

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7423546号
(P7423546)

(45)発行日 令和6年1月29日(2024.1.29)

(24)登録日 令和6年1月19日(2024.1.19)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 F 6/00 (2006.01)	C 0 8 F 6/00
C 0 8 F 14/26 (2006.01)	C 0 8 F 14/26
C 0 8 L 27/18 (2006.01)	C 0 8 L 27/18

請求項の数 7 (全25頁)

(21)出願番号	特願2020-562722(P2020-562722)	(73)特許権者	505005049
(86)(22)出願日	令和1年5月8日(2019.5.8)		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2021-523960(P2021-523960 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3年9月9日(2021.9.9)	(74)代理人	100130339
(86)国際出願番号	PCT/IB2019/053782		弁理士 藤井 憲
(87)国際公開番号	WO2019/215636	(74)代理人	100110803
(87)国際公開日	令和1年11月14日(2019.11.14)		弁理士 赤澤 太朗
審査請求日	令和4年5月6日(2022.5.6)	(74)代理人	100135909
(31)優先権主張番号	1807544.0		弁理士 野村 和歌子
(32)優先日	平成30年5月9日(2018.5.9)	(74)代理人	100133042
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		弁理士 佃 誠玄
(31)優先権主張番号	62/712,827		
(32)優先日	平成30年7月31日(2018.7.31)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非常に少量のフッ素化アルカン酸又はその塩を有するフルオロポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フルオロポリマーからフッ素化酸又はその塩の量を低下させる方法であって、
(i) 前記フルオロポリマーの粒子を含有する組成物を提供することと、
(i i) 前記フルオロポリマー粒子を、少なくとも1つの有機液体を含む処理組成物と接触させることと、

を含み、

前記フルオロポリマーの粒子を含有する組成物は、前記フルオロポリマーの水性分散液をアニオン交換樹脂でのアニオン交換に供してフッ素化スルホン酸を除去することによって得られたものであり、前記アニオン交換樹脂は、一般式：



〔式中、Lは、直鎖状若しくは分枝状若しくは環状の、部分フッ素化アルキレン（アルカンジイル）基、又は脂肪族炭化水素基を表し、R_fは、直鎖状若しくは分枝状の部分フッ素化若しくは全フッ素化脂肪族基、又はエーテル酸素原子により1回以上介在された直鎖状若しくは分枝状の部分フッ素化若しくは全フッ素化基を表し、Xⁱ⁺は、価数iを有するカチオンを表し、iは、1、2及び3である〕に対応する1つ以上のフッ素化酸が装荷されたものであり、

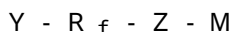
前記有機液体は、周囲条件で水と混和性ではなく、前記組成物は、凝固したフルオロポリマーを含み、

前記フルオロポリマーは、テトラフルオロエテン（TFE）由来の単位を含有し、フル

オロエラストマーの群及び150未満の融点を有するフルオロポリマーの群から選択される、方法。

【請求項2】

前記フッ素化酸又はその塩が、一般式：



[式中、Yは、水素、Cl又はFを表し、R_fは、4～18個の炭素原子を有する二価の直鎖状若しくは分枝状若しく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、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記フッ素化酸が、ペルフルオロオクタン酸又はその塩であり、その量を、25ppb未満（前記フルオロポリマーの重量に基づいて）まで低下させる、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記組成物が、水性分散液であり、前記方法が、(iv)前記水性組成物のpHを、好ましくは1つ以上の鉱酸を添加することによって、低下させること、を含み、(iv)を、(ii)の前及び/又は(ii)と同時に行う、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記抽出可能なフッ素化酸が、C₉～C₁₄アルカンカルボン酸から選択される全フッ素化酸であり、これらの酸の総量を、100ppb未満（前記フルオロポリマーの重量に基づいて）まで低下させる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

前記有機液体が、30～200の沸点を有し、前記フルオロポリマーが150未満の融点を有するフルオロポリマーの群から選択される場合、前記有機液体の前記沸点は、前記フルオロポリマーの前記融点未満である、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記有機液体が、ハロゲン原子、エーテル基、カルボキシレートエステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸エステル基、スルホン酸エステル基、硫酸エステル基、ニトリル基、ケトン基、炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合、ヒドロキシ基、ニトリル基以外の窒素含有官能基、スルホキシド基、無水物基、及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の官能基を任意選択で含有してもよい、炭化水素である、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非常に少量のフッ素化アルカン酸及びそれらの塩を含有するフルオロポリマー、並びにそれらを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマー、特に、高含有量のテトラフルオロエテン(TFE、又は、これは「テトラフルオロエチレン」とも呼ばれる)によるフルオロポリマーは、それらの化学的及び熱的不活性により、優れた商業的成功を達成した。ポリマーの典型的な最終用途としては、例えば、エンジン用のシール、油井掘削装置におけるシール、及び高温で又は化学的に活性な環境で動作する工業機器用のシーリング要素が挙げられる。

【0003】

フルオロポリマーの優れた特性は、主として、これらの組成物中のポリマー主鎖の大部分又は全部分を構成する共重合した全フッ素化モノマー単位の安定性及び不活性に起因する。このようなモノマーとしては、典型的には、テトラフルオロエテン及び少なくとも1つの他の全フッ素化 - オレフィンが挙げられる。

【0004】

フルオロポリマーは、典型的には、フッ素化酸乳化剤を使用して水性乳化重合によって調製される。全フッ素化アルカン酸は、従来から使用されてきたが、生分解性が乏しい。

10

20

30

40

50

したがって、これらの使用は、望ましくは回避若しくは低減されており、又は高価な精製方法が使用され、これらの乳化剤を抑制又は再利用している。例えば、このような乳化剤を、例えば欧州特許第1155055(B1)号に記載されているようなアニオン交換によって、水性フルオロポリマー分散液から除去する方法が開発されている。しかし、この方法には、非イオン性乳化剤が安定剤として必要とされる。最終用途に応じて、非イオン性乳化剤は、望ましくない湿潤問題及び水分の取り込みをもたらす場合があり、それらを単離されたポリマーから除去する必要がある場合がある。このことは、融点がない又は低融点のポリマーの場合、非イオン性乳化剤を熱分解するのに必要な温度でそれらが溶解することから、困難な場合がある。

【0005】

例えば、代替フッ素化乳化剤を使用することによって、全フッ素化アルカン酸乳化剤を使用せずに、フルオロポリマーを調製する方法が開発されてきた。このような代替乳化剤は、例えば、米国特許第7,671,112号に記載されている。フッ素化乳化剤をまったく必要としない、フルオロポリマーを製造するための他の方法が、例えば、国際公開第2007/120348号に記載されているように報告されている。

【0006】

したがって、アニオン交換樹脂法の代替として、又はそれに加えて使用することができる、非イオン性乳化剤の存在を必要としない、これらの乳化剤を除去する方法が必要とされている。

【0007】

更に、全フッ素化アルカン酸乳化剤を回避しているにもかかわらず、このような酸は、水性ラジカル重合の過程で副生成物として、少量ではあるが、なお生成する場合があることが、判明している。このような酸は、得られた凝固フルオロポリマー反応生成物における抽出物として見出すことができる。このような酸の形成は、ラジカル重合反応中に、特に全フッ素化ビニルエーテルがモノマーとして使用される場合に生じる、化学的副反応の結果であると考えられる。

【0008】

したがって、抽出可能なフッ素化乳化剤酸の量が少ないフルオロポリマーを提供することが必要とされている。

【0009】

したがって、フッ素化酸をフルオロポリマー組成物から除去するための代替技術が必要とされている。望ましくは、アニオン交換法の代替として、又はそれに加えて使用することができる、フッ素化乳化剤酸及びそれらの塩を除去するための方法である。

【0010】

また、フッ素化アルカン酸又はそれらの塩の量が非常に少ないフルオロポリマーを、特に低融点であり、全フッ素化ビニルエーテルをモノマーとして使用した、フルオロポリマーを提供することも必要とされている。

【発明の概要】

【0011】

したがって、一態様では、フルオロポリマーからフッ素化酸又はその塩の量を低下させる方法であって、

(i) フルオロポリマーの粒子を含有する組成物を提供することと、

(ii) フルオロポリマー粒子を、少なくとも1つの有機液体を含む処理組成物と接触させることと、

任意選択で更に(iii) フルオロポリマーを、単離し、洗浄し、及び乾燥処理に供することと、を含み、フルオロポリマーが、テトラフルオロエテン(TFE)由来の単位を含有し、フルオロエラストマーの群及び150未満の融点を有するフルオロポリマーの群から選択される、方法が提供される。

【0012】

別の態様では、2000ppb未満、好ましくは1000ppb未満、より好ましくは

10

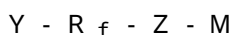
20

30

40

50

100ppb未満（フルオロポリマーの重量に基づいて）の量の抽出可能なフッ素化酸及びその塩を有するフルオロポリマーであって、フッ素化酸が、一般式：



[式中、Yは、水素、Cl又はFを表し、R_fは、4～18個の炭素原子を有する二価の直鎖状若しくは分枝状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、炭素鎖は、カテナリー酸素原子により1回以上介在されていてもよく、Zは、酸基、例えば、 $-COO^-$ 又は $-SO_3^-$ 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り、フルオロポリマーが、テトラフルオロエテン（TFE）由来の単位を含有し、フルオロエラストマー及び150 未満の融点を有する熱可塑性フルオロポリマーから選択される、フルオロポリマーが提供される。

10

【0013】

更に別の態様では、上記フルオロポリマーを含む、組成物が提供される。

【0014】

更なる態様では、上記組成物を硬化させることによって得られる、組成物が提供される。

【0015】

本開示の特定の実施形態を、本明細書及び従属請求項に記載する。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本開示のいずれかの実施形態を詳細に説明するのに先立ち、本開示はその用途において以下の説明に示される構造の詳細及び構成部品の配置に限定されるものではないということが理解されるべきである。本発明は、他の実施形態も可能であり、様々な方法で実践又は実行することが可能である。また、本明細書において使用される語法及び専門用語は説明を目的としたものであることを理解されたい。「からなる」の使用とは対照的に、「含む」、「含有する」、「備える」、又は「有する」及びその変化形の使用は、これらの語の後に列挙される要素に加えて更なる要素を包含することを意味する。「1つの(a)」又は「1つの(an)」の使用は、「1つ以上の」を包含することを意味する。物理的特性又は濃度を表す、本明細書に記載されている数値範囲は、その範囲の下限値から上限値の、端点を含む全値を包含することを意図する。例えば、1%～50%の濃度範囲は略記であり、例えば2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9%等の1%～50%の間の値を明示的に開示することを意図する。

20

30

【0017】

別途記載のない限り、「重量パーセント」、「重量%(% by weight)」、若しくは「重量%(wt.%)」、又は同様のものとして表される組成物の成分の総量は、合計100%になり、すなわち別途記載のない限り、組成物の総重量は100重量%である。同様に、別途記載のない限り、モルパーセント(モル%)又は同様のものとして表される組成物の成分の総量は、合計100%になり、別途記載のない限り、組成物の総モル量は100モル%である。

【0018】

処理

本発明者らは、フッ素化酸乳化剤及びそれらの塩の量を、1つ以上の有機液体を含有する組成物（本明細書では「処理組成物」とも呼ばれる）でフルオロポリマー粒子を処理することによって、1つ以上のフルオロポリマーを含有する組成物から低下させることができることを見出した。本明細書に提供される方法では、抽出可能なフッ素化乳化剤酸及びそれらの塩、特に、限定されるものではないが、C₈酸及び/又はC₉～C₁₄酸の量が非常に少ない、フルオロポリマーを提供することができる。

40

【0019】

フルオロポリマーにおけるフッ素化乳化剤酸又はその塩の量を、ポリマーからの酸（本明細書では「抽出可能なフッ素化乳化剤酸」又は「抽出可能なフッ素化酸」とも呼ばれる）の抽出によって求める。ポリマー試料をメタノールで抽出し、メタノール抽出物中の乳化剤酸又はその塩の含有量を、HPLC連結質量分析法によって求める。3mLのメタノ

50

ールを1gのフルオロポリマー試料に添加し、混合物を250rpm、50で16時間攪拌することによって、抽出を行う。

【0020】

典型的には、処理組成物に供された少なくとも1つのフルオロポリマーが、フルオロポリマーを含有する組成物として提供される。これは、フルオロポリマー粒子の、溶液又は分散液、エマルジョン又は懸濁液であってもよい。好ましくは、組成物は、フルオロポリマー粒子の水性分散液又はエマルジョンである。好ましくは、組成物は、約6~65重量%、典型的には12~45重量%のフルオロポリマー含有量を有する。好ましくは、フルオロポリマーは、2,000nm未満の粒径、例えば400nm未満の平均粒径を有する粒子として、組成物中に存在する。好ましくは、フルオロポリマーを含有する組成物は、フルオロポリマーを生成する、任意選択でワークアップステップを含む水性重合反応からの反応生成物である。このような重合反応及びワークアップ手順の最後に、フルオロポリマーは、典型的には、水性反応媒体中に分散又は懸濁した粒子として存在し、例えば、エマルジョンとして存在する(例えば、1つ以上の乳化剤を重合に使用した場合)。1つ以上のフルオロポリマーを含む組成物は、1つ以上の全フッ素化酸又はそれらの塩を、このような酸又はその塩が重合反応に添加されなかった場合であっても、含有する場合がある。この考えられることは、モノマーとしてビニルエーテルを使用する場合、及び/又はフッ素化有機反応開始剤を使用する場合に起きることがある。

10

【0021】

水性重合からの反応生成物は、典型的には、ポリマー粒子の水性分散液又はエマルジョンである。これは、約10~45重量%の量でポリマーを含有してもよい。ポリマー粒子は、典型的には、2,000nm未満の粒径、例えば400nm未満の平均粒径を有する。組成物は、本開示による処理組成物で処理される前に、組成物の総重量に基づいて最大1,000ppm又は最大10,000ppmの量、又は更にそれ以上の量で、1つ以上のフッ素化乳化剤、特に全フッ素化アルカン酸又はそれらの塩(以下、本明細書では「PFAA」とも呼ばれる)を含有してもよい。また、アニオン交換法によって処理された分散液を使用し、本開示の方法によって更に精製することができ、これは、アニオン交換法から得られた非イオン性乳化剤の存在を許容できるものにする場合、又は例えば以下に記載されるようなスルホン酸乳化剤を除去するためという場合である。好ましい実施形態では、本開示に使用されるフルオロポリマー組成物は、安定化非イオン性乳化剤を使用するアニオン交換法に供されていない。

20

30

【0022】

1つ以上のフルオロポリマーを含む組成物を、より低いpH、好ましくはpH4.0未満にすることができる。pHの調整を、好ましくは、1つ以上の鉱酸、例えばHCl、又はHNO₃を使用して行い、金属カチオンの導入を回避する。金属カチオンが多くの最終用途において望ましくない不純物をもたらす場合があるので、好ましくは、金属イオンを回避する。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なくてもよく、これらを20ppm未満、又は10ppm未満、又は更に1ppm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)の濃度は、個々に1ppm未満及び合計4ppm未満であってもよい。Fe、Ni、Cr、Cu、Zn、Mn、Coのような他のイオンは、合計4ppm未満であってもよい。必要に応じて、フルオロポリマーを、有機液体を含有する処理組成物に供する前に、pH調整を行うことができ、又はフルオロポリマー組成物を処理組成物に供するのと同時間に行うことができる。好ましくは、酸の添加は、ポリマー粒子の凝固をもたらす、又は粒子の凝固に寄与する。

40

【0023】

処理組成物は、少なくとも1つの有機液体を含む。液体は、好ましくは、少なくとも1つの炭素原子及び少なくとも1つのC-H(炭素-水素)結合を含有する。好適な液体としては、30~200、好ましくは40~180、より好ましくは50~15

50

0 の沸点を有するものが挙げられる。好ましくは、有機液体は、0 未満の融点を有する。好適な有機液体としては、炭化水素が挙げられる。炭化水素は、直鎖状、分枝状、環状であってもよく、これらの組み合わせを含有してもよい。有機液体は、芳香族又は非芳香族、例えば脂肪族であってもよい。好ましい液体としては、飽和の直鎖状、分枝状若しくは環状炭化水素、又はガソリン及びケロシンをはじめとするこれらの混合物が挙げられる。他の好ましい有機液体としては、酸素エーテル基若しくはケトン基又はこれらの組み合わせを含有する炭化水素から選択される炭化水素、例えば炭化水素エーテル、炭化水素エーテル-ケトン、炭化水素エステル、炭化水素ケトン、炭化水素ケトンエステル、及びこれらの組み合わせが挙げられ、並びに1つ以上の水素原子がハロゲン原子、好ましくはフッ素原子若しくは塩素原子又はこれらの組み合わせで置換されている同族体が挙げられる。他の好適な有機液体としては、フッ素化及び/又は塩素化類縁体及び誘導体を含む、キシレン、ベンゼン、及びトルエンを含む芳香族液体が挙げられる。更なる好適な液体としては、フッ素化炭化水素、並びに更なる官能基、例えば、エーテル基、窒素基、ヒドロキシ基、エステル基、及びこれらの組み合わせを含有してもよいフッ素化炭化水素が挙げられる。好ましい液体としては、ガソリン、並びに塩素化液体及びヒドロフルオロエーテルをはじめとするハロゲン化液体が挙げられる。

10

【0024】

一実施形態では、有機液体は、ハロゲン原子、エーテル基、カルボキシレートエステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸エステル基、スルホン酸エステル基、硫酸エステル基、ニトリル基、ケトン基、炭素-炭素二重結合、炭素-炭素三重結合、ヒドロキシ基、ニトリル基以外の窒素含有官能基、スルホキンド基、無水物基、及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の官能基を任意選択で含有してもよい、炭化水素である。

20

【0025】

好ましくは、液体は、周囲条件で水と混和性ではない。混和性は、均一な溶液を形成する、物質が混じる性質であり、当業者に既知の教科書又は参照文献に記録されている。必要に応じて、例えば、20 mLの有機液体を、20 mLの蒸留水と100 mLビーカー内で混合し、周囲条件で磁気攪拌子によって20分間攪拌(100 rpm)すると、混和性を試験することができる。攪拌機をオフにした10分後に、肉眼に可視である少なくとも2つの相が形成されている場合、有機液体は、水と混和性でないで見なすことができる。好ましくは、液体は、フルオロポリマーの膨潤をもたらさないか、又は5%未満、好ましくは2%未満の膨潤をもたらす。膨潤を試験するために、100 gのフルオロポリマーを20 で24時間、液体中に保持する。液体を濾過し、フルオロポリマーを室温で2時間乾燥することによって、ポリマーを液体から取り出す。フルオロポリマーを秤量し、重量増加%が、膨潤%に対応する。

30

【0026】

全フッ素化フルオロポリマーの処理の場合、非極性液体が好ましいが、部分フッ素化ポリマーの場合は、より極性の高い液体が好ましい場合があり、特にポリマーにおける水素結合の量が増加するに従って、極性の高い液体が好ましく使用され得る。

【0027】

処理組成物はまた、水を含有してもよく、実際には、二相又は多相組成物であってもよい。好ましくは、処理組成物は、水及び1つ以上の塩、好ましくは水性塩溶液を含有する。より好ましくは、フルオロポリマーを含有する組成物は、フルオロポリマーを生成するための重合反応の反応生成物、又はいくつかのワークアップステップ後に得られるその反応生成物の分散液であり、すなわち、組成物は、フルオロポリマー粒子の分散液又はエマルジョンである。組成物を処理組成物に供することについては、フルオロポリマー粒子が凝固するように行う。例えば、塩を含有する処理組成物を使用することによって、これを達成することができ、ひいては塩含有量を、凝固がもたらされる濃度まで増加させることができる。あるいは、鉍酸、好ましくは鉍酸の水溶液を含有する処理組成物を使用することによって、組成物のpHを低下させることができる。処理組成物中の酸又は塩の濃度及び処理組成物の体積を、フルオロポリマーを含有する組成物中の分散フルオロポリマー粒

40

50

子が処理ステップ中に凝固するように、選択することができる。攪拌並びに適切な温度及び圧力の適用を使用して、凝固を達成又は支援することができる。

【0028】

好ましくは、処理組成物は、水を、好ましくは明確な分離相として更に含有する。例えば、処理組成物のうちの水の有機液体に対する体積比は、過剰な有機液体が存在するようなものであってもよい。典型的な範囲としては、1 : 100 ~ 100 : 1、好ましくは1 : 10 ~ 10 : 1の、水の有機液体に対する体積比が挙げられる。典型的には、使用される液体の総量（重量）は、少なくとも、処理されるフルオロポリマーとしての量（重量）であり、好ましくは、使用される液体の量（重量）は、処理されるフルオロポリマーの量（重量）よりも（はるかに）多い。好ましくは、処理組成物は、水相に溶解した1つ以上の塩を含有する。好ましくは、塩は、有機カチオン（例えば、アンモニウムカチオン）のみを含有し、ポリマーの金属含有量が維持される。別の好ましい実施形態では、処理組成物は、水に溶解した1つ以上の鉱酸、例えばHCl、HNO₃を含有する。

10

【0029】

1つ以上のフルオロポリマーを含有する組成物を、処理組成物に添加することができ、又はその逆にすることができ、処理組成物を、1つ以上のフルオロポリマーを含有する組成物に添加することができる。フルオロポリマー分散液を使用する場合、フルオロポリマーは、処理組成物と接触する際に凝固する場合がある。同様に、分散又は懸濁したフルオロポリマー粒子を、最初に（例えば、塩又は1つ以上の鉱酸で処理することによって）凝固させ、続いて処理組成物と接触させることができる。また、粒子を、処理組成物との接触後、例えば、当該技術分野において既知の凝固ステップによって凝固させることができ、このステップは、組成物を高剪断力若しくは低温又は両方に供すること、又は適切な量の塩若しくは酸（例えば、Mg、Al塩溶液、HNO₃）を添加すること、を含む。

20

【0030】

処理は、単回であっても繰り返し処理であってもよい。処理組成物で処理した後、粒子を分離し、水で洗浄し、乾燥することができ、他のワークアップステップに供することができる。処理組成物での処理を、室温及び周囲圧力で行うことができるが、高温及び/又は高圧若しくは減圧にて行うこともできる。好ましくは、フルオロポリマー粒子（又はそれらを含有する組成物）を処理組成物と接触させることについて、約15 ~ 約30の温度で行う。

30

【0031】

フルオロポリマー

本開示に使用するための1つ以上のフルオロポリマーとしては、テトラフルオロエテン系コポリマー（TFE系コポリマー）が挙げられる。これらは、少なくとも25重量%、好ましくは少なくとも44重量%の、テトラフルオロエテン（TFE）由来の単位を含有する。本開示に使用するためのフルオロポリマーとしては、エラストマーのフルオロポリマー及び熱可塑性フルオロポリマーが挙げられる。

【0032】

エラストマー

好ましい実施形態では、フルオロポリマーは、硬化性（架橋性）フルオロエラストマーである。本方法は、当該技術分野において既知の全てのフルオロエラストマーに適用することができるが、好ましくは、フルオロエラストマーはイオン性末端基を本質的に含まない。

40

【0033】

用語「イオン性末端基を本質的に含まない」とは、フルオロエラストマーがイオン性末端基を含まないことを意味し、又は、フルオロポリマーのフーリエ変換赤外スペクトルにおいて、1840 cm⁻¹ ~ 1620 cm⁻¹の範囲内の積分ピーク強度を、2740 cm⁻¹ ~ 2220 cm⁻¹の範囲内の積分ピーク強度に対して計算することによって求めた吸光度比が0.1未満となる量で、イオン性末端基を含有することを意味する。この吸光度比は、通常、当該技術分野において、カルボン酸末端基の濃度を示すために使用される（

50

米国特許第 6, 114, 452 号) が、水性重合反応では、カルボン酸末端基がそのみ形成されているか、又は主に形成されているので、この吸光度比を、末端基の全般的な尺度として使用することができる。

【0034】

エラストマーは、典型的には、非晶質である。これらは、26 未満、又は 20 未満、又は 0 未満のガラス転移温度 (T_g) を有することができる。例えば、本開示に使用するためのフルオロエラストマーは、約 -160 ~ 約 +19 の範囲の T_g、例えば -40 ~ 最大 12、又は -50 ~ +15、又は -55 ~ +19 の範囲内の T_g を有することができる。いくつかの実施形態では、フルオロエラストマーは、-160 ~ -40 のガラス転移温度を有する。フルオロエラストマーは、典型的には、約 2 ~ 約 150、例えば 10 ~ 100 又は 20 ~ 70 のムーニー粘度 (121 での ML1 + 10) を有することができる。硬化性フルオロポリマーは、典型的には、180 で 1 分未満の硬化開始期間 (onset of cure) (T_{s2}) を有することができる。

10

【0035】

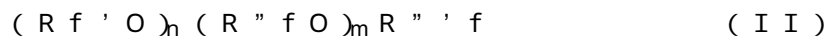
エラストマーを、典型的には、水性乳化重合によって調製する。好ましくは、テトラフルオロエテン (TFE) と、1 つ以上の全フッ素化不飽和エーテル及びこれらの混合物、及び任意選択で、モノマー、好ましくは 1 個以上のヨウ素原子又は 1 つ以上のニトリル基を有する、フッ素化又は全フッ素化モノマーから選択される、1 つ以上の硬化部位モノマーとの重合によって、エラストマーを調製する。エラストマーは、本明細書で「任意選択のコモノマー」と呼ばれる、任意選択の不飽和オレフィンコモノマー由来の単位を更にも含んでもよい。このような任意選択のコモノマーの例としては、全フッ素化 C₃ ~ C₈ オレフィン、特にヘキサフルオロプロペン (HFP) から選択されるフッ素化モノマーが挙げられる。部分フッ素化コモノマーの例としては、フッ化ビニリデン (VDF)、フッ化ビニル (VF)、クロロトリフルオロエテン (CTFE) が挙げられる。非フッ素化コモノマーの例としては、エテン (E) 及びプロペン (P) が挙げられる。使用することができる全フッ素化不飽和エーテルモノマーの例としては、式 (I) :

20



[式中、R_f は、1 個以上の酸素原子を含有してもよい全フッ素化脂肪族基を表し、n は、0 又は 1 のいずれかである] に対応するものが挙げられる。n が 0 である場合、エーテルは、ビニルエーテル (全フッ素化アルキルビニルエーテル又は PAVE) と呼ばれる。n が 1 である場合、エーテルは、アリルエーテル (全フッ素化アルキルアリルエーテル又は PAAE) と呼ばれる。好ましくは、R_f は、

30



[式中、R'_f 及び R''_f は、2 ~ 6 個の炭素原子の、異なる直鎖状又は分枝状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'''_f は、1 ~ 6 個の炭素原子のペルフルオロアルキレン基である] に対応する。

【0036】

本明細書に記載の方法を任意のエラストマーに使用することができるが、それらは、ペルフルオロビニルエーテルコモノマー単位を含有するエラストマー、すなわち、n が 0 である式 (I) によるエーテル、特に、残基 R_f が、1 個、2 個以上、好ましくは 3 個以上の炭素原子、すなわち少なくとも 3 個の炭素原子を有し、特に、プロピル残基又は 1 つ以上のプロピレン単位を、好ましくはエーテル酸素の付近に含有する、エーテル、を含有するエラストマーに対して最も有用であり得る。特定の例としては、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 (3 - メトキシ - n - プロピルビニル) エーテル、ペルフルオロ (エチルビニルエーテル) (PEVE)、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)、及び F₃C - (CF₂)₂ - O - CF (CF₃) - CF₂ - O - CF (CF₃) - CF₂ - O - CF = CF₂ が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0037】

50

好ましい実施形態では、フルオロポリマーは、1つ以上の、ニトリル基及びノ又はヨウ素基若しくは臭素基を含有する硬化部位を含有する硬化性フルオロエラストマーであり、フルオロエラストマーは、一般式：



[式中、 R_f は、1個、2個、又は少なくとも3個の炭素原子を含有し、酸素原子により1回以上介在されていてもよいペルフルオロアルキル残基を表す]から選択される、1つ以上の不飽和全フッ素化エーテル由来の単位を更に含有する。したがって、好ましい実施形態では、フルオロエラストマーは、TFE由来の単位、並びに1つ以上の以下のモノマー：ペルフルオロ(2-プロポキシプロピルビニル)エーテル(PPE-2)、ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PME)、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(エチルビニルエーテル)(PEVE)、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(PPE-1)、及び $F_3C - (CF_2)_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF = CF_2$ 及びこれらの組み合わせ由来の単位を含有する。好適な不飽和エーテルの更なる例としては、欧州特許第1997795(B1)号に記載のビニルエーテルが挙げられるが、これに限定されない。

【0038】

好ましくは、TFEモノマー単位由来の単位の、上記記載の式(I)に対応する不飽和エーテル由来のモノマー単位に対するモル比は、例えば、1:1~4:1であってもよく、不飽和エーテルを、単一化合物として、又は2つ以上の不飽和エーテルの組み合わせとして、使用することができる。典型的な組成物は、44~62重量%のTFEと、38~56重量%のPMEと、0~10重量%の、臭素、ヨウ素及びノ又はニトリル官能基含有硬化部位モノマーと、0~10重量%の他のモノマー又は改質剤と、を含み、成分の量は、総量が100重量%になるように選択される。他の典型的な組成物は、約22~30重量%のTFEと、30~38重量%のVDFと、34~42重量%のHFPと、0~10重量%の、臭素、ヨウ素及びノ又はニトリル官能基含有硬化部位モノマーと、0~10重量%の他のモノマー又は改質剤と、を含み、成分の量は、総量が100重量%になるように選択される。

【0039】

好ましくは、エラストマーはコポリマーであり、TFE及び上記不飽和エーテルモノマー若しくは他のモノマー由来の繰返し単位、並びに任意選択で上記記載のような任意選択のモノマー由来の単位、並びにノ又は以下に記載のような硬化部位モノマーを、主に又はそれらのみ含む。

【0040】

一実施形態では、フルオロ脂肪族スルフィネートとスルフィネートをスルホニル基に酸化可能な酸化剤との組み合わせ、及びノ又はフリーラジカル開始剤とクロリド塩との組み合わせから選択される開始剤系で、重合を開始する。得られたフルオロポリマーは、イオン性末端基を本質的に含まない。酸化剤の例としては、フリーラジカル開始剤、例えば過硫酸塩、過マンガン酸、又は過マンガン酸カリウムなどのその塩が挙げられる。クロリド塩、例えば式 M^+Cl^- [式中、 M^+ は、一価又は多価カチオンを表し、 n は、カチオンの価数に対応する]のクロリド塩がある。好適なカチオン M^+ としては、有機及び無機カチオン、好ましくはアンモニウムが挙げられる。アンモニウムクロリド塩の例としては、テトラブチルアンモニウムクロリドなどのテトラアルキルアンモニウムクロリド、及び NH_4Cl が挙げられる。概して、クロリド塩の量を増加させることにより、イオン性末端基の数は減少する。概して、クロリド塩の量は、クロリドイオンの、開始剤(例えば、過マンガン酸塩)に対するモル比が1:0.1~0.1:10、好ましくは1:0.5~0.1:5になるように選択される。

【0041】

イオン性末端基を本質的に含まないフルオロポリマーを得る代替方法は、米国特許第5,285,002号に開示されているように、フルオロ脂肪族スルフィネート、好ましく

10

20

30

40

50

はペルフルオロ脂肪族スルフィネートと、スルフィネートをスルホニル基に酸化可能な酸化剤との組み合わせの使用を伴う。好適な酸化剤としては、例えば、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩が挙げられる。

【0042】

フルオロ脂肪族スルフィネートは、典型的には、以下の式 R_fSO_2M [式中、 R_f は、例えば1~20個の炭素原子、好ましくは4~10個の炭素原子を有する、一価フルオロ脂肪族基を表し、 M は、水素原子又は価数 x を有するカチオンを表し、 x は、1~2、好ましくは1である]に対応する。カチオンの例としては、アンモニウム、ナトリウム、及びカリウムカチオンが挙げられる。

【0043】

フルオロポリマーを製造する他の方法、例えば、フッ素化乳化剤を使用しない、フッ素化スルフィネートなしの方法、例えば、欧州特許出願公開第2601226(A1)号に記載の方法を使用することができ、又は当該技術分野において既知の有機過酸化剤での重合、例えばパーオキシ二硫酸アンモニウム又は有機酸化剤及び無機酸化剤の組み合わせを使用する重合を、使用することができる。

【0044】

水性乳化重合に使用される開始剤の量は、典型的には、重合混合物の総重量に基づいて、0.01~2重量%、好ましくは0.03~1重量%である。開始剤の全量を重合の開始時に添加することができ、又は開始剤を、重合中に連続的な方式で重合に、70~80%の変換が達成されるまで添加することができる。開始剤の一部を開始時に添加することもでき、残りを重合中に一度に又は別々の追加部分で添加することもできる。

【0045】

加えて、少量のイオン性末端基を有するポリマーを生成するために、ペルフルオロパーエステルを開始剤として使用することができる。

【0046】

水性乳化重合プロセスを、概ね既知の方式で行う。好ましい重合温度は、10~100、好ましくは30~80であり、圧力は、4~30bar、特に6~18barである。

【0047】

水性乳化重合系は、他の材料、例えば緩衝液、及び所望により、錯体形成剤又は連鎖移動剤を更に含んでもよい。水性乳化重合はまた、フッ素化界面活性剤を含んでもよい。好ましくは、ペルフルオロアルカン酸又はその塩を使用しないが、以下により詳細に記載されるように、1つ以上の「代替フッ素化乳化剤」を使用することができる。典型的には、水性乳化重合に使用される代替フッ素化乳化剤の総量は、製造されるフルオロポリマーの重量に基づいて、0.1重量%~5重量%であってもよい。

【0048】

硬化部位を導入して、ポリマーを鎖に沿って架橋(硬化)させるために、フルオロポリマーの塩基性モノマーの共重合を、1つ以上の硬化部位モノマーを使用して行うことができる(例えば、米国特許第4,745,165号、同第4,831,085号、及び同第4,214,060号を参照されたい)。硬化部位は、硬化剤又は硬化系と反応し、それによってポリマーは架橋(硬化)される。このような硬化剤又は硬化系は、当該技術分野において周知である。硬化性エラストマーは、例えば、過酸化剤硬化性であってもよく、及び過酸化剤硬化系に対して反応性である硬化部位を含有してもよい。硬化部位は、硬化部位モノマー、すなわち、以下に記載されるような官能性モノマー、官能性連鎖移動剤、及び出発分子(starter molecule)を使用することによって、ポリマー中に導入することができる。過酸化剤硬化性硬化部位の代わりに又はそれに加えて、フルオロエラストマーは、他の硬化系に対して反応性である硬化部位を含有してもよい。当該技術分野で広く使用されている例としては、ニトリル又はニトリル基を含有する硬化部位が挙げられる。このような硬化部位は、例えば、アンモニアを生成する硬化系、及び過酸化剤硬化剤に対して反応性である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

過氧化物硬化系に好適な硬化部位は、ヨウ素原子を含む。ヨウ素含有硬化部位末端基は、重合においてヨウ素含有連鎖移動剤を使用することによって導入することができる。ヨウ素含有連鎖移動剤については、以下でより詳細に説明する。加えて、以下に記載されるようなハロゲン化レドックス系を使用して、ヨウ素末端基を導入することもできる。

【 0 0 5 0 】

硬化性フルオロエラストマーはまた、末端位置での硬化部位に加えて、又はその代替として、主鎖中に又はペンダント基 (pending group) として、硬化部位を含有してもよい。ポリマー主鎖内の硬化部位は、好適な硬化部位モノマーを使用することによって導入することができる。硬化部位モノマーは、硬化部位として作用することができる1つ以上の官能基、又はあまり好ましくはないが、硬化部位に変換可能な前駆体を含有するモノマーである。

10

【 0 0 5 1 】

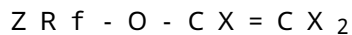
ヨウ素硬化部位に加えて、他の硬化部位、例えば Br 含有硬化部位又は1つ以上のニトリル基を含有する硬化部位もまた存在してもよい。Br 含有硬化部位は、Br 含有硬化部位モノマーによって導入され得る。ニトリル含有硬化部位は、典型的には、ニトリル基を含有する硬化部位モノマーによって導入される。

【 0 0 5 2 】

硬化部位コモノマーの例としては、例えば以下が挙げられる。

(a) プロモ - 又はヨード - (ペル)フルオロアルキル(ペル)フルオロビニルエーテルとしては、例えば以下の式：

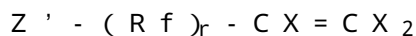
20



[式中、各 X は同じであっても異なってもよく、H 又は F を表し、Z は Br 又は I であり、R f は、任意選択で塩素原子及び / 又はエーテル酸素原子を含有する、C₁ ~ C₁₂ (ペル)フルオロアルキレンである] を有するものが挙げられる。好適な例としては、ZCF₂ - O - CF = CF₂、ZCF₂CF₂ - O - CF = CF₂、ZCF₂CF₂CF₂ - O - CF = CF₂、CF₃CFZCF₂ - O - CF = CF₂、又は ZCF₂CF₂ - O - CF₂CF₂CF₂ - O - CF = CF₂ [式中、Z は、Br 又は I を表す]、及び (例えば、CF₂ = CF - O - (CF₂)_n - O - CF₂ - CF₂I) が挙げられる。

(b) プロモ - 又はヨード - ペルフルオロオレフィンとしては、例えば以下の式：

30



[式中、各 X は、独立して H 又は F を表し、Z' は Br 又は I であり、R f は、任意選択で塩素原子を含有する、C₁ ~ C₁₂ ペルフルオロアルキレンであり、r は、0 又は 1 である] を有するものが挙げられ、並びに、

(c) 非フッ素化プロモ及びヨード - オレフィンとしては、例えば、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、4 - プロモ - 1 - ブテン、及び 4 - ヨード - 1 - ブテンが挙げられる。

【 0 0 5 3 】

具体例としては、X が H である (b) による化合物、例えば X が H であり、R f が C₁ ~ C₃ ペルフルオロアルキレンである化合物が挙げられるが、これらに限定されない。特定の例としては、プロモ - 若しくはヨード - トリフルオロエテン、4 - プロモ - ペルフルオロブタ - 1 - エン、4 - ヨード - ペルフルオロブタ - 1 - エン、又は、プロモ - 若しくはヨード - フルオロオレフィン、例えば 1 - ヨード、2, 2 - ジフルロロ (difluoro) エテン、1 - プロモ - 2, 2 - ジフルオロエテン、4 - ヨード - 3, 3, 4, 4, - テトラフルオロブタ - 1 - エン、及び 4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブタ - 1 - エン、6 - ヨード - 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6 - オクタフルオロヘキサ - 1 - エンが挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

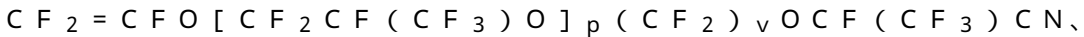
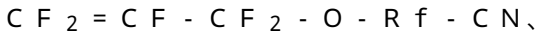
典型的には、フルオロポリマー中のヨウ素若しくは臭素又はそれらの組み合わせの量は、フルオロポリマーの総重量に対して、0.001 ~ 5 重量%、好ましくは 0.01 ~ 2.5 重量%、又は 0.1 ~ 1 重量% 又は 0.2 ~ 0.6 重量% である。一実施形態では、

50

硬化性フルオロポリマーは、フルオロポリマーの総重量に基づいて、0.001～5重量%、好ましくは0.01～2.5重量%、又は0.1～1重量%、より好ましくは0.2～0.6重量%のヨウ素を含有する。

【0055】

上記のI及び/又はBr硬化部位に加えて、又は代替として、硬化性フルオロポリマーはニトリル含有硬化部位を含有してもよい。ニトリル含有硬化部位は、他の硬化系、限定されるものではないが例えば、ビスフェノール硬化系、過酸化物硬化系又はトリアジン硬化系に対して反応性であってもよい。ニトリル含有硬化部位モノマーの例は、以下の式：



〔式中、rは、2～12の整数を表し、pは、0～4の整数を表し、kは、1又は2を表し、vは、0～6の整数を表し、uは、1～6の整数を表し、R_fは、ペルフルオロアルキレン又は二価ペルフルオロエーテル基である〕に対応する。ニトリル含有フッ素化モノマーの具体例としては、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)、CF₂=CFO(CF₂)₅CN、及びCF₂=CFO(CF₂)₃O CF(CF₃)CNが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0056】

硬化部位モノマー由来の単位の量は、所望の架橋密度によって決まる。硬化部位モノマーは、使用されるモノマーの総量に基づいて、0～10重量%の量で、典型的には10重量%未満、又は更に5重量%未満の量で使用することができる。

20

【0057】

フルオロエラストマーはまた、デュアル硬化型であってもよい。フルオロエラストマーはまた、異なる硬化系に対して反応性である異なる硬化部位を含有してもよい。

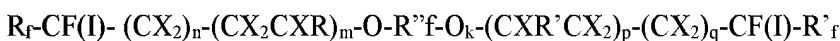
【0058】

ハロゲン化連鎖移動剤を使用することによって、末端硬化部位を導入することができる。連鎖移動剤は、成長するポリマー鎖と反応し、連鎖成長を停止させることが可能な化合物である。フルオロエラストマーの製造に関して報告されている連鎖移動剤の例としては、式RI_x〔式中、Rは、1～12個の炭素原子を有する、x個のフルオロアルキル基又はフルオロアルキレン基であり、1個以上のエーテル酸素により介在されていてもよく、また、塩素原子及び/又は臭素原子を含有してもよい〕を有するものが挙げられる。RはR_fであってもよく、R_fは、エーテル酸素により1回以上介在されていてもよいx個の(ペル)フルオロアルキル又は(ペル)フルオロアルキレン基であってもよい。例としては、1個以上のカタナリー(catenary)エーテル酸素を含有していてもよい、ジヨードアルカン、ジヨードフルオロアルカン、及びジヨードペルフルオロアルカンが挙げられる。「₁」は、ヨウ素原子が、分子の末端位置にあることを表す。このような化合物は、一般式X-R-Yによって表すことができ、X及びYはIであり、Rは上記のとおりである。具体例としては、ジヨードメタン、(又は1,4-)ジヨードブタン、(又は1,3-)ジヨードプロパン、(又は1,5-)ジヨードペンタン、(又は1,6-)ジヨードヘキサン、及び1,2-ジヨードペルフルオロエタンが挙げられる。他の例としては、以下の式：

30

40

【化1】



〔式中、Xは、独立してF、H、及びClから選択され、R_f及びR'_fは、独立してF、及び1～3個の炭素を有する一価ペルフルオロアルカンから選択され、Rは、F、又は1～3個の炭素を含む部分フッ素化若しくは全フッ素化アルカンであり、R''_fは、1～5個の炭素を有する二価フルオロアルキレン、又は1～8個の炭素及び少なくとも1つのエーテル結合を有する二価フッ素化アルキレンエーテルであり、

50

k は、0 又は 1 であり、n、m、及び p は、独立して 0 ~ 5 の整数から選択され、n + m は少なくとも 1 であり、p + q は少なくとも 1 である] のフッ素化ジヨードエーテル化合物が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

水性乳化重合プロセスの最後に、フルオロポリマーの水性分散液が得られる。通常、動的光散乱法によって求められた平均粒径は、400 nm 以下、典型的には 10 ~ 400 nm、好ましくは 40 ~ 250 nm である。

【 0 0 6 0 】

熱可塑性フルオロポリマー

別の実施形態では、フルオロポリマーは、150 未満の融点を有する熱可塑性フルオロポリマーから選択される。低融点熱可塑性フルオロポリマーは、5 kg の荷重及び 265 (MFI 265 / 5) で、約 3 ~ 70 g / 10 分のメルトフローインデックスを有することができる。

【 0 0 6 1 】

ポリマーは、エラストマーに関して上記記載のものと同じモノマー（それらが硬化部位モノマーを含有しないことを除いて）を有することができるが、これらのモノマー及び任意選択のモノマーを、結晶性の熱可塑性ポリマーが得られる量及び比率で含有してもよい。このような量及び比率は、当該技術分野において既知である。典型的には、ポリマーは、TFE 由来の単位、及び式 (I) で上記記載のような 1 つ以上の不飽和エーテル由来の単位を含有しており、また、任意選択の上記記載のモノマー由来の単位、特に、HFP 由来の単位及びノ又はフッ化ビニリデン由来の単位を含有してもよい。一実施形態では、フルオロポリマーは、モノマー、TFE、HFP、並びにエテン及びプロペンのような 1 つ以上の非フッ素化モノマー由来の単位を含有するが、不飽和エーテル由来の単位を含有しない。別の実施形態では、フルオロポリマーは、モノマー、TFE、HFP、及びフッ化ビニリデン由来の単位を含有するが、不飽和エーテル由来の単位を含有しない。

【 0 0 6 2 】

一実施形態では、分散液中に存在するフルオロポリマーは、TFE 由来の単位を含有しており、上記式 (I) の 1 つ以上の不飽和全フッ素化エーテル由来の単位を更に含有する。

【 0 0 6 3 】

一実施形態では、フルオロポリマーは、TFE、HFP、及び VDF から選択されるコポリマー由来の単位を含有しており、式 (I) による不飽和エーテル由来の単位を含有しても含有していなくてもよい。別の実施形態では、モノマーを使用して、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエテン、ヘキサフルオロプロペン、及び任意選択で上記式 (I) による不飽和エーテル、好ましくはペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）又はペルフルオロ（メチルビニルエーテル）由来の繰り返し単位を有する、コポリマーを作製する。概して、モノマー単位は、10 モル% ~ 60 モル% のフッ化ビニリデンモノマー単位、30 モル% ~ 80 モル% のテトラフルオロエテンモノマー単位、3 モル% ~ 20 モル% のヘキサフルオロプロペンモノマー単位、及び 0 モル% ~ 2 モル% の、式 (I) による 1 つ以上の不飽和エーテル、好ましくはペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（エチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、又はこれらの組み合わせの範囲である。別の実施形態では、フルオロポリマーは、TFE 及びエテン；TFE、HFP、及びエテン；TFE 及びプロペン；TFE、HEP 及びプロペン；TFE、HFP、及び 1 つ以上の上記式 (I) による不飽和エーテル；TFE、HEP、及び VDF；TFE - VDF；TFE - PAVE；TFE - PAAE；並びに TFE - PAVE - PAAE を含むモノマーの組み合わせ由来の単位を含有する。

【 0 0 6 4 】

このようなポリマーを、フッ素化乳化剤を水性ラジカル重合反応に使用するフッ素化熱可塑性樹脂ポリマーを製造するための既知の方法によって、又は全くフッ素化乳化剤の添加を使用することのない方法、例えば参照により本明細書に組み込まれる国際公開第 20

10

20

30

40

50

07120348号に記載のような方法により、調製することができる。フッ素化乳化剤を重合反応に使用する場合、好ましくは、代替乳化剤を使用する。水性乳化重合プロセスの最後に、フルオロポリマーの水性分散液が得られる。通常、動的光散乱法によって求められた平均粒径は、400nm以下、典型的には10~400nm、好ましくは40~250nmの範囲内である。

【0065】

本開示の方法の特定の利点は、フッ素化酸及びそれらの塩を除去するため、アニオン交換法の代替法として使用することができることである。これにより、フッ素化乳化剤酸及びそれらの塩を本質的に含まないだけでなく、非イオン性非フッ素化乳化剤を本質的に含まない(すなわち、2,000ppb未満、好ましくは500ppb未満、又は更に50ppb未満のその量を含有する)フルオロポリマーを提供することが可能となる。後者は、アニオン交換プロセスに必要とされる。

10

【0066】

フッ素化乳化剤

本明細書に記載の処理プロセスにより、フッ素化乳化剤酸及び塩を除去することができる。したがって、フッ素化乳化剤酸及び塩を本質的に含まないフルオロポリマー及びフルオロポリマー分散液を製造及び提供することができ、又は、フルオロポリマー及びフルオロポリマー分散液では、このような酸及び塩の含有量が低下し、それらを本質的に含まないようになる。

【0067】

フッ素化乳化剤酸及びその塩は概して、一般式：



[式中、Yは、水素、Cl又はFを表し、R_fは、典型的には4~18個の炭素原子を有する二価の直鎖状若しくは分枝状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、炭素鎖は、カテナリー酸素原子により1回以上介在されていてもよく、Zは、酸基を表す]に対応する。酸基の例としては、-COO⁻、及び-SO₃⁻酸基が挙げられるが、これらに限定されない。Mは、H⁺を含むカチオンを表す。「フッ素化乳化剤酸及び塩を本質的に含まない」とは、抽出可能なフッ素化酸又はその塩の量が、5000ppb未満、好ましくは2000ppb未満、より好ましくは1000ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)であることを意味する。好ましくは、この量は、このような酸又は塩の総量である。典型的には、フッ素化酸乳化剤(そのカチオンを除く)の分子量は、1500、1000、又は更に500g/モル未満である。

20

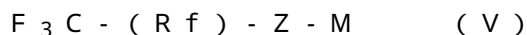
30

【0068】

フッ素化乳化剤を、以下に記載のように、全フッ素化アルカン酸乳化剤酸と代替乳化剤との間で区別することができる。

【0069】

一実施形態では、フッ素化酸及びそれらの塩は、全フッ素化酸であり、式：



[式中、R_fは、4~17個、より好ましくは5~12個の炭素原子を含有する、全フッ素化直鎖状、分枝状、又は環状飽和炭素鎖(R_fは、アルカンジイル基、すなわち、(CF₂)_n)基である)であり、炭素鎖は、酸素原子により1回以上介在されていてもよく、Zは、酸基、好ましくは-COO⁻、又は-SO₃⁻酸基を表し、Mは、アルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン、及びH⁺から選択されるカチオンを表す]に対応する。本開示によって提供又は製造されたフルオロポリマーは、2000ppb未満、好ましくは1000ppb未満、より好ましくは100ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)の量のフッ素化酸又はその塩を含有する。例としては、以下に記載の全フッ素化アルカン酸及びそれらの塩が挙げられ、それだけでなく更に例えば、CF₃CF₂OCF₂CF₂OCF₂COOH、CF₃(CF₂)₆COOH、CF₃O(CF₂)₃OCF(CF₃)COOH、CF₃O(CF₂)₃OCF₂COOH、CF₃(CF₂)₂(OCF(CF₃)CF₂)OCF(CF₃)COOH、CF₃(CF₂)₂(OCF₂CF₂)₄OCF

40

50

(CF₃)COOH、CF₃CF₂O(CF₂CF₂O)₃CF₂COOH、及びこれらの塩が挙げられる。

【0070】

フッ素化乳化剤を、以下に記載のように、「全フッ素化アルカン酸」と「代替乳化剤」との間で区別することができる。

【0071】

全フッ素化アルカン酸

好ましい実施形態では、フッ素化酸は、全フッ素化アルカン酸又はその塩であり、式(VI)：



10

[式中、nは、4~17、より好ましくは7~12の整数であり、Zは、-COO⁻、又は-SO₃⁻を表し、Mは、アルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン、及びH⁺から選択されるカチオンを表す]に対応する。一実施形態では、本開示によって提供又は製造されたフルオロポリマーは、2000ppb未満、好ましくは1000ppb未満、より好ましくは100ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)の総量のフッ素化酸又はその塩を含有する。好ましい量で、本開示によって提供又は製造されたフルオロポリマーは、2000ppb未満、好ましくは1000ppb未満、より好ましくは100ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)の総量の上記式の酸又はその塩を含有し、Zは、-COO⁻(カルボン酸)を表す。

【0072】

20

本開示の別の好ましい実施形態では、フッ素化酸又はその塩は、ペルフルオロオクタン酸及びその塩である。本開示によって製造又は提供されたフルオロポリマーは、1200ppb未満、好ましくは600ppb未満、より好ましくは50ppb未満、最も好ましくは25ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)、又は更に5ppb未満の量のペルフルオロオクタン酸又はその塩を有する。

【0073】

本開示の別の好ましい実施形態では、フッ素化酸及びその塩は、ペルフルオロオクタン酸及びその塩、並びに全フッ素化C₉~C₁₄アルカンカルボン酸及びそれらの塩である。本開示によって製造又は提供されたフルオロポリマーは、750ppb未満、好ましくは200ppb未満、より好ましくは100ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)の総量の全フッ素化C₉~C₁₄カルボン酸(n=7~12であり、Zは、カルボン酸基を表す)又はそれらの塩、及び1200ppb未満、好ましくは600ppb未満、より好ましくは50ppb未満、最も好ましくは25ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)、又は更に5ppb未満の量のペルフルオロオクタン酸又はその塩を有する。

30

【0074】

本開示の別の好ましい実施形態では、フッ素化酸は、上記式(VI)において、4~14個の炭素原子を有する全フッ素化アルカンスルホン酸(n=3~13であり、Zは、スルホン酸基(SO₃⁻基)を表す)である。本開示によって製造又は提供されたフルオロポリマーは、750ppb未満、好ましくは200ppb未満、より好ましくは100ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)の総量の全フッ素化C₄~C₁₄スルホン酸(n=3~13であり、Zは、スルホン酸基(SO₃⁻基)を表す)を有する。

40

【0075】

本開示のより好ましい実施形態では、フッ素化酸は、ペルフルオロオクタン酸又はその塩、9~14個の炭素原子を有する全フッ素化アルカン酸又はその塩、及び4~14個の炭素原子を有する全フッ素化アルカンスルホン酸又はその塩である。本開示によって製造又は提供されたフルオロポリマーは、750ppb未満、好ましくは200ppb未満、より好ましくは100ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)の総量の全フッ素化C₄~C₈スルホン酸(n=3~7であり、Zは、スルホン酸基(SO₃⁻基)を表す)又はそれらの塩、及び750ppb未満、好ましくは200ppb未満、より好ましくは100ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)の総量の9~14個の炭素原

50

子を有する全フッ素化アルカン酸又はその塩、及び1200ppb未満、好ましくは600ppb未満、より好ましくは50ppb未満、最も好ましくは25ppb未満（フルオロポリマーの重量に基づいて）、又は更に5ppb未満の量のペルフルオロオクタン酸又はその塩を有する。

【0076】

代替フッ素化乳化剤酸

処理に供されるポリマーを、好ましくは、上記のような全フッ素化アルカン酸乳化剤を使用せずに調製し、その含有量を低く維持する。代わりに、1つ以上の代替フッ素化酸又はそれらの塩を使用することができる。したがって、ポリマーは、代替乳化剤を含有してもよい。しかし、代替乳化剤の量も、望ましくは、組成物がこのような乳化剤を本質的に含まないように、低く維持する。代替フッ素化アルカン酸エーテル酸及び塩としては、一般式：



[式中、Lは、直鎖状若しくは分枝状若しくは環状の、部分フッ素化アルキレン（アルカンジイル）基、又は脂肪族炭化水素基を表し、R_fは、直鎖状若しくは分枝状の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、又はエーテル酸素原子により1回以上介在された直鎖状若しくは分枝状の部分フッ素化若しくは完全フッ素化基を表し、X_i⁺は、価数iを有するカチオンを表し、iは、1、2及び3である]に対応するものが挙げられる。好ましくは、乳化剤の分子量は1,500g/モル未満である。具体例については、例えば、米国特許出願公開第2007/0015937号（Hintzerら）に記載されている。例示的な乳化剤としては、CF₃CF₂CH₂O CF₂CH₂O CF₂COOH、及びCF₃O(CF₂)₃OCHF CF₂COOH、CHF₂(CF₂)₅COOHが挙げられる。

【0077】

一実施形態では、乳化剤、好ましくは部分フッ素化乳化剤の分子量は、1500、1000、又は更に500g/モル未満である。典型的には、代替フッ素化乳化剤酸及びそれらの塩は、4～19個の炭素原子、好ましくは5～14個、又は6～12個の炭素原子を有する。

【0078】

1つ以上の代替乳化剤を使用する代わりに、1つ以上の非フッ素化乳化剤の使用もまた可能であり、又は代替乳化剤及び非フッ素化乳化剤の組み合わせも可能である。フルオロポリマーの非フッ素化乳化剤を使用した重合の例は、例えば、米国特許出願公開第2007/0149733号に記載されている。

【0079】

また、代替フッ素化乳化剤酸及びそれらの塩を、上記のように処理組成物を使用することによって、及び全フッ素化アルカン酸と同じ本開示の方法によって除去することもでき、1つ以上の全フッ素化アルカン酸を本質的に含まないだけでなく、代替フッ素化乳化剤酸及びそれらの塩も本質的に含まない、フルオロポリマーを提供することができる。例えば、1つ以上の代替フッ素化乳化剤酸又はその塩の量は、5000ppb未満、好ましくは2000ppb未満、より好ましくは1000ppb未満、最も好ましくは500ppb未満（フルオロポリマーの重量に基づいて）であってもよい。

【0080】

スルホン酸乳化剤の除去

重合反応生成物がカルボン酸及びスルホン酸乳化剤の両方を含有する場合、スルホン酸をアニオン交換によって分離した後、本明細書に記載の処理組成物に組成物を供することが好ましい場合がある。それ自体として添加されない限り、スルホン酸乳化剤は、出発物質中の不純物により反応組成物中に存在する場合があり、又は重合反応中に、特にスルホネートを出発物質として使用する場合に、副生成物として生成する場合がある。全フッ素化アルカンスルホン酸及びそれらの塩としては、C₄～C₁₃全フッ素化アルカンスルホン酸及びそれらの塩、すなわち、4～13個の炭素原子を有するペルフルオロアルカンスル

10

20

30

40

50

ホン酸が挙げられる。より好ましいものは、 $C_4 \sim C_8$ 全フッ素化アルカンスルホン酸及びそれらの塩である。このような乳化剤酸は、上記式(VI)に対応し、Zは、スルホン酸基、 SO_3^- を表し、nは、それぞれ3~12又は3~7を表す。このような全フッ素化スルホン酸又はその塩を除去するために、フルオロポリマーを含有する水性組成物、好ましくは重合反応からの反応生成物を、アニオン交換に供する。アニオン交換ステップに使用されるアニオン交換樹脂は、好ましくは、アニオン交換樹脂に、組成物から除去されるスルホン酸乳化剤よりも強くは結合しない、1つ以上の酸を装荷した、塩基性イオン交換樹脂である。アニオン交換樹脂に結合することにより、乳化剤スルホン酸は、樹脂上に吸収された酸を置き換え、それを放出する。好ましくは、アニオン交換樹脂に、上記記載のような1つ以上のフッ素化乳化剤カルボン酸を装荷し、より好ましくは上記記載のような1つ以上の代替フッ素化乳化剤カルボン酸を装荷する。代替乳化剤カルボン酸を樹脂から放出することは、フルオロポリマー粒子を安定化させるのに役立ち、アニオン交換プロセス中及び好ましくはまたその後、フルオロポリマー粒子の凝固を回避する。アニオン交換樹脂を、例えば欧州特許第1155055(B1)号に記載されているように、フルオロポリマー分散液を処理するため、当該技術分野において既知のとおりを使用することができる。非イオン性乳化剤の添加は、アニオン交換ステップの前にも、最中にも、後にも必須ではない。フッ素化乳化剤カルボン酸の代わりに、非フッ素化アニオン性乳化剤も使用することができる。しかし、フッ素化乳化剤カルボン酸の使用は、アニオン交換組成物を本明細書に記載の処理組成物及び処理プロセスに供することによって、後続のプロセスステップにて除去することができるので、有利な場合がある。

10

20

【0081】

アニオン交換に供されるポリマー組成物の濃度は、典型的には、5~40重量%、好ましくは15~30重量%であってもよい。アニオン交換プロセスを、典型的には、約10から約50まで、好ましくは15から約35までの動作温度で実行することができる。スルホン酸及びそれらの塩の濃度を、15ppb未満、好ましくは10ppb未満、より好ましくは5ppb未満(フルオロポリマーの含有量に基づいて)まで低下させることができる。

【0082】

次いで、アニオン交換から得られた組成物を、フッ素化乳化剤又は代替フッ素化乳化剤を除去するために、上記記載のような処理組成物に供する出発組成物として使用することができる。得られたポリマーは、フッ素化又は全フッ素化カルボン酸及びスルホン酸、並びにそれらの塩、特に4~14個、より好ましくは4~8個の炭素原子を有する、全フッ素化アルカンスルホン酸及びカルボン酸、並びにそれらの塩の濃度が非常に低く、このような酸及び塩の総量は、例えば、100ppb未満、又は更に50ppb未満、又は更に20ppb未満(フルオロポリマーに基づいて)である。

30

【0083】

フルオロエラストマーと熱可塑性フルオロポリマーとのブレンド

本開示のプロセス及び組成物の別の利点は、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フルオロサーモプラストとのブレンドを、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。本開示によるフルオロエラストマーは、非常に少量のフッ素化乳化剤酸(抽出可能な酸)を有するものであり、熱可塑性フルオロポリマーとブレンドして、少量のフッ素化乳化剤酸を有するブレンドを提供することができる。このようなブレンドは、典型的には、エラストマー成分としてフルオロエラストマーと、化学的に不活性な充填剤として1つ以上の熱可塑性フルオロポリマーと、を含有する。ブレンドは、特に、半導体又は半導体が入っている製品の製造又は精製における装置のために、シール又は成型型を作製するのに特に有用な場合がある。好適な熱可塑性フルオロポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエテン(PTFE)、テトラフルオロエテン(T

40

50

F E) 及び 1 つ以上の全フッ素化 オレフィンモノマーのコポリマーが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

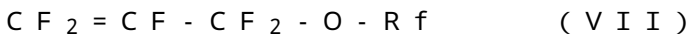
本開示の一実施形態では、ブレンドは、本開示による 1 つ以上のフルオロエラストマーと、1 つ以上の P T F E とを含む。

【 0 0 8 5 】

別の実施形態では、ブレンドは、本開示による 1 つ以上のフルオロエラストマーと、本開示による 1 つ以上の低融点熱可塑性フルオロポリマーとを含む。

【 0 0 8 6 】

本開示の一実施形態では、ブレンドは、本開示による 1 つ以上のフルオロエラストマーと、約 2 5 0 ~ 約 3 2 6 の融点、0 . 1 ~ 5 0 g / 1 0 分のメルトフローインデックス (M F I 、 3 7 2 及び 5 k g の荷重で) を有する 1 つ以上のテトラフルオロエテンコポリマーと、を含む。好ましくは、テトラフルオロエテンコポリマーは、少なくとも 8 9 重量 % の、テトラフルオロエテン由来の単位、及び約 0 . 5 ~ 約 6 重量 % の、少なくとも 1 つの全フッ素化アルキルアリルエーテル (P A A E) コモノマー由来の単位を有する。好ましくは、テトラフルオロエテンコポリマーは、0 ~ 4 重量 % の、1 つ以上の共重合性の任意選択のコモノマー由来の単位を有する。ポリマーの総重量が、1 0 0 重量 % である。好ましくは、少なくとも 1 つの P A A E は、一般式：



[式中、R f は、1 ~ 1 0 個の炭素原子を有する全フッ素化アルキル基である] に対応する。このような熱可塑性高融点フルオロポリマーはまた、少量の抽出可能なフッ素化乳剤酸化剤も有すると考えられる。テトラフルオロエテンコポリマーは、好ましくは上記の式による 1 つ以上の P A A E を含有し、式中、R f は、ペルフルオロメチル (C F₃) 、ペルフルオロエチル (C₂F₅) 、ペルフルオロプロピル (C₃F₇) 、及びペルフルオロブチル (C₄F₉) 、好ましくは C₂F₅ 、 C₃F₇ 、又は C₄F₉ からなる群から選択されるペルフルオロアルキル単位に対応する。好ましくは、これは、2 8 6 ~ 3 2 6 の融点を有する。好ましくは、テトラフルオロエテンコポリマーは、3 1 ~ 5 0 g / 1 0 分のメルトフローインデックス (M F I 、 3 7 2 及び 5 k g の荷重で) を有する。例えば、テトラフルオロエテンコポリマーは、以下を有することができる。

(i) 上記式 (V I I) 中の残基 R f がペルフルオロメチルの場合、0 . 5 ~ 4 . 0 重量 % の、少なくとも 1 つの P A A E コモノマー由来の単位、又は

(i i) 上記式 (V I I) 中の残基 R f がペルフルオロエチルの場合、0 . 5 ~ 5 . 0 重量 % の、少なくとも 1 つの P A A E コモノマー由来の単位、又は

(i i i) 上記式 (V I I) 中の残基 R f がペルフルオロプロピル若しくはペルフルオロブチルの場合、0 . 5 ~ 6 . 0 重量 % の、少なくとも 1 つの P A A E コモノマー由来の単位、又は

(i v) 上記式 (V I I) 中の残基 R f が 5 ~ 1 0 個の炭素原子を含む場合、1 . 0 ~ 6 . 0 重量 % の、少なくとも 1 つの P A A E コモノマー由来の単位。

【 0 0 8 7 】

好ましくは、テトラフルオロエテンコポリマーは、全フッ素化アルキルビニルエーテル (P A V E) コモノマー由来の単位を有していない。好ましくは、テトラフルオロエテンコポリマーは、9 4 ~ 9 9 重量 % の、テトラフルオロエテン由来の単位、及び 1 ~ 5 重量 % の、少なくとも 1 つの P A A E 由来の単位、及び、最大 6 重量 % 、好ましくは最大 4 . 4 重量 % の、ヘキサフルオロプロペン (H F P) から選択される 1 つ以上の共重合性の任意選択のコモノマー由来の単位を有する。

【 0 0 8 8 】

好ましくは、テトラフルオロエテンコポリマーは、コポリマーの量に基づいて、5 0 0 p p b 未満の総抽出可能量の全フッ素化 C₆ ~ C₁₂ アルカンカルボン酸又はその塩を有する。好ましくは、ブレンドは、5 0 p p b 未満、好ましくは 2 5 p p b 未満の総量のペルフルオロオクタン酸又はその塩を有する。

【 0 0 8 9 】

10

20

30

40

50

ブレンドは、典型的には、100重量%であるブレンドの総重量に基づいて、約10%~最大約90重量%の量のフルオロエラストマーを含有してもよい。ブレンドは、100重量%であるブレンドの総重量に基づいて、約90重量%~最大約10重量%の量のフルオロ熱可塑性ポリマーを含有してもよい。一実施形態では、ブレンドは、固体粒子である。
【0090】

一実施形態では、ブレンドは、水性分散液である。このような分散液は、約10~80重量%の水と、10%~90重量%のフルオロエラストマーと、10~90重量%のフルオロ熱可塑性ポリマーとを含有してもよく、この量は、ブレンドの総重量が100重量%となるように選択される。

【0091】

ブレンドを、様々な方法で調製することができる。好ましくは、フルオロエラストマー粒子の水性分散液を、熱可塑性フルオロポリマーの水性分散液とブレンドする。得られた分散液を、好ましくは、本明細書に記載のような1つ以上の鉱酸を添加することによって凝固させ、本明細書に記載の処理プロセスに供することができる。別の例は、本開示によるフルオロエラストマーを調製することと、凝固フルオロエラストマー粒子を、熱可塑性フルオロポリマーの水性分散液と組み合わせることと、を含む。更なる例は、凝固フルオロエラストマー粒子を、熱可塑性フルオロポリマーの粒子と乾式ブレンドすること、を含む。好ましくは、フルオロエラストマー及び熱可塑性フルオロポリマーは、約50~300nm、好ましくは80~250nmの粒径を有する。フルオロエラストマーの平均粒径は、熱可塑性フルオロポリマーの平均粒径と比べ、小さくても、大きくても、又は同じであってよい。

【0092】

フルオロエラストマーマトリックスと熱可塑性充填剤との結合を更に強化するために、熱可塑性樹脂を、Br-、I-、及び/又はCN含有コモノマー、例えば、BTFE、ヨウ素/ニトリル含有オレフィン(ビニル/アリルエーテル)で改質することができる。本明細書に記載の硬化部位モノマーを、この目的のために使用することができる。これらの改質剤を、好ましくは重合反応の終了の際、例えば、重合プロセスの最後の5~10%の最中に使用し、全体的な改質剤含有量は、典型的には、熱可塑性フルオロポリマーの重量に基づいて、1重量%未満になる。マトリックスの架橋反応にて、熱可塑性材料を、フルオロエラストマー材料に結合することができる。

【0093】

方法

ガラス転移温度(T_g):

ポリマーのガラス転移温度については、DIN EN ISO 11357-2:2014-07に従って、Mettler-Toledo DSC 2を使用し、窒素流下、10K/分の加熱及び冷却速度、(10±0.5)mgの試料量で求めた。示したガラス転移温度は、ハーフステップハイト法を使用して求めたものである。

【0094】

ムーニー粘度:

ムーニー粘度については、ASTM D1646-07(2012)に従って、1分間の予熱及び121における10分間の試験で求めることができる(121でのML1+10)。

【0095】

メルトフローインデックス(MFI)

g/10分の単位で報告したメルトフローインデックス(MFI)については、DIN EN ISO 1133-1:2012-03に従いMPX 62.92メルトインデックス測定器(Buchen, Germany)を使用し、5.0gの支持重量で測定することができる。MFIを、直径2.1mm、長さ8.0mmの標準化された押出ダイを使用し得ることができる。特記しない限り、265の温度を適用した。

【0096】

10

20

30

40

50

融点

フルオロ熱可塑性ポリマーの融点については、DIN EN ISO 11357-3:2013-04に従いMettler-Toledo DSC 2を使用して、窒素流下、10 K / 分の加熱及び冷却速度で求めた。示した融点は、 (10 ± 0.5) mg の試料の2回目の加熱実行の融解ピーク極大に関連する。

【0097】

粒径

ラテックスの粒径の決定については、DIN ISO 13321:2004-10に記載の手順のとおりMalvern Zetasizer 1000 HSA (Malvern, Worcestershire, UK)を使用して動的光散乱によって実施することができる。

10

【0098】

金属カチオン含有量

試料のカチオン含有量については、ポリマー試料のイオン伝導性プラズマ(ICP)によって求めた。試料をHNO₃で処理し、続いて密封熱分解ボンベ内にて550で10分間熱分解した後、ICPに供した。

【0099】

フッ素化酸含有量(抽出可能な酸含有量)

フルオロポリマー中のフッ素化乳化剤酸又はその塩の量については、ポリマーからの酸の抽出によって求める。したがって、ポリマー試料をメタノールで抽出し、メタノール抽出物中の乳化剤酸又はその塩の含有量を、HPLC連結質量分析法によって求める。3 mLのメタノールを1 gのフルオロポリマー試料に添加し、混合物を250 rpm、50で16時間攪拌することによって、抽出を行う。

20

【0100】

固体ポリマー試料からのフッ素化酸の最も有効な抽出のために、ポリマー試料の粒径を、250 µm未満とする必要がある。より大きい粒子を有する試料を、抽出前に穏やかな条件(例えば、凍結粉碎)下で破碎する必要がある。固体試料、例えば凝固ポリマーを水で6回洗浄し(各洗浄ステップを試料の体積の少なくとも100倍で実施)、次いで、減圧下(200 mbar)で115にて6時間乾燥し、水を除去した。水性分散液又はラテックスからの試料を凍結乾燥して、水を除去した。凍結乾燥試料の粒径は、通常250 µmであるので、追加的な破碎ステップは通常必要がない。

30

【0101】

微粒化した材料に、ポリマー質量に基づいて25 ppbの濃度でメタノール性代替回収標準(SRS)¹³C₄-PFOA(炭素原子のうちの4個が¹³C同位体で置換されたペルフルオロオクタン酸)溶液を添加し、乾燥させた。乾燥した、添加済みポリマー材料をメタノールで処理(1 gのポリマー+3 mLのメタノール、250 rpm、50で16時間)して、フッ素化酸を抽出した。抽出物を遠心分離し(4400 rpmで約10分)、上澄みのアリコート(2 mLオートサンプラーバイアル)に移した。分析物の典型的なトランジション、例えばPFOA(全フッ素化オクタン酸)の場合はm/z 413 369、又は、PFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸)の場合は499 80を使用した、負の多重反応モード(Multiple Reaction Mode、MRM)にて、三連四重極質量分析計(例えば、Agilent 6460又はAB Sciex API 5000 QQQ-MS)と連結した逆相HPLCにより、フッ素化酸について、抽出物を分析した。HPLC(Agilent 1200)に、Agilent C18カラム(Zorbax Eclipse XDB-C18 4.6 x 50 mm 1.8 µm)を備え、50で高純度の水及びメタノール、両方の液体ともLC-MSグレードを、10 mMアンモニウムアセテートで変性して、勾配モード(15% MeOH 100% MeOHの勾配)で実行した。メタノール性抽出物中0.5~200 ng/mLの分析物の較正範囲で、同等又はクロマトグラフィ的に同様の同位体標識内部標準(例えば、PFOAの場合、内部標準として¹³C₈-PFOA、又はPFOSの場合、内部標準として¹³C₈-PFOS)を使用して、分析

40

50

物を定量し、その結果、ポリマーに関連した定量下限 (lower level of quantification、LLOQ) は 1.5 ppb、そして定量上限 (upper limit of quantification、ULOQ) は 600 ppb であった。ULOQ よりも高い濃度の分析物については、メタノールで較正範囲に希釈し、分析を繰り返した。

【0102】

実施例 1

全ての実施例について、水性ペルフルオロエラストマーラテックスを使用した。エラストマー (固形分) 含有量 29.7 重量%、イオン性末端基の吸光度比 < 0.1、平均粒径 80 nm であった。エラストマーは、65 モル% の TFE 単位、33 モル% の PMVE 単位、及び 2 モル% の、ニトリル硬化部位基を有する硬化部位モノマー、を含有していた。米国特許第 8,604,137 (B2) 号に記載の手順と同様に、C7-酸の部分フッ素化塩 (CF₃-O-(CF₂)₃-O-CFH-CF₂-COONH₄) を使用して水性重合することによって、ラテックスを得た。1 kg のラテックスを 3 kg の MgCl₂ 水溶液 (1.3 重量% の塩含有量) に 23 で添加し、その際、フルオロエラストマーは凝固した。凝固後、300 g のガソリン (SHELLSOL 80/110) をスラリーに添加し、0.5 時間攪拌した。固形分を回収し、H₂O (1 L) で 5 回洗浄し、オープン内にて 115 で 16 時間乾燥した。乾燥エラストマーの試料を凍結粉碎し、PFAA について、上記の方法記載で述べたように分析した。全フッ素化 C8 酸の量は 1150 ppb であり、全フッ素化 C9 ~ C14 酸の総量 (C₉ ~ C₁₄) は 1680 ppb であった。

10

20

【0103】

実施例 2

500 g のペルフルオロエラストマーラテックスを、1.5 L の MgCl₂ 水溶液 (1.3 重量% の塩含有量) 及び 150 g のガソリン (SHELLSOL 80/110) の混合物に 15 分かけて添加し、スラリーを 0.5 時間攪拌した。凝固した材料を水で 5 回洗浄し、115 で 1 時間乾燥し、以下の PFAA についての結果、C₈ 酸 = 500 ppb、(C₉ ~ C₁₄) 酸 = 180 ppb、Li、Na、K、Ca、Mg、Ba、Al 含有量 = 145 ppm、が見出された。

【0104】

実施例 3

500 g のペルフルオロエラストマーラテックスを、1.5 kg の 3.5 重量% HNO₃ 溶液 (1 L の水中で約 80 g の HNO₃、65%) 及び 150 g のガソリン (SHELLSOL 80/110) の混合物に添加した。実施例 2 に記載したものと同一手順に従った後、PFAA についての結果は、C₈ 酸 = 9 ppb、(C₉ ~ C₁₄) 酸 = 82 ppb、Li、Na、K、Ca、Mg、Ba、Al 含有量: 1.3 ppm、であった。

30

【0105】

比較例 1

1 kg のエラストマーラテックスを、3 kg の MgCl₂ 水溶液 (1.3 重量% の塩含有量) に 23 で添加した。固形分を取り出し、H₂O (1 L) で 5 回洗浄し、オープン内にて 115 で 16 時間乾燥した。乾燥したエラストマーの試料を凍結粉碎し、PFAA について分析すると、C₈ 酸 = 15040 ppb、(C₉ ~ C₁₄) 酸 = 2373 ppb、Li、Na、K、Ca、Mg、Ba、Al 含有量: 117 ppm であった。

40

【0106】

実施例 4

ニトリル硬化部位を有する、TFE - PMVE ペルフルオロエラストマーを含有するラテックスを、一般的に米国特許第 8,604,137 号に記載のとおり、水性乳化重合によって得た。ラテックスは、55 ppm の C₄ ~ C₈ スルホン酸を含有していた。ラテックスを水で固形分含有量 20% まで希釈し、イオン交換に供した (代替部分フッ素化乳化剤を充填した AMBERJET 4200 樹脂、容積 4 L の 2 つのアニオン交換カラム、続いて 6 ~ 8 L ラテックス / 時間の速度で実行)。エラストマーを単離するために、アニオ

50

ン交換から得たラテックスを、 HNO_3 の5重量%水溶液で凝固させた。凝固ポリマーを水で6回洗浄し、次いで115及び200mbarの減圧にて乾燥した。単離したエラストマーは、(フルオロポリマー含有量に基づいて)5ppb未満の総含有量の $\text{C}_4 \sim \text{C}_8$ スルホン酸を有していた。単離したポリマーを、エラストマー用途においてエラストマーとして使用することができる。アニオン交換ステップから得たラテックスを使用して、上記記載のようにエラストマーを単離することができ、又はこれを本開示による処理組成物に供して、フッ素化乳化剤を更に除去することができる。

本発明は以下の態様を包含する。

(1)フルオロポリマーからフッ素化酸又はその塩の量を低下させる方法であって、

(i)前記フルオロポリマーの粒子を含有する組成物を提供することと、

(ii)前記フルオロポリマー粒子を、少なくとも1つの有機液体を含む処理組成物と接触させることと、

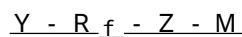
任意選択で更に(iii)前記フルオロポリマーを、単離し、洗浄し、及び乾燥処理に供することと、を含み、

前記フルオロポリマーが、テトラフルオロエテン(TFE)由来の単位を含有し、フルオロエラストマーの群及び150未満の融点を有するフルオロポリマーの群から選択される、方法。

(2)前記フルオロポリマーを含有する前記組成物が、前記フルオロポリマーを生成するための重合反応の反応生成物である、項目1に記載の方法。

(3)前記フルオロポリマーを含有する前記組成物が、凝固フルオロポリマーを含む、項目1又は2に記載の方法。

(4)前記フッ素化酸又はその塩が、一般式：



[式中、Yは、水素、Cl又はFを表し、 R_f は、4～18個の炭素原子を有する二価の直鎖状若しくは分枝状若しく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、前記炭素鎖は、カテナリー酸素原子により1回以上介在されていてもよく、Zは、酸基、例えば、 $-\text{COO}^-$ 又は $-\text{SO}_3^-$ 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、項目1～3のいずれかに記載の方法。

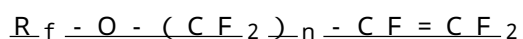
(5)前記フッ素化酸が、ペルフルオロオクタン酸又はその塩であり、その量を、1200ppb未満、好ましくは600ppb未満、より好ましくは25ppb未満(前記フルオロポリマーの重量に基づいて)まで低下させる、項目1～4のいずれかに記載の方法。

(6)前記組成物が、水性分散液であり、前記方法が、(iv)前記水性組成物のpHを、好ましくは1つ以上の鉱酸を添加することによって、低下させること、を含み、(iv)を、(ii)の前及び/又は(ii)と同時に行う、項目1～5のいずれかに記載の方法。

(7)前記組成物が、水性分散液であり、前記方法が、(v)前記フルオロポリマーを凝固させること、を更に含み、(v)を、(ii)の前又は(ii)と同時に行う、項目1～6のいずれかに記載の方法。

(8)前記抽出可能なフッ素化酸が、 $\text{C}_9 \sim \text{C}_{14}$ アルカンカルボン酸から選択される全フッ素化酸であり、これらの酸の総量を、750ppb未満、より好ましくは200ppb未満、最も好ましくは100ppb未満(前記フルオロポリマーの重量に基づいて)まで低下させる、項目1～7のいずれかに記載の方法。

(9)前記フルオロポリマーが、一般式：



[式中、nは、1(アリルエーテル)又は0(ビニルエーテル)であり、好ましくは、nは0であり、 R_f は、酸素原子により1回以上介在されていてもよい1～10個の炭素原子を含有する直鎖状又は分枝状ペルフルオロアルキル残基を表す]による不飽和全フッ素化エーテルから選択される、好ましくは、ペルフルオロ(2-プロボキシプロピルビニル)エーテル(PPE-2)、ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PME)、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-

10

20

30

40

50

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 $F_3C - (CF_2)_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF = CF_2$ (PPVE - 3) からなる群から選択される、1つ以上のモノマー由来の単位を含有する、項目1 ~ 8のいずれかに記載の方法。

(10) 前記フルオロポリマーが、硬化性フルオロエラストマーであり、イオン性末端基を本質的に含まず、前記ポリマーのフーリエ変換赤外スペクトルにおいて、 $1840\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲内の積分ピーク強度を、 $2740\text{ cm}^{-1} \sim 2220\text{ cm}^{-1}$ の範囲内の積分ピーク強度に対して計算することによって求めた吸光度比が0.1未満となる量で、イオン性末端基を含有するか、又は前記フルオロポリマーが、150 未満の融点を有するフルオロポリマーである、項目1 ~ 9のいずれかに記載の方法。

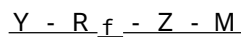
10

(11) 前記有機液体が、30 ~ 200、好ましくは40 ~ 180、より好ましくは50 ~ 150の沸点を有し、前記フルオロポリマーが150 未満の融点を有するフルオロポリマーの群から選択される場合、前記有機液体の前記沸点は、前記フルオロポリマーの前記融点未満である、項目1 ~ 10のいずれかに記載の方法。

(12) 前記有機液体が、ハロゲン原子、エーテル基、カルボキシレートエステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸エステル基、スルホン酸エステル基、硫酸エステル基、ニトリル基、ケトン基、炭素 - 炭素二重結合、炭素 - 炭素三重結合、ヒドロキシ基、ニトリル基以外の窒素含有官能基、スルホキソ基、無水物基、及びこれらの組み合わせから選択される1つ以上の官能基を任意選択で含有してもよい、炭化水素である、項目1 ~ 11のいずれかに記載の方法。

20

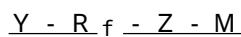
(13) 前記フルオロポリマーの粒子を含有する組成物が、前記フルオロポリマーの水性分散液をアニオン交換樹脂でのアニオン交換に供してフッ素化スルホン酸を除去することによって得られたものであり、前記アニオン交換樹脂は、一般式：



[式中、Yは、水素、Cl又はFを表し、 R_f は、4 ~ 18個の炭素原子を有する二価の直鎖状若しくは分枝状若しく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、前記炭素鎖は、カテナリー酸素原子により1回以上介在されていてもよく、Zは、カルボン酸基を表し、Mは、 H^+ を含むカチオンを表す]に対応する1つ以上のフッ素化酸が装荷されたものである、項目1 ~ 12のいずれかに記載の方法。

30

(14) 2000 ppb未満、好ましくは1000 ppb未満、より好ましくは100 ppb未満(フルオロポリマーの重量に基づいて)の量の抽出可能なフッ素化酸及びその塩を有するフルオロポリマーであって、前記フッ素化酸が、一般式：

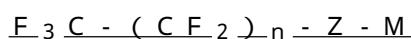


[式中、Yは、水素、Cl又はFを表し、 R_f は、4 ~ 18個の炭素原子を有する二価の直鎖状若しくは分枝状若しくは環状の全フッ素化又は部分フッ素化飽和炭素鎖を表し、前記炭素鎖は、カテナリー酸素原子により1回以上介在されていてもよく、Zは、酸基、例えば、 $-COO^-$ 又は $-SO_3^-$ 酸基を表し、Mは、 H^+ を含むカチオンを表す]に対応するものであり、

40

前記フルオロポリマーが、テトラフルオロエテン(TFE)由来の単位を含有し、フルオロエラストマー及び150 未満の融点を有する熱可塑性フルオロポリマーから選択される、フルオロポリマー。

(15) 前記フルオロポリマーが、600 ppb未満、好ましくは200 ppb未満、より好ましくは100 ppb未満(前記フルオロポリマーの重量に基づいて)の量の抽出可能なフッ素化酸及びその塩を有し、前記フッ素化酸及びその塩が、一般式：

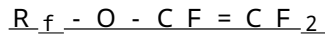


[式中、nは、7 ~ 12の整数であり、Zは、 $-COO^-$ 基を表し、Mは、アルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン、及び H^+ から選択されるカチオンを表す]に対応するものであり、前記量は、これらの酸若しくは塩の総量であるか、又は前記フッ素化酸若しく

50

はその塩の前記量は、1 2 0 0 p p b未満、好ましくは6 0 0 p p b未満、より好ましくは5 0 p p b未満、最も好ましくは2 5 p p b未満（前記フルオロポリマーの重量に基づいて）であり、前記フッ素化酸は、ペルフルオロオクタン酸であるか、又はこれらの組み合わせである、項目1 4に記載のフルオロポリマー。

（1 6）前記フルオロポリマーが、1つ以上の、ニトリル基及び/又は臭素基及び/又はヨウ素基を含有する硬化部位を含有する硬化性フルオロエラストマーであり、前記フルオロエラストマーが、一般式：



〔式中、R fは、少なくとも3個の炭素原子を含有し、酸素原子により1回以上介在されていてもよいペルフルオロアルキル残基を表す〕から選択される、1つ以上の不飽和全フッ素化エーテル由来の単位を更に含有し、前記全フッ素化エーテルは、好ましくは、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（メチルビニル）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（3 - メトキシ - n - プロピルビニル）エーテル（M V - 3 1）、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（P P V E - 1）、ペルフルオロ（n - プロピルアリル）エーテル（M A - 3）、及び $F_3C - (CF_2)_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF = CF_2$ （P P V E - 3）からなる群から選択される、項目1 4又は1 5に記載のフルオロポリマー。

（1 7）前記フルオロポリマーが、硬化性フルオロエラストマーであり、前記ポリマーのフーリエ変換赤外スペクトルにおいて、 $1 8 4 0 \text{ cm}^{-1} \sim 1 6 2 0 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内の積分ピーク強度を、 $2 7 4 0 \text{ cm}^{-1} \sim 2 2 2 0 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内の積分ピーク強度に対して計算することによって求めた吸光度比が0 . 1未満となる量で、イオン性末端基を含有する、項目1 4 ~ 1 6のいずれかに記載のフルオロポリマー。

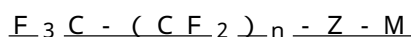
（1 8）5 p p b未満（前記フルオロポリマーの重量に基づいて）の総量の、4 ~ 8個の炭素原子を有する全フッ素化アルカンスルホン酸又その塩を有する、項目1 4 ~ 1 7のいずれかに記載のフルオロポリマー。

（1 9）前記フルオロポリマーが、5 k gの荷重及び2 6 5（M F I 2 6 5 / 5）で、約3 ~ 7 0 g / 1 0分のメルトフローインデックスを有し、好ましくは、T F E - エテン、T F E - H F P - エテン、T F E - H F P - V D F、T F E - V D F、T F E - P A V E、T F E - P A A E、T F E - P A V E - P A A Eから選択されるモノマーの組み合わせ由来の単位を含む、項目1 4又は1 8に記載のフルオロポリマー。

（2 0）項目1 4 ~ 1 9のいずれかに記載のフルオロポリマーを含む、組成物。

（2 1）1つ以上の熱可塑性フルオロポリマーを更に含む、項目2 0に記載の組成物。

（2 2）前記フッ素化酸及びその塩の量が、6 0 0 p p b未満、好ましくは2 0 0 p p b未満、より好ましくは1 0 0 p p b未満（前記フルオロポリマーの重量に基づいて）であり、前記フッ素化酸及びその塩が、一般式：



〔式中、nは、7 ~ 1 2の整数であり、Zは、 $-COO-$ 基を表し、Mは、アルカリ金属カチオン、アンモニウムイオン、及び H^+ から選択されるカチオンを表す〕に対応し、前記量は、これらの酸又は塩の総量である、項目2 1に記載の組成物。

（2 3）前記フッ素化酸及びその塩の量が、1 2 0 0 p p b未満、好ましくは6 0 0 p p b未満、より好ましくは5 0 p p b未満、最も好ましくは2 5 p p b未満（前記フルオロポリマーの重量に基づいて）であり、前記フッ素化酸が、ペルフルオロオクタン酸である、項目2 1又は2 2に記載の組成物。

（2 4）項目2 0 ~ 2 3のいずれかに記載の組成物を硬化させることによって得られる、組成物。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (31)優先権主張番号 62/712,840
- (32)優先日 平成30年7月31日(2018.7.31)
- (33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
- (74)代理人 100171701
弁理士 浅村 敬一
- (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 ヨッフム, フローリアーン デー .
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 ケーニヒスマン, ヘルベルト
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 シュローティン, ジェンズ
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 ジップリース, ティルマン ツェー .
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 ヴァイラント カール デー .
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
- 審査官 渡辺 陽子
- (56)参考文献 特開2008 - 144180 (JP, A)
特表2009 - 501809 (JP, A)
国際公開第2005 / 107917 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F、C07C