル (P P V E - 2)、ペルフルオロ - 3 - メトキシ - n - プロピルビニルエーテル、ペルフルオロ - 2 - メトキシ - エチルビニルエーテル、及び

【化 1】

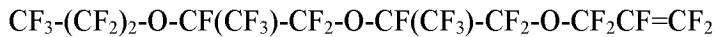


が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

本開示において使用し得るペルフルオロアリルエーテルモノマーの例としては、式 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{CF}_2) - \text{O} - \text{R}_f$ [式中、 R_f は、0、又は 1 個以上の酸素原子、及び 10 個以下、8 個以下、6 個以下、又は更には 4 個以下の炭素原子を含有し得る全フッ素化脂肪族基を表す] に相当するものが挙げられる。全フッ素化アリルエーテルの具体例としては、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}_2)_n \text{F}$ [式中、 n は 1 ~ 5 の整数である。]、及び、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{O} - (\text{CF}_2)_x - \text{O} - (\text{CF}_2)_y - \text{F}$ [式中、 x は 2 ~ 5 の整数であり、 y は 1 ~ 5 の整数である。] が挙げられる。全フッ素化アリルエーテルの具体例としては、ペルフルオロ (メチルアリル) エーテル ($\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_3$)、ペルフルオロ (エチルアリル) エーテル、ペルフルオロ (n - プロピルアリル) エーテル、ペルフルオロ - 2 - プロポキシプロピルアリルエーテル、ペルフルオロ - 3 - メトキシ - n - プロピルアリルエーテル、ペルフルオロ - 2 - メトキシ - エチルアリルエーテル、ペルフルオロ - メトキシ - メチルアリルエーテル、及び

【化 2】



、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

本開示において、全フッ素化ポリマーを、連鎖移動剤及び / 又は硬化部位モノマーの存在下にて重合し、フルオロポリマー中に、I、Br、及び / 又は CN などの硬化部位を導入してよい。

【 0 0 3 7 】

例示的な連鎖移動剤としては、ヨード連鎖移動剤、プロモ連鎖移動剤、又はクロロ連鎖移動剤が挙げられる。例えば、重合において好適なヨード連鎖移動剤としては、式 R I_x [式中、 $(i) \text{R}$ は 3 ~ 12 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基又はクロロペルフルオロアルキル基であり、 $(ii) x = 1$ 又は 2 である] のものが挙げられる。ヨード連鎖移動剤は、 $\text{I}(\text{CF}_2)_n - \text{O} - (\text{CF}_2)_m - \text{I}$ [式中、 n 及び m は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、又は更には 12 から独立して選択される整数である] などの全フッ素化ヨード化合物であってよい。例示的なヨード - ペルフルオロ化合物としては、1, 3 - ジヨードペルフルオロプロパン、1, 4 - ジヨードペルフルオロブタン、1, 6 - ジヨードペルフルオロヘキサン、1, 8 - ジヨードペルフルオロオクタン、1, 10 - ジヨードペルフルオロデカン、1, 12 - ジヨードペルフルオロドデカン、2 - ヨード - 1, 2 - ジクロロ - 1, 1, 2 - トリフルオロエタン、4 - ヨード - 1, 2, 4 - トリクロロペルフルオロブタン、及びこれらの混合物が挙げられる。いくつかの実施形態では、臭素は、式 R Br_x [式中、 $(i) \text{R}$ は 3 ~ 12 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基又はクロロペルフルオロアルキル基であり、 $(ii) x$ は 1 又は 2 である] の臭素化連鎖移動剤に由来する。連鎖移動剤はペルフルオロプロモ化合物でよい。

【 0 0 3 8 】

一実施形態では、硬化部位は、以下の式、すなわち、 $a) \text{CX}_2 = \text{CX}(\text{Z})$ [式中、 (i) 各 X は、独立して、H 又は F であり、 $(ii) \text{Z}$ は、I、Br、 $\text{R}_f - \text{U}$ (式中、 U は I 又は Br であり、 R_f は任意に O 原子を含有する全フッ素化アルキレン基である。)、又は $(b) \text{Y}(\text{CF}_2)_q \text{Y}$ [式中、 $(i) \text{Y}$ は Br 又は I 又は Cl であり、 (ii)

10

20

30

40

50

) q は 1 ~ 6 である。] のうちの、1 つ以上のモノマーに由来するものでもよい。加えて、非フッ素化プロモ又はヨードオレフィン、例えば、ヨウ化ビニル及びヨウ化アリルを使用することができる。いくつかの実施形態において、硬化部位モノマーは、 $CF_2 = CF$
 CF_2I 、 $ICF_2CF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_2I$ 、 $CF_2 = CFO$
 CF_2CF_2I 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_2I$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CH_2$
 I 、 $CF_2 = CFCF_2OCH_2CH_2I$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3 - OCF_2CF_2$
 I 、 $CF_2 = CFCF_2Br$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2 = CFCI$ 、 CF
 $_2 = CFCF_2CI$ 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つ以上の化合物から誘導される。

【0039】

別の実施形態において、硬化部位モノマーは、窒素含有硬化部分を含む。有用な窒素含有硬化部位モノマーとしては、ニトリル含有フッ素化オレフィン及びニトリル含有フッ素化ビニルエーテル [ペルフルオロ (8 - シアノ - 5 - メチル - 3 , 6 - ジオキサ - 1 - オクテン) 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_L CN$ (式中、L は、2 ~ 12 の整数である。) 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_u OCF(CF_3)CN$ (式中、u は、2 ~ 6 の整数である。) 、 $CF_2 = CFO[CF_2CF(CF_3)O]_q(CF_2O)_yCF(CF_3)CN$ 若しくは $CF_2 = CFO[CF_2CF(CF_3)O]_q(CF_2)_yOCF(CF_3)CN$ (式中、q は、0 ~ 4 の整数であり、y は、0 ~ 6 の整数である。) 、又は $CF_2 = CF[OCF_2CF(CF_3)]_rO(CF_2)_tCN$ (式中、r は、1 又は 2 であり、t は、1 ~ 4 の整数である。) 、並びに上述のものの誘導體及び組み合わせなど] が挙げられる。ニトリル含有硬化部位モノマーの例としては、 $CF_2 = CFO(CF_2)_5CN$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)CN$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0040】

一実施形態では、非晶質ペルフルオロポリマーは、20、10、5、0、-5、-10 未満、又は更には -15 未満のガラス転移温度を有する。

【0041】

ブレンド

【0042】

本開示では、半結晶性フルオロポリマー (すなわち、変性 PTFE) 及び非晶質ペルフルオロポリマーの粒子は、乾式ブレンド構成成分のための標準的な混合装置を使用して組み合わせられる。例示的な混合技術としては、例えば、ゴム用 2 本ロール、加圧ニーダー、又はバンバリミキサを使用する混練が挙げられる。本明細書で使用する時、乾式ブレンドとは、著しい量の水又は溶媒が存在するラテックス、液体分散液又は溶液ブレンドとは対照的に、水又は溶媒を、あったとしてもほとんど含有しない成分をブレンドすることを意味する。任意に、乾式ブレンドプロセスは、硬化剤 (curative) の導入の前に、非晶質ペルフルオロポリマー及び粒子が事前ブレンドされる 2 つの工程で行われてもよい。一実施形態では、粒子の平均一次粒子径は、50、75、100 nm、又は更には 125 nm 以上かつ最高で 200、250、300、400 nm、又は更には 500 nm である。これらの一次粒子は、互いに凝集して、5、10、25、50、75、100、又は更には 125 マイクロメートル以上かつ最長で 500、600、800、又は更には 1000 マイクロメートルの平均直径を有する凝集体を形成してもよい。

【0043】

一実施形態では、硬化性フルオロポリマーブレンドは、5、10、又は更には 15 重量 % 以上かつ最大で 20、25、30、又は更には 35 重量 % の半結晶性フルオロポリマーを含む。任意に、追加の充填剤及び / 又は硬化触媒をブレンド中に添加してもよい。

【0044】

一実施形態では、ブレンドは、310、312、315、318 を超える、又は更には 320 を超える熔融温度を有する。一実施形態では、ブレンドは、329、327、

10

20

30

40

50

3 2 5 未満、又は更には 3 2 3 未満の溶融温度を有する。

【 0 0 4 5 】

一実施形態では、ポリマーブレンドは、5 0 0、5 0 1、5 0 2、5 0 3、5 0 4、又は更には 5 0 5 を超える分解温度を有する。一実施形態では、ブレンドは、5 1 0、5 0 9、5 0 8、5 0 7 未満、又は更には 5 0 6 未満の分解温度を有する。

【 0 0 4 6 】

一実施形態では、ポリマーブレンドは、3 1 0、3 0 9、3 0 8、3 0 7 未満、又は更には 3 0 5 未満の少なくとも 1 つの再結晶化温度を有する。

【 0 0 4 7 】

硬化剤を、粒子を含む非晶質ペルフルオロポリマーとブレンドするか、又はその後にそれに添加して、非晶質ペルフルオロポリマーを硬化させてペルフルオロエラストマーを生成してもよい。

10

【 0 0 4 8 】

一般に、2 つ以上の硬化剤を含んでもよい、硬化性組成物中の硬化剤の有効量は、0 . 1、0 . 5 重量%、又は更には 1 重量% 以上かつ 1 0、8、6 重量% より低い、又は更には 5 重量% より低い、より多量かつより少量の硬化剤も使用され得る。

【 0 0 4 9 】

硬化剤は、硬化剤 (curatives) 及び硬化触媒を含むことができる。硬化剤としては、とりわけ、過酸化物、トリアジン形成硬化剤、ベンゾイミダゾール形成硬化剤、ベンゾオキサゾール形成硬化剤、アジペート、及びアセテートを含む当該技術分野において既知のものを挙げることができる。これらの硬化剤は、それ自体によって、又は別の硬化剤と組み合わせ使用されてもよい。

20

【 0 0 5 0 】

過酸化物はまた、硬化剤として利用されてもよい。有用な過酸化物は、硬化温度でフリーラジカルを生成するものである。5 0 より高い温度で分解するジアルキルペルオキシド又はビス (ジアルキルペルオキシド) が特に好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素に結合した第三級炭素原子を有するジ - tert - ブチルペルオキシドを使用することが好ましい。選択される過酸化物としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ - tert - ブチルペルオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - tert - ブチルペルオキシヘキサン、2, 4 - ジクロロベンゾイルペルオキシド、1, 1 - ビス (tert - ブチルペルオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルクロロヘキサン、tert - ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート (TBIC)、tert - ブチルペルオキシ 2 - エチルヘキシルカーボネート (TBEC)、tert - アミルペルオキシ 2 - エチルヘキシルカーボネート、tert - ヘキシルペルオキシイソプロピルカーボネート、カルボノペルオキシ酸、O, O' - 1, 3 - プロパンジイル O O, O O' - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) エステル、tert - ブチルペルオキシベンゾエート、t - ヘキシルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ (4 - メチルベンゾイル) ペルオキシド、ラウレルペルオキシド、及びシクロヘキサノンペルオキシドを挙げることができる。他の好適な過酸化物硬化剤は、米国特許第 5, 2 2 5, 5 0 4 号 (Tatsura) に列挙されている。使用するペルオキシド硬化剤の量は一般に、非晶質ペルフルオロポリマー 1 0 0 部当たり、0 . 1 重量部 ~ 5 重量部、好ましくは 1 重量部 ~ 3 重量部である。

30

40

【 0 0 5 1 】

一実施形態では、硬化剤は、トリアジン形成硬化網目構造から選択され得る。このような硬化剤としては、有機スズ化合物 (例えば、プロパルギル -、トリフェニル - 並びにアレニル -、テトラアルキル -、及びテルトラアリールスズ硬化剤など)、アンモニア生成化合物 (例えば、米国特許第 6, 2 8 1, 2 9 6 号を参照されたい)、アンモニウム塩、例えば、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム (例えば、米国特許第 5, 5 6 5, 5 1 2 号を参照されたい)、並びにアミジン (例えば、米国特許第 6, 8 4 6, 8 8 0 号を参照されたい)、イミデート (例えば、米国特許第 6, 6 5 7, 0 1 3 号を参照されたい)、

50

メタラミン錯体（例えば、米国特許第 6,657,012 号を参照されたい）、及び塩酸塩（例えば、米国特許第 6,794,457 号を参照されたい）が挙げられる。

【0052】

別の実施形態では、フルオロポリマーブレンドは、アンモニア生成触媒と共に、1つ以上の過酸化剤を使用して硬化させることができる。硬化触媒は、例えば、第1の成分及び第2の成分を含んでもよく、第1の成分は、 $R' C(CF_2 R) O^- Q^+$ で表され、 Q^+ は非干渉有機ホスホニウム、オルガノスルホニウム、又はオルガノアンモニウムカチオンであり、各Rは独立して、H、ハロゲン、ヒドロカルビル基、又はハロゲン化ヒドロカルビル基を表し、ヒドロカルビル基の少なくとも1つの炭素原子は、N、O及びSから選択される1つ以上のヘテロ原子で更に置換されてよく、R'は、H、ヒドロカルビル基、又はハロゲン化ヒドロカルビル基を表し、ヒドロカルビル基の少なくとも1つの炭素原子は、N、O、及びSから選択される1つ以上のヘテロ原子で更に置換されてもよいか、あるいはR又はR'のうちの任意の2つは、一緒になって二価のヒドロカルビレン基を形成してもよく、ヒドロカルビレン基の少なくとも1つの炭素原子は、N、O、及びSから選択される1つ以上のヘテロ原子によって更に置換されてもよく、第2の成分は、 $[N C C F R']_b Z$ によって独立して表され、式中、各R'は独立してF又は C_3F を表し、bは任意の正の整数を表し、Zは、干渉基を含まないb価の有機部分を表す。例えば、米国特許第 7,294,677 号を参照されたい。例としては、 $CF_3 OCF_2 CF_2 CN$ と、テトラブチルホスホニウム 2-(p-トルイル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロポキシドとの反応生成物、 $CF_3 OCF_2 CF_2 CN$ とテトラブチルアンモニウム 2-(p-トルイル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロポキシドとの反応生成物、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

10

20

【0053】

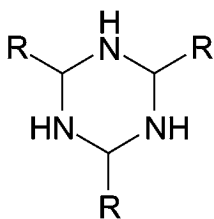
1つ以上のアンモニア生成化合物を含む触媒を使用して、硬化を引き起こすことができる。アンモニア生成化合物は、周囲条件で固体又は液体であるが、硬化条件下でアンモニアを生成する化合物を含む。このような化合物としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミン（ウロトロピン）、ジシアンジアミド、及び式 $A^{w+} (NH_3)_v Y^{w-}$ の金属含有化合物が挙げられ、式中、 A^{w+} は、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 、及び Ni^{2+} などの金属カチオンであり、wは金属カチオンの価数と等しく、 Y^{w-} は対イオン、典型的には、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等であり、vは1~約7の整数である。

30

【0054】

また、アンモニア生成化合物として有用であるのは、下記式のものなどの置換並びに非置換のトリアジン誘導体である。

【化3】



40

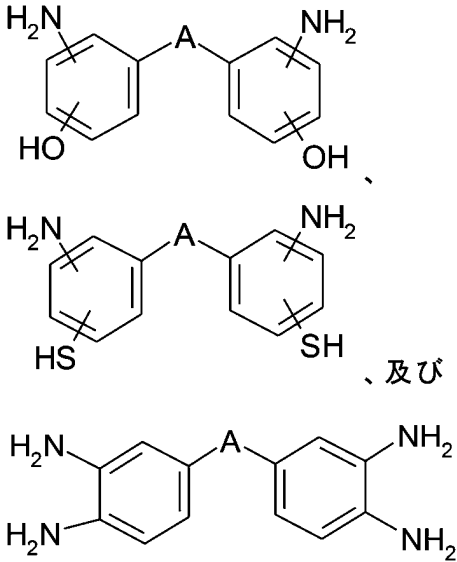
式中、Rは、水素、又は1~約20個の炭素原子を有する置換若しくは非置換のアルキル、アリール、若しくはアラルキル基である。特定の有用なトリアジン誘導体としては、ヘキサヒドロ-1,2,5-s-トリアジン及びアセトアルデヒドアンモニア三量体が挙げられる。

【0055】

一実施形態では、硬化剤は、以下：

50

【化4】



10

[式中、Aは、SO₂、O、CO、1～6個の炭素原子のアルキル、炭素原子1～10個のペルフルオロアルキル、又は米国特許第6,114,452号に開示されるものなどの2つの芳香環を連結する炭素-炭素結合である] から選択されてもよい。例えば、有用な硬化剤としては、2,2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパンなどのビス(アミノフェノール)、4,4'-スルホニルビス(2-アミノフェノール)などのビス(アミノチオフェノール)、及び3,3'-ジアミノベンジジンなどのテトラアミン、及び3,3',4,4'-テトラアミノベンゾフェノンが挙げられる。

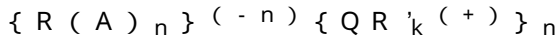
20

【0056】

ビスアミドラゾン化合物、例えば、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンビスミドラゾン、及びビスミドラゾン及びビスアミドオキシムもまた、硬化剤として使用されてもよい。

【0057】

別の実施形態では、以下の式の硬化剤(又はその前駆体)を使用してもよく、

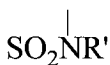


式中、Rは、非フッ素化、部分フッ素化、又は全フッ素化されてもよい、C₁～C₂₀アルキル若しくはアルケニル、C₃～C₂₀シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、又はC₆～C₂₀アリール若しくはアラルキルであり、又は水素である。Rは、少なくとも1つのヘテロ原子、すなわち、O、P、S、又はNなどの非炭素原子を含有することができる。Rはまた、基中の1つ以上の水素原子がCl、Br、又はIで置き換えられているなど、置換され得る。 $\{R(A)_n\}^{(-n)}$ が酸アニオン又は酸誘導体アニオンであり、nはアニオン中のA基の数である。Aは酸アニオン又は酸誘導体アニオンであり、例えば、Aは、COO⁻アニオン、SO₃⁻アニオン、SO₂⁻アニオン、SO₂NH⁻アニオン、PO₃⁻アニオン、CH₂OPO₃⁻アニオン、(CH₂O)₂PO₂⁻アニオン、C₆H₄O⁻アニオン、OSO₃⁻アニオン、O⁻アニオン(Rが水素、アリール、又はアルキルアリールである場合)、

30

40

【化5】



アニオン、

【化6】



50

アニオン、及び
【化 7】



アニオンであり得る。R'はR(上記)として定義され、R'の特定の選択は、Aに結合したRと同じであっても、又は異なってもよく、1つ以上のA基は、Rに結合されてもよい。Qは、リン、硫黄、窒素、ヒ素、又はアンチモンであり、kはQの価数である。Qが窒素であり、組成物中の唯一のフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのターポリマー、ペルフルオロビニルエーテル、及びニトリル基を含むペルフルオロビニルエーテル硬化部位モノマーから本質的になり、すべてのR'がHであるわけではなく、kはQの価数よりも1大きい(例えば、米国特許第6,890,995号及び米国特許第6,844,388号を参照されたい)。例としては、ビステトラブチルホスホニウムペルフルオロアジペート、テトラブチルホスホニウムアセテート、及びテトラブチルホスホニウムベンゾエートを挙げるができる。

10

【0058】

他の硬化剤としては、ビス-アミノフェノール(例えば、米国特許第5,767,204号及び同第5,700,879号を参照されたい)、有機金属化合物(例えば、米国特許第4,281,092号を参照されたい)、ビス-アミドオキシム(例えば、米国特許第5,621,145号を参照されたい)、芳香族アミノ化合物、ビスアミドラゾン、ピサミドオキシム、及びテトラフェニルスズが挙げられる。

20

【0059】

存在する硬化部位成分に応じて、二重硬化系を使用することも可能である。例えば、ニトリル含有硬化部位モノマーの共重合単位を有する全フッ素化ポリマーは、有機スズ硬化剤及び共剤と組み合わせた過酸化物の混合物を含む硬化剤を使用して硬化させることができる。

【0060】

共剤(共硬化剤と呼ばれることもある)は、過酸化物と協働して有用な硬化をもたらすことができるポリ不飽和化合物から構成されてもよい。共剤は、以下の化合物: トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリ(メチルアリル)イソシアヌレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、トリアリルホスフェート、N,N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサリルホスホルアミド、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、2,4,6-トリビニルメチルトリシロキサソ、及びトリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートのうちの1つ以上であってもよい。

30

【0061】

他の有用な共剤としては、ビス-オレフィンが挙げられる。(例えば、欧州特許第0661304(A1)号、欧州特許第0784064号及び欧州特許第0769521号を参照されたい)

【0062】

半結晶性フルオロポリマー(すなわち、変性PTFE)の粒子及び非晶質フルオロポリマー及び任意の他の成分の粒子を均質にブレンドした後、次いで、混合物は、押出成形又は成形などによって加工及び成形されて、本開示の組成物から構成されるシート、ホース、ホース裏張り、リング、ガasket、又はシールなどの様々な形状の物品を形成してもよい。次いで、成形物品を加熱し、ペルフルオロポリマーガム組成物を硬化させ、硬化エラストマー物品を形成することができる。

40

【0063】

配合した混合物の加圧(すなわち、プレス硬化)は、典型的には約120~220、好ましくは約140~200の温度にて、約1分間~約15時間、通常は約1分間~15分間実施される。約700kPa~20,000kPa、好ましくは約3400k

50

Pa ~ 6800 kPa の圧力が、組成物の成形において典型的に使用される。最初に、成形型を離型剤でコーティングし、プレバークしてもよい。

【0064】

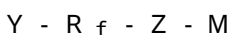
加硫処理物は、試料の断面厚さに応じて、約140 ~ 350 の温度、好ましくは約200 ~ 330 の温度で、約1時間 ~ 24時間以上、オープン内で後硬化させてよい。厚さのある部分では、後硬化中の温度は、通常、範囲の下限から所望の最高温度まで次第に上昇する。一実施形態では、硬化温度は300 を超える。一実施形態では、硬化温度は、半結晶性フルオロポリマー粒子の融点よりも高い。

【0065】

本開示の一実施形態では、ペルフルオロエラストマーガム又は硬化ペルフルオロエラストマーを含む組成物は、金属カチオン、特に、Na、K、Mg、及びAlのカチオン、それだけでなく全般に、アルカリ土類金属イオン及びアルカリ金属イオン全般を本質的に含まず、これらを20 ppm (百万分率) 未満、又は10 ppm 未満、又は更に1 ppm 未満の量で含有してもよい。アルカリイオン及びアルカリ土類イオン (Na、K、Li、Mg、Ba) 並びにAlの濃度は、個々に1 ppm を下回り及び合計で4 ppm を下回ってもよい。Fe、Ni、Cr、Cu、Zn、Mn、Coのような他のイオンは、合計4 ppm 未満であってもよい。

【0066】

本開示の方法の特定の利点は、フッ素化乳化剤酸の含有量が少ないフルオロエラストマーと粒子とのブレンドを、調製することができることである。このようなブレンドは、半導体産業における用途に特に有用である場合があり、その理由は、このような用途には低金属含有量が必要であるだけでなく、望ましくは、半導体加工及び製造における高純度の要件を満たすために、フルオロポリマー材料から酸を漏出させない必要もあるためである。本開示によるペルフルオロエラストマーは、非常に少量のフッ素化酸 (例えば、抽出可能なC8 ~ C14アルカン酸) 及びその塩、例えば、ポリマーの重量に基づいて、2000、1000、500、100、50、25 ppb 未満、又は更には15 ppb (十億分率) 未満のフッ素化酸を有し、これは、参照により本明細書に組み込まれる米国特許出願公開第2019-0185599号 (Hintzerら) に記載されているような抽出によって決定することができ、フッ素化酸は、一般式：



[式中、Yは、水素、Cl又はFを表し、R_fは、8 ~ 14個の炭素原子を有する二価の直鎖若しくは分枝鎖又は環状の全フッ素化又は部分フッ素化飽和炭素鎖を表し、Zは、酸基、例えば、-COO⁻ 又は -SO₃⁻ 酸基を表し、Mは、H⁺を含むカチオンを表す] に対応するものである。

【0067】

非晶質ペルフルオロポリマーと半結晶性フルオロポリマーの粒子とを含むブレンドは、シール又は成形型の製造、特に、半導体又はエッチング装置及び真空蒸発器が含まれる半導体を含む製品の製造又は精製における装置に特に有用であり得る。エッチング装置としては、プラズマエッチング装置、反応性イオンエッチング装置、反応性イオンビームエッチング装置、スパッタリングエッチング装置、及びイオンビームエッチング装置が挙げられる。

【0068】

一実施形態では、乾式ブレンドされ、組み込み前に冷却工程を含んだ (例えば、半結晶性フルオロポリマーを、20、10、5 より低い、又は更には0 より低いなど、その相転移温度より低くなるまで冷却すること) 得られたペルフルオロエラストマーは、冷却工程を含まない同じペルフルオロエラストマーよりも改善された特性を有する充填ペルフルオロポリマーガムをもたらすことができる。例えば、本開示のペルフルオロエラストマーは、改善されたプラズマ耐性、改善された熱安定性、及び/又は改善された可撓性を有し得る。

【0069】

10

20

30

40

50

半導体産業においてペルフルオロエラストマーを使用することに関連する厳しい要件があるためである。ペルフルオロエラストマー物品が使用に適しているかどうかを予測するために、様々な試験方法が開発されてきた。そのような試験方法の1つは、重量損失に関連し、ペルフルオロエラストマー物品はプラズマに曝露され、重量の損失が決定される。一実施形態では、ペルフルオロエラストマーは、プラズマ処理に曝露されたとき、20、10、5%未満、又は更には1%未満の重量損失を有する。

【0070】

理想的には、半結晶性フルオロポリマー粒子は、良好な審美性（例えば、平滑及び/又は非フィブリル化製品）を有する充填された全フッ素化エラストマー組成物を可能にするために、非晶質ペルフルオロポリマーとの良好な相溶性を有するべきである。

10

【0071】

一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子と非晶質ペルフルオロポリマー粒子とのブレンドは、半結晶性フルオロポリマー粒子の融点と比較して、少なくとも1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、又は更には10.0の融点の低下を有するブレンドをもたらす。一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子及び非晶質ペルフルオロポリマーを含むブレンドは、310、320、322、324、又は更には326以上の融点を有する。一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子及び非晶質ペルフルオロポリマーを含むブレンドは、最高で325、326、327、328、又は更には329の融点を有する。

【0072】

半結晶性フルオロポリマーの安定性は、重量対温度を測定する熱重量分析を使用して、凝集したブレンドを分析することによって決定することができる。次いで、この曲線の導関数を使用して、変曲が生じる温度を決定する。変曲点温度は、半結晶性フルオロポリマーの分解の開始温度として解釈することができる。一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子及び非晶質ペルフルオロポリマーを含むブレンドは、500、501、502、503、504より高い、又は更には505より高い変曲温度を有する。一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子及び非晶質ペルフルオロポリマーを含むブレンドは、510、509、508、507より低い、又は更には506より低い変曲温度を有する。

20

【0073】

再結晶化温度とは、非晶質状態の半結晶性ポリマーが冷却されたときに結晶化する温度を指す。結晶状態に応じて、ポリマーは1つ以上の再結晶点を有し得る。一実施形態では、半結晶性フルオロポリマー粒子及び非晶質ペルフルオロポリマーを含むブレンドは、310、309、308、307未満、又は更には305未満の少なくとも1つの再結晶化温度を有する。

30

【実施例】

【0074】

別段断りのない限り、実施例及び明細書のその他の部分における、全ての部、百分率、比などは重量によるものであり、実施例で用いた全ての試薬は、全般的な化学物質供給元、例えば、Sigma-Aldrich Company (Saint Louis, Missouri) などから入手したもの、若しくは、入手可能なものであるか、又は、通常の方法によって合成することができる。

40

【0075】

以下の略語がこの項で使用される：L = リットル、mg = ミリグラム、g = グラム、kg = キログラム、cm = センチメートル、mm = ミリメートル、wt% = 重量パーセント、min = 分、h = 時間、d = 日、NMR = 核磁気共鳴、ppm = 百万分率、scm = 標準立方センチメートル、° = 摂氏度、mTorr = ミリトル、RF = 無線周波数、W = ワット、mol = モル。この節で使用される材料の略語、並びに材料の説明を表1に示す。

50

【表 1】

表 1. 材料

PFE A	3M Company, Maplewood, MN, USAから商品名「3M DYNEON PFE 131TZ」で入手可能な、72.4重量%のフッ素含有量、0.27重量%のCN含有量、及び95の121°Cでのムーニー粘度ML1+10を有するテトラフルオロエチレン (TFE) 及びペルフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) のフッ素含有コポリマー。
PFE B	調製例PE-4に記載のように調製された非晶質ペルフルオロポリマー。
TFM 2001Z	3M Company, Maplewood, MN, USAから商品名「3M DYNEON TFM 2001Z」で入手可能な、平均粒径520マイクロメートル及び2.15のSSGを有する変性ポリテトラフルオロエチレン微粉末
PFA 6503NAZ	3M Company, Maplewood, MN, USAから商品名「3M DYNEON PFA 6303 NAZ」で入手可能な3のMFI 3(372°C/5kg)及び平均粒径30マイクロメートルで、308°Cの融点を有する、テトラフルオロエチレン (TFE) とペルフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) とのフッ素含有コポリマー
TF 2071Z	3M Company, Maplewood, MN, USAから商品名「3M DYNEON TF 2071Z」で入手可能なテトラフルオロエチレンホモポリマー微細粉末
フルオロポリマーA	調製例1に記載のように調製されたコアシェル粒子
フルオロポリマーB	調製例2に記載のように調製されたコアシェル粒子
フルオロポリマーC	調製例3に記載のように調製されたコアシェル粒子
触媒A	米国特許出願公開第2008/0021148号で「触媒A」について記載されたように調製することができる、ペルフルオロメトキシプロピルアミジントリフルオロアセテート
乳化剤	米国特許出願公開第2007/0015937号で「化合物1」について記載されたように調製された $CF_3-O-(CF_2)_3-O-CHF-CF_2-COO^-NH_4^+$

10

20

【0076】

比重

【0077】

調製例2及び3について、DIN EN ISO 12086-2:2006-05のプロジェクトに従って、比重を決定した。

【0078】

乾燥ブレンドの粒径測定:

【0079】

粒径は、ISO 13320(2009)によるレーザー回折法によって測定することができる。

30

【0080】

ビニル及びアリルエーテルモノマー含有量

【0081】

溶融加工可能なフルオロポリマー粒子である調製例では、加熱されたプレートプレスを用いて、350で凝固した乾燥ポリマーを成形することにより、厚さ約0.1mmの薄膜を調製した。溶融加工可能なフルオロポリマー粒子ではない調製例では、型内のポリマー組成物を冷間圧縮することにより、厚さ0.3mm~0.4mmの薄膜を調製した。次いで、Nicoret DX510FT-IR分光計を用いて、窒素雰囲気中でこれらのフィルムをスキャンした。データ解析のためにOMNICソフトウェア(ThermoFisher Scientific, Waltham, Mass.)を用いた。本明細書において、重量%単位で報告された $CF_2 = CF - CF_2 - O - CF_2 - CF_2 - CF_3$ (MA-3)含有量を、 $999\ 1/cm$ の赤外線帯域から決定し、 $999\ 1/cm$ の吸光度の $2365\ 1/cm$ に位置する基準ピークの吸光度に対する比の $1.24 \times$ (固体NMRによって決定される因子)として計算した。重量%単位で報告された $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF_2 - CF_3$ (PPVE-1)含有量を、 $993\ 1/cm$ の赤外線帯域から決定し、 $993\ 1/cm$ の吸光度の $2365\ 1/cm$ に位置する基準ピークの吸光度に対する比の $0.95 \times$ として計算した。

40

【0082】

50

メルトフローインデックス

【0083】

調製例1（溶融加工可能な半結晶性フルオロポリマー）について、メルトフローインデックス（MFI）を、DIN EN ISO 1133-1:2012-03に従って、2.16、5.0、又は21.6 kgのいずれかの支持重量で測定し、g/10分で報告した。MFIを、直径2.1 mm、長さ8.0 mmの標準化された押出ダイを用いて得た。特記しない限り、372 の温度を適用した。

【0084】

調製例1（フルオロポリマーA）

【0085】

酸素を含まない40 Lのケトルに、27 kgの脱イオン水、390 gの30重量%乳化剤水溶液、100 gのPPVE-1及び200ミリバールのエタン（25）を装入した。次いで、反応器を75 に加熱し、10バールの圧力に達するまでTFEを装入した。3.0 gの過硫酸アンモニウム（APS）（50 gの脱イオン水中に溶解）を供給することによって重合を開始させた。TFEは、10バール（1 MPa）の圧力で絶えず供給した。合計5.6 kgのTFEの後、280 gのPPVE-1を反応器に供給し、更に1 gのAPSを添加した。7.9 kgのTFEの後、重合を停止させた。ラテックスは、20.7重量%の固形分、及び122 nmのd50を有した。凝固した乾燥ポリマーは、0.8重量%のPPVE-1含有量及び18 g/10分のMFI（372、5 kg）を有した。フルオロポリマーのTmを、上記のように決定した。ポリマーは、323 のTm及び306 での再結晶点を有した。乾燥粉末は、470 μmのd50を有した。

【0086】

調製例2（フルオロポリマーB）

【0087】

酸素を含まない40 Lのケトルに、28 Lの脱イオン水、100 gの30重量%乳化剤水溶液、0.9 gの10重量%tert-ブタノール水溶液、0.9 gのシュウ酸二水合物及び82 gのPPVE-1を装入した。ケトルを40 まで加熱し、TFEを反応器に供給して、15バール（1.5 MPa）の圧力を得た。70 mgの純KMnO₄（0.04重量%の水溶液として供給）を添加することによって重合を開始させ、別の70 mgのKMnO₄を、全時間（133分）にわたって連続的に添加した。7.7 kgのTFEを添加した後、50 gのMV5CN-CF₂=CF-O-(CF₂)₅-CN、1 gの乳化剤と50 gの水との混合物を重合に供給した。合計8.3 kgのTFEを反応器に供給した後、重合を終了させた。ラテックスは、22.5重量%の固形分、及び120 nmのd50を有した。凝固した乾燥ポリマーは、2.146のSSG、0.4重量%のPPVE含有量を有し、2236 cm⁻¹におけるニトリルシグナルが見えた。328 のTm及び303 の再結晶化を有するフルオロポリマーのTmを上記のように決定した。乾燥粉末は、560 μmのd50を有した。

【0088】

調製例3（フルオロポリマーC）

【0089】

酸素を含まない40 Lのケトルに、28 kgの脱イオン水、100 gの30重量%乳化剤水溶液、7 gの10重量%tert-ブタノール水溶液、0.9 gのシュウ酸二水合物及び50 gのMA-3（Anles, St. Petersburg, Russiaから入手可能なC₃F₇-O-CF₂-CF=CF₂）を装入した。ケトルを40 に加熱し、TFEを、15バール（1.5 MPa）に達するように添加した。76 mgのKMnO₄（0.04重量%の水溶液として）を反応器に供給することによって重合を開始させた。全実行時間（160分）中、別の40 mgのKMnO₄を添加した。合計8.3 kgのTFEを添加した。最終ラテックスは、22.5重量%の固形分、110 nmのd50を有した。凝固した乾燥ポリマーは、2.137のSSG及び0.06重量%のMA-3含有量を有した。321 のTm及び306 の再結晶点を有するフルオロポリマーのTmを上

10

20

30

40

50

記のように決定した。乾燥粉末は、 $430\ \mu\text{m}$ の $d50$ を有した。

【0090】

調製例4

【0091】

酸素を含まない $150\ \text{L}$ のケトルに、 $105\ \text{kg}$ の脱イオン水、 $2.8\ \text{kg}$ の 30 重量%乳化剤水溶液、 $56\ \text{g}$ の塩化アンモニウム、 $235\ \text{g}$ のアンモニウムノナフルオロブタン-1-スルフィネート(水中 34 重量%の溶液として)、及び $214\ \text{g}$ のMV5CNプレエマルジョンを装入した。MV5CNプレエマルジョンは、 25 重量%のMV5CN(Anles, St. Petersburg, Russiaから入手可能)、 0.4 重量%の乳化剤(30 重量%水溶液)及び 74.6 重量%の水からなり、ホモジナイザーを用いて混合することによって調製される。その後、ケトルを 65 に加熱し、 10 バールの圧力に達するまでPMVEを装入し、続いて 14 バールになるまでTFEを装入した。 $890\ \text{g}$ の 20 重量%APS水溶液を供給することによって重合を開始させた。PMVE及びTFEを常に反応器に供給し、 $7.45\ \text{kg}$ のMV5CNプレエマルジョンを、合計 $26.3\ \text{kg}$ のTFEが添加されるまで添加した。 295 分後、合計 $24.1\ \text{kg}$ のPMVE、 $28.3\ \text{kg}$ のTFEを添加し、重合を停止させた。ラテックスは、 32.6 重量%の固形分、及び $77\ \text{nm}$ の $d50$ を有した。固体ポリマーは、 57 ムーニー単位のムーニー粘度を示し、約 52.4 重量%のTFE、 43.7 重量%のPMVE、及び 3.9 重量%の $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ を有することを示した。

10

【0092】

実施例1~7、並びに比較例1及び2

20

【0093】

表3及び4に示される量で、非晶質ペルフルオロポリマーを半結晶性フルオロポリマーと混練することにより、 6 インチ($15.24\ \text{cm}$)の2ロールミルを使用して、ペルフルオロエラストマー化合物を調製した。実施例1及び比較例1では、TFM 2001Z及びPFA 6503NAZを -20 の冷凍庫に少なくとも1日間保管し、その後、混合を継続しながらバンドに添加した。全ての実施例1~7並びに比較例1及び2については、各ブレンド試料の一部について「混練した試料の融点、ガラス転移、及び再結晶化」で以下に記載の手順に従って、ブレンドについてミリング及び融点値(T_m)を測定した後、化合物を目視検査した。実施例1及び比較例1では、混合中に有意なフィブリル化は観察されなかった。融点値は、表3及び表4に含まれる。目視検査結果は、実施例2~7について、比較例2は表4に含まれている。

30

【0094】

表3及び5に示すように、実施例1、比較例1、及び粉碎ブレンドA~Dの粉碎ブレンドのそれぞれの一部を、2ロールミル上で更に混練して、触媒Aを組み込んだ。表3には、硬化レオロジー測定及びプラズマ耐性測定の結果が含まれている。表4には、弾性率、粉碎されたシートの外観、硬化レオロジー測定の結果、及び組成セット測定値の結果が含まれている。弾性率、硬化レオロジー、プラズマ耐性、及び圧縮永久歪み測定についての手順を以下に説明する。

【0095】

混練した試料の融点、ガラス転移、及び再結晶化

40

【0096】

融点(T_m)及びガラス転移温度(T_g)は、窒素流下で、TA Instrument示差走査熱量測定DSC Q2000によってASTM D793-01及びASTM E1356-98に従って決定した。 10 /分の走査速度で、 -85 ~ 350 でDSCスキャンを得た。第1の熱サイクルは -85 で開始し、 10 /分で 350 まで昇温した。冷却サイクルを 350 で開始し、 10 /分で -85 に冷却した。第2の熱サイクルは -85 で開始し、 10 /分で 350 まで昇温した。DSCサーモグラムを、加熱/冷却/加熱サイクルの第2の加熱から得て、 T_m を決定した。再結晶化温度のピークは、第1の熱スキャン後の冷却スキャンから得られた。

50

【0097】

変曲点温度及び半結晶性フルオロポリマーブレンド比

【0098】

変曲点温度を、ASTM E 1131 - 08に従って導関数曲線からTGA (TA Instrumentによる熱重量分析TGA Q500)を使用して決定した。試験の試料サイズは、 10.0 ± 1 mgであった。試料を窒素流下で、650 に10 /分で加熱し、次いで空気流下で、800 に10 /分で更に加熱した。温度に対してプロットされた重量損失の第1の導関数曲線は、2つの最大値を示した。これら2つの最大値間の最小値が生じた温度は、半結晶性フルオロポリマーの分解の開始を示す変曲点として取られた。変曲点を表3に示す。半結晶性フルオロポリマーブレンド比は、重量損失曲線から、変曲点よりも高い温度で失われた重量と、百分率として表される試料の総重量損失との比として決定した。半結晶性フルオロポリマーブレンド比を表3に示す。

10

【0099】

上記実施例及び比較例の粉碎ブレンドを以下のように混練した：6インチ(15.24 cm)の2ロールミルを用いて、1.1 gの触媒Aとのブレンド100 gを調製した。化合物を、以下に記載の手順に従って、弾性率、粉碎されたシートの目視観察、硬化レオロジー、及び圧縮永久歪みの測定によって特徴付けた。

【0100】

化合物の目視検査

【0101】

ミル上で混合した後、切断によりロールからブレンドを除去した。得られたシートの外観を目視検査した。混合中にペルフルオロポリマーのフィブリル化が観察されたとき、表面は著しく粗く見えた。各試料についての目視観察を表4に報告する。

20

【0102】

混練した試料の弾性率及び周波数掃引

【0103】

ASTM 6204 - 07パートAから入手した貯蔵弾性率(G')から、7%の歪み及び0.1、2.0及び20 Hzの周波数掃引にて、レオメータ(Alpha Technologies, Akron, OH社製RPA 2000)を使用して、100における弾性率を決定した。試験の試料サイズは、 7.0 ± 0.1 グラムであった。予備コンディショニング工程を、0.5 Hz、62.8%の歪み、及び100 で5分間の弾性率測定前に行った。結果を表4に報告する。

30

【0104】

混練した試料の硬化レオロジー

【0105】

実施例1、A、B、C、及びD、比較例1の硬化特性を、ASTM D5289 - 07に対応する条件下で、可動ダイレオメーター(MDR)モードを備えたAlpha Technologies Rubber Process Analyzerを使用して測定した。硬化レオロジー試験は、未硬化の混練した試料を160 又は165 で、予熱なし、15分又は12分経過時間、及び0.5度のアークを使用して実施した。最小トルク(M_L)、及び平坦域又は最大トルク(M_H)が得られない場合は特定の期間中に到達した最も高いトルク(M_H)の両方を、測定した。また、トルクが M_L を超え2単位増加する時間(t_{s2})、トルクが $M_L + 0.1 (M_H - M_L)$ に等しい値に到達する時間(t'_{10})、トルクが $M_L + 0.5 (M_H - M_L)$ に等しい値に到達する時間(t'_{50})、及びトルクが $M_L + 0.9 (M_H - M_L)$ に到達する時間(t'_{90})も測定した。

40

【0106】

化合物の目視検査

【0107】

ミル上で混合した後、切断によりロールからブレンドを除去した。得られたシートの外観を目視検査した。シート全体の視覚的外観は、平滑又は粗い外観のいずれかとして報告

50

された。フィブリル化の存在を、シート中の白色線が全くない、ほとんどない、又は有意な量である、外観について、シートを目視検査することによって決定した。各試料についての目視観察を表3に報告する。

【0108】

成形されたO-リング及び圧縮永久歪み試験

【0109】

O-リング(214、AMS A568)を、160 で15分間、又は165 10分間成形した。プレス硬化したO-リングを、以下の段階硬化手順で後硬化させた。

【0110】

第1の段階硬化は室温で開始し、150 に2時間上昇させた。それを150 で7時間保持した。第2の段階硬化は、150 で開始し、300 又は325 に2時間上昇させた。それを、300 又は325 に8時間保持した。次いで冷却工程を300 又は325 で開始し、室温まで2時間冷却した。

10

【0111】

後硬化したO-リングの圧縮永久歪みについて、ASTM D395-03方法B及びASTM D1414-94に準拠して、25%の初期歪みにより、300 で70時間、試験した。結果を百分率で報告する。

【0112】

プラズマ試験

【0113】

後硬化したO-リングを、Plasma Pod(JLS Designs Ltd, UKから入手可能)を使用して、プラズマ耐性について試験した。O-リングの半分を、無線周波数電極の間の中心に配置し、プラズマ照射を、酸素のみ又は9:1の比の酸素とCF₄の合計30sccmのガス流下で行った。圧力は225ミリトルであり、RF電力は200Wであった。プラズマへの1時間の曝露後、重量損失を測定し、以下の等式を用いて計算した。プラズマ試験結果を、

20

【0114】

表2に要約する。

【数1】

$$\text{重量損失(\%)} = \frac{\text{プラズマ曝露前の重量} - \text{プラズマ曝露後の重量}}{\text{プラズマ曝露前の重量}} \times 100$$

30

40

50

【表 2】

表 2.

	実施例1	比較例1
PFE A	100	100
TFM 2001Z	25	
PFA 6503NAZ		25
触媒A	1.1	1.1

MDR		
時間(分)	12	12
温度(°C)	165	165
ML (dNm)	2.8	2.3
MH (dNm)	10.0	9.9
デルタトルク(dNm)	7.2	7.6
ts2(分)	1.7	1.8
t50(分)	2.5	2.6
t90(分)	6.7	7.2
tan d ML	0.8	0.8
tan d MH	0.165	0.160
プレス硬化時間(分)	10	10
プレス硬化温度(°C)	165	165
DSC		
T _g (°C)	-0.8	-2.7
T _m (°C)	322	307
ΔH(J/g)	4.5	4
プラズマ耐性		
CF ₄ : 3 Sccm/ O ₂ : 27 sccm, 300W, 225 mTorr		
1時間後の重量損失(%)	6.2	7.0
O ₂ : 30 sccm, 200W, 225 mTorr		
重量損失(%) 1.5時間	6.0	6.1

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3.

実施例又は比較例	EX-2	EX-3	EX-4	CE-2	EX-5	EX-6	EX-7
粉砕ブレンド表記	A	B	C	D	E	F	G
配合 (phr)							
PFE A	100	100	100	100			
PFE B					80	75	70
フルオロポリマーA	25				20	25	30
フルオロポリマーB		25					
フルオロポリマーC			25				
TF 2071				25			
半結晶性フルオロポリマーのT _m (°C)	323	328	321	326	323	323	323
再結晶化 (°C)	306	303	306	314	306	306	306
乾燥ブレンドのDSC							
T _m (°C)	316	318	322	327	316	316	317
再結晶化温度ピーク (°C)	264	304	305	314	270	268	269
	280				278		
	297				296		
TGA							
変曲点 (°C)	554	556	557	556	554	552	551
半結晶性フルオロポリマーブレンド比 (%)	19	19	20	19	19	24	29

10

【表 4】

表 4.

	EX-2	EX-3	EX-4	CE-2
配合 (phr)				
粉砕ブレンドA	125			
粉砕ブレンドB		125		
粉砕ブレンドC			125	
粉砕ブレンドD				125
触媒A	1.1	1.1	1.1	1.1
100°Cでの周波数掃引				
0.1Hz (KPa)	418	487	445	602
1Hz (KPa)	1052	1021	980	1157
20Hz (KPa)	1475	1408	1367	1577
粉砕されたシートの外観	平滑化	平滑化	平滑化	粗い
フィブリル化	なし	なし	ほとんどない	有意
MDR (160°Cで15分)				
ML (dNm)	3.1	3.3	3.1	4.6
MH (dNm)	11.4	10.7	10.3	11.2
デルタトルク (dNm)	8.3	7.4	7.3	6.6
ts2 (分)	2.2	2.3	2.3	2.4
t50 (分)	3.5	3.3	3.4	3.3
t90 (分)	9.6	9.1	9.3	9.3
tan d ML	0.9	0.8	0.8	0.70
tan d MH	0.144	0.178	0.161	0.218
300°Cで70時間での圧縮永久歪み				
25%歪み	67	65	実施せず	---

20

30

40

---均一な厚さのOリングを成形できない

【0115】

本発明の範囲及び趣旨を逸脱することのない、本発明の予見可能な改変及び変更が、当業者には明らかであろう。本発明は、例示目的のために本出願に記載されている実施形態に限定されるものではない。本明細書の記述と本明細書に述べられ又は参照により組み込まれる任意の文書中の開示との間に何らかの不一致又は矛盾が存在する場合、本明細書の記述が優先される。

50

本発明は以下の態様を包含する。

(1) (i) - CN、- I、及び - Br からなる群から選択される硬化部位を含む非晶質ペルフルオロポリマーと、(ii) 複数の半結晶性フルオロポリマー粒子と、を含む乾燥粉末ブレンドであって、前記半結晶性フルオロポリマー粒子が、1重量%以下の少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーを含むテトラフルオロエチレンコポリマーを含み、前記半結晶性フルオロポリマー粒子が、(i) 50 g / 10分未満のメルトフローインデックス(372、2.16 kgで)を有するか、又は(ii) 溶融加工可能ではなく、2.200未満の標準比重を有する、乾燥粉末ブレンド。

(2) 前記ブレンドが、溶融温度を有し、前記ブレンドの前記溶融温度が、前記半結晶性フルオロポリマー粒子の融点より少なくとも3 低い、項目1に記載の乾燥ブレンド。

(3) 前記ブレンドの前記溶融温度が、310 超かつ329 未満である、項目1又は2に記載の乾燥ブレンド。

(4) 前記ブレンドの前記溶融温度が、310 超かつ323 未満である、項目1~3のいずれかに記載の乾燥ブレンド。

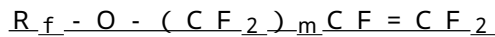
(5) 前記乾燥粉末ブレンドが、分解温度を有し、前記分解温度が、500 以上かつ最高で510 である、項目1~4のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

(6) 前記乾燥粉末ブレンドが、少なくとも1つの再結晶点を有し、前記少なくとも1つの再結晶点が、310 未満である、項目1~5のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

(7) 前記乾燥粉末ブレンドが、少なくとも10重量%~最大30重量%の前記半結晶性フルオロポリマー粒子を含む、項目1~6のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

(8) 前記少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーの量が、前記テトラフルオロエチレンコポリマー中で0.1重量%以下である、項目1~7のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

(9) 前記少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーが、ヘキサフルオロプロピレン、及び一般式：

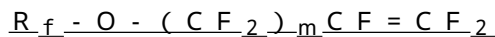


[式中、mは、0又は1であり、Rfは、少なくとも1つの鎖内酸素原子が介在してもよい、少なくとも1個の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル残基を表す]から選択される不飽和全フッ素化エーテルのうち少なくとも1つから選択される、項目1~8のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

(10) 前記テトラフルオロエチレンコポリマーが、コアシェル粒子である、項目1~9のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

(11) 前記非晶質ペルフルオロポリマーが、10 未満のガラス転移温度を有する、項目1~10のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

(12) 前記非晶質ペルフルオロポリマーが、ペルフルオロオレフィン及び一般式：



[式中、mは、0又は1であり、Rfは、少なくとも1つの鎖内酸素原子が介在してもよい、少なくとも1個の炭素原子を含有するペルフルオロアルキル残基を表す]から選択される不飽和全フッ素化エーテルから誘導される、項目1~11のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

(13) 前記ペルフルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、又はこれらの組み合わせである、項目12に記載の乾燥粉末ブレンド。

(14) 前記不飽和全フッ素化エーテルが、ペルフルオロ(2-プロポキシプロピルビニル)エーテル(PPVE-2)、ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)、ペルフルオロ(エチルビニル)エーテル(PEVE)、ペルフルオロ(3-メトキシ-n-プロピルビニル)エーテル(MV-31)、ペルフルオロ(2-メトキシ-エチルビニル)エーテル、ペルフルオロ(n-プロピルビニル)エーテル(PPVE-1)、ペルフルオロ(n-プロピルアリル)エーテル(MA-3)、及び $F_3C - (CF_2)_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF = CF_2$ (PPVE-3) からなる群から選択される、項目12~13のいずれかに記載の乾燥粉末ブレンド。

10

20

30

40

50

(15) 前記非晶質ペルフルオロポリマーが、臭素、ヨウ素、及びニトリルのうちの少なくとも1つから選択される硬化部位を含む、項目1～14のいずれかに記載の粉末ブレンド。

(16) 前記第2のフッ素化モノマーが、ニトリル含有全フッ素化ビニルエーテルである、項目1～15のいずれかに記載の粉末ブレンド。

(17) (i) 非晶質ペルフルオロポリマーと、(ii) 半結晶性フルオロポリマー粒子と、の均質な乾燥ブレンドを含む硬化性ペルフルオロポリマー組成物であって、前記半結晶性フルオロポリマー粒子が、1重量%以下の少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーを含むテトラフルオロエチレンコポリマーを含み、前記半結晶性フルオロポリマー粒子が、(i) 50 g / 10分未満のメルトフローインデックス(372、2.16 kgで)を有するか、又は(ii) 溶融加工可能ではなく、2.200未満の標準比重を有する、硬化性ペルフルオロポリマー組成物。

10

(18) 半結晶性フルオロポリマー粒子で充填されたペルフルオロポリマーを含む硬化ペルフルオロエラストマーであって、前記半結晶性フルオロポリマー粒子が、1重量%以下の少なくとも1つの追加のフッ素化モノマーを含むテトラフルオロエチレンコポリマーを含み、前記半結晶性フルオロポリマー粒子が、(i) 50 g / 10分未満のメルトフローインデックス(372、2.16 kgで)を有するか、又は(ii) 溶融加工可能ではなく、2.200未満の標準比重を有する、硬化ペルフルオロエラストマー。

(19) フルオロエラストマー物品を製造する方法であって、項目1～18のいずれかに記載の乾燥ブレンドを提供することと、前記乾燥ブレンドを成形することと、前記成形した乾燥ブレンドを硬化させて、前記フルオロエラストマー物品を形成することと、を含む方法。

20

(20) 硬化が、300より高い温度で実施される、項目19に記載の方法。

(21) 硬化が、半結晶性フルオロポリマー粒子の融点よりも高い温度で実施される、項目20に記載の方法。

(22) 硬化性ペルフルオロエラストマーを製造する方法であって、

(a) (i) 非晶質ペルフルオロポリマーと、(ii) 1重量%以下の少なくとも1つの追加の全フッ素化モノマーを含む半結晶性テトラフルオロエチレンコポリマーの粒子と、を得ることであって、前記半結晶性フルオロポリマー粒子が、(i) 50 g / 10分未満のメルトフローインデックス(372、2.16 kgで)を有するか、又は(ii) 溶融加工可能ではなく、2.200未満の標準比重を有する、得ることと、

30

(b) 前記非晶質ペルフルオロポリマーを前記粒子と接触させることと、

(c) 前記非晶質ペルフルオロポリマーと前記粒子とを乾式ブレンドして、硬化性ペルフルオロエラストマーを形成することと、を含む、方法。

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100171701
弁理士 浅村 敬一
- (72)発明者 福士 達夫
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ヒンツァー, クラウス
ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 ジョシュム, フローリアン ディー .
ドイツ, ノイエッティング 8 4 5 2 4, フラウエンホーファーストラッセ 3
- (72)発明者 ミッシェル, ミカエル エイチ .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ギェン, トホー キュー .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 スコット, ピーター ジェイ .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 ソホロ, アレン エム .
アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
3 3 4 2 7, スリーエム センター
- (72)発明者 鈴木 雄太
東京都品川区北品川 6 - 7 - 2 9
- (72)発明者 ウェイランドット, カール ディー .
ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- (72)発明者 ヴォウインケル, ステフェン
ドイツ, ノイス 4 1 4 5 3, カール - シュルツ - シュトラーセ 1
- 審査官 常見 優
- (56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 0 0 6 6 9 2 (J P , A)
特表 2 0 1 8 - 5 3 1 3 1 6 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 2 4 4 2 5 (J P , A)
特表 2 0 1 7 - 5 0 3 8 9 6 (J P , A)
特表 2 0 0 0 - 5 0 2 1 2 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 5 1 9 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 3 9 4 7 0 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8