

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-514015

(P2021-514015A)

(43) 公表日 令和3年6月3日(2021.6.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 214/26 (2006.01)</b>	CO8F 214/26	4J002
<b>CO8L 27/18 (2006.01)</b>	CO8L 27/18	4J011
<b>CO8L 27/20 (2006.01)</b>	CO8L 27/20	4J100
<b>CO8K 3/04 (2006.01)</b>	CO8K 3/04	
<b>CO8F 2/22 (2006.01)</b>	CO8F 2/22	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

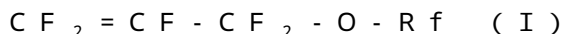
(21) 出願番号	特願2020-543505 (P2020-543505)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成31年2月15日 (2019.2.15)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	令和2年8月14日 (2020.8.14)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2019/018142		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02019/161153		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	令和1年8月22日 (2019.8.22)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	18156883.3		ム センター
(32) 優先日	平成30年2月15日 (2018.2.15)	(74) 代理人	100110803
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 赤澤 太朗
(31) 優先権主張番号	62/712, 810	(74) 代理人	100135909
(32) 優先日	平成30年7月31日 (2018.7.31)		弁理士 野村 和歌子
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100133042
			弁理士 佃 誠玄
		(74) 代理人	100171701
			弁理士 浅村 敬一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマー、フルオロポリマー組成物、及びフルオロポリマー分散液

## (57) 【要約】

約 240 ~ 325 の融点、0.5 ~ 80 グラム / 10 分のメルトフローインデックス (372 及び 5 kg の荷重での MFI) を有し、少なくとも 70 重量% のテトラフルオロエテンに由来する単位を有し、かつ一般式 (I) に対応する、少なくとも 1 つのペルフルオロアルキルアリルエーテル (PAAE) コモノマーに由来する単位を更に有し：

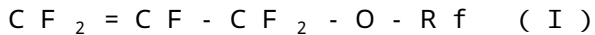


[式中、Rf は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル残基であり、残基のアルキル鎖は、酸素原子によって 1 回以上中断されていてもよい]、任意選択的に、ペルフルオロメチルビニルエーテル (PMVE)、ペルフルオロエチルビニルエーテル (PEVE) 及びこれらの組み合わせに由来する単位を更に含み、PAAE に由来する単位、及び任意選択的に、PMVE、PEVE、又はこれらの組み合わせに由来する単位の総含有量が、少なくとも 1.0 重量% である、テトラフルオロエテンコポリマー。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

テトラフルオロエテンコポリマーであって、約 240 ~ 325 の融点、0.5 ~ 80 グラム / 10 分のメルトフローインデックス (372 及び 5 kg の荷重での MFI) を有し、少なくとも 70 重量% のテトラフルオロエテンに由来する単位を有し、かつ一般式 (I) に対応する、少なくとも 1 つのペルフルオロア릴エーテル (PAAE) コモノマーに由来する単位を更に有し：



[式中、Rf は、1 ~ 10 個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル残基であり、前記残基のアルキル鎖は、酸素原子によって 1 回以上中断されていてもよい]、前記ポリマーが、任意選択的に、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) 及びこれらの組み合わせに由来する単位を更に含み、PAAE に由来する単位、及び任意選択的に、PMVE、PEVE に由来する単位の総含有量が、少なくとも 1.0 重量%、好ましくは少なくとも 1.5 重量%である、テトラフルオロエテンコポリマー。

10

## 【請求項 2】

265 ~ 325 の融点、1 ~ 80 g / 10 分のメルトフローインデックスを有し、少なくとも 90 重量% の TFE に由来する単位を更に含み、かつ少なくとも 17 MPa の引張強度及び少なくとも 230% の破断伸びを更に有する、請求項 1 に記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

20

## 【請求項 3】

265 ~ 325 の融点、1 ~ 80 g / 10 分のメルトフローインデックスを有し、少なくとも 90 重量%、好ましくは少なくとも 95 重量% の TFE に由来する単位を更に含み、かつ少なくとも 17 MPa の引張強度及び少なくとも 230% の破断伸びを更に有し、前記ポリマーが、ペルフルオロメチル (-CF<sub>3</sub>)、ペルフルオロエチル (-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)、ペルフルオロプロピル (-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>) 及びペルフルオロブチル (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) からなる群、好ましくは、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、又は -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> から選択される Rf を有する PAAE を含む、請求項 1 に記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

## 【請求項 4】

前記ポリマーが、CF<sub>2</sub> = CF - CF<sub>2</sub> - O - CF<sub>2</sub> - CF<sub>2</sub> - CF<sub>3</sub> (MA-3) から選択される PAAE を含む、請求項 1 に記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

30

## 【請求項 5】

240 ~ 280 の融点、0.8 ~ 80 g / 10 分のメルトフローインデックスを有し、かつヘキサフルオロプロペンに由来する繰り返し単位を更に含む、請求項 1 に記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

## 【請求項 6】

約 75 重量% ~ 約 99 重量%、好ましくは最大 98.5 重量% のテトラフルオロエテンに由来する単位と、0.1 ~ 6 重量% の前記少なくとも 1 つ以上の PAAE に由来する単位と、0 重量% ~ 最大 6 重量% の PMVE、PEVE 又はこれらの組み合わせに由来する単位と、0 重量% ~ 最大 8 重量% の HFP に由来する単位と、を含み、前記ポリマーの総重量が、100 重量%である、請求項 1 に記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

40

## 【請求項 7】

50 ppb 未満のペルフルオロオクタン酸又はその塩を含有する、請求項 1 に記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

## 【請求項 8】

300 ppb 未満のペルフルオロアルカン C<sub>9</sub> ~ C<sub>12</sub> 酸又はそれらの塩の全量を有する、請求項 1 に記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載のテトラフルオロエテンコポリマーを含む組成物。

## 【請求項 10】

50

前記組成物が、300ppb未満のペルフルオロアルカン $C_9 \sim C_{12}$ 酸又はそれらの塩の全量を有し(前記組成物のフルオロポリマー含有量に基づく)、又は前記組成物が、50ppb未満のペルフルオロオクタン酸若しくはその塩又はその両方を含有する、請求項9に記載の組成物。

【請求項11】

1つ以上のエラストマーを更に含む、請求項9に記載の組成物。

【請求項12】

水性分散液である、請求項9に記載の組成物。

【請求項13】

一般式：



[式中、Lは、直鎖状、分枝状又は環状の、部分フッ素化又は完全フッ素化アルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表し、 $R_f$ は、部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、又は酸素エーテル原子が1回以上介在した部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基を表し、 $X^{i+}$ は、価数*i*を有するカチオンを表し、*i*は、1、2又は3である]に対応する1つ以上のフッ素化界面活性剤を更に含む水性分散液である、請求項9に記載の組成物。

10

【請求項14】

水性分散液であり、かつ1つ以上の非フッ素化非イオン性乳化剤を更に含む、請求項9に記載の組成物。

20

【請求項15】

前記組成物が、1つ以上のフッ素化エラストマーを含み、好ましくは、前記組成物が、粒子の固体組成物である、請求項9に記載の組成物。

【請求項16】

前記組成物が、1つ以上の炭素ベースの充填剤を含む、請求項9に記載の組成物。

【請求項17】

前記組成物が、5～35重量%のフルオロポリマーと、20～90重量%の1つ以上の炭素ベースの充填剤と、0～50重量%の1つ以上の任意成分とを含み、但し、前記成分の総量が100重量%である、請求項9に記載の組成物。

【請求項18】

請求項1に記載のテトラフルオロエテンの製造方法であって、テトラフルオロエテン、1つ以上のPAAE、及び任意選択のPMVE、PEVE、又はこれらの組み合わせを、いかなるペルフルオロアルカン酸乳化剤も添加せずに、水性乳化重合により共重合させることを含む、製造方法。

30

【請求項19】

請求項1に記載のテトラフルオロエテンコポリマーを含む、成形物品。

【請求項20】

チューブ、ホース、ケーブル、ポンプ、バルブ、ウエハ、容器、蓋、電極、熱交換器、バイポーラプレート、及びこれらの構成要素からなる群から選択される、請求項19に記載の物品。

40

【請求項21】

請求項1に記載のテトラフルオロエテンコポリマーを含有するコーティング。

【請求項22】

コーティングの作成方法であって、請求項12に記載の分散液を含む組成物を準備することと、前記組成物を基材に適用することと、水を除去することと、を含む、作成方法。

【請求項23】

請求項1に記載のテトラフルオロエテンコポリマーと、1つ以上のフルオロエラストマーと、を含むブレンドの作成方法であって、(i)前記テトラフルオロエテンコポリマーを含む水性分散液を準備することと、(ii)前記1つ以上のフルオロエラストマーを含む水性分散液を準備することと、(iii)(i)の前記分散液の少なくとも一部を、(

50

i i ) の前記分散液の少なくとも一部と組み合わせることと、を含む、作成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、フルオロポリマー及びフルオロポリマー組成物、それらを製造する方法及びそれらの用途に関する。

【背景技術】

【0002】

高含量のTFE、したがって高融点及び低メルトフローインデックスを有するフッ素化ポリマーは、典型的には、水性乳化重合、すなわち乳化剤の存在下で水相中で実施されるラジカル重合によって調製される。ペルフルオロアルカン酸、特にペルフルオロオクタン酸は、業界で好ましい乳化剤として広く使用されている。これら乳化剤の生分解性が低いために、その使用を避けるか、又は低減させることが望まれている。ペルフルオロアルカン酸を全く添加せずに重合が開発されており、例えば、米国特許第7,671,112号に記載されているように、より生分解性の代替フッ素化乳化剤を使用した重合が開発されている。

10

【0003】

しかしながら、ペルフルオロアルカン酸、特に6~12個の炭素原子を有するものは、このようなペルフルオロアルカン酸がポリマーの製造に使用されていなかったとしても、テトラフルオロエテン(TFE)及びペルフルオロビニルエーテル(PAVE)、特にペルフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)及びより高級なPPVE鎖同族体のコポリマーに見出されている。これらのペルフルオロアルカン酸は、このようなペルフルオロビニルエーテルがモノマーとして使用されるとき、重合中に副生成物として形成され得ると考えられる。ペルフルオロ化プロピルビニルエーテルは、フルオロポリマーの製造におけるモノマーとして一般に使用され、化学不活性及び高いサービステムペラチャーを有する成形物品を作製するために、又は、例えばコーティング組成物を作製するために剪断安定なフルオロポリマー分散液を提供するために、フルオロポリマーの製造においてモノマーとして一般的に使用される。

20

【0004】

したがって、ペルフルオロアルカン酸、特にC<sub>8</sub>~C<sub>13</sub>アルキル鎖を有するものを形成することなく、高融点TFE系コポリマー及びTFE系コポリマー分散液を提供すること、又はこれらの化合物を非常に少量だけ形成することが必要とされている。加えて、得られるポリマーは、有利には、良好な機械的特性、具体的には、コーティング及び成形物品を作製することを可能にする機械的特性を有する。

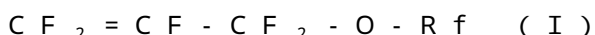
30

【発明の概要】

【0005】

約240~325の融点、0.5~80グラム/10分のメルトフローインデックス(372及び5kgの荷重でのMFI)を有し、少なくとも70重量%のテトラフルオロエテンに由来する単位を有し、かつ一般式(I)に対応する、少なくとも1つのペルフルオロアルキルエーテル(PAAE)モノマーに由来する単位を更に有し：

40



[式中、R<sub>f</sub>は、1~10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル残基であり、残基のアルキル鎖は、酸素原子によって1回以上中断されていてもよい]、ポリマーが、任意選択的に、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)及びこれらの組み合わせに由来する単位を更に含み、PAAEに由来する単位、及び任意選択的に、PMVE、PEVEに由来する単位の総含有量が、少なくとも1.0重量%、好ましくは少なくとも1.5重量%である、テトラフルオロエテンコポリマーが、提供される。

【0006】

別の態様では、テトラフルオロエテンコポリマーを含む組成物が提供される。

50

## 【0007】

更に別の態様では、テトラフルオロエテンコポリマーの製造方法であって、テトラフルオロエテン、1つ以上のPAAE、及び任意選択のPMVE、PEVE、又はこれらの組み合わせを、いかなるペルフルオロアルカン酸乳化剤も添加せずに、水性乳化重合により共重合させることを含む、製造方法が提供される。

## 【0008】

更なる態様では、テトラフルオロエテンコポリマーを含む、成形物品が提供される。

## 【0009】

更に別の態様では、テトラフルオロエテンコポリマーを含有するコーティングが提供される。

## 【0010】

更なる態様では、コーティングの作成方法が提供される。

## 【0011】

別の態様では、テトラフルオロエテンコポリマーと、1つ以上のフルオロエラストマーと、を含むブレンドの作成方法であって、(i)テトラフルオロエテンコポリマーを含む水性分散液を準備することと、(ii)1つ以上のフルオロエラストマーを含む水性分散液を準備することと、(iii)(i)の分散液の少なくとも一部を、(ii)の分散液の少なくとも一部と組み合わせることと、を含む、作成方法が提供される。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0012】

本出願において、「a」又は「an」などの用語は、「1つ以上」を包含することを意味し、用語「少なくとも1つ」と同義で用いられている。

## 【0013】

成分の量又は物理的/機械的特性を記述するパラメータの全ての数値範囲は、特に断らない限り、これらの範囲の端点と、端点間の非整数値とを含む(例えば、1~5は、1、1.5、2、2.75、3.80、4、5などを含む)。

## 【0014】

特記しない限り、全ての部分及び百分率は、重量基準であり、100重量%であるそれぞれの組成物の総重量に基づく。その組成物の全成分の量は合計で100重量%になる。重量パーセントはまた、本明細書において「%wt」又は「重量%」として示される。同様にモルで示されるパーセントは、100モル%である全モル組成に基づく。その組成物の全成分のモルパーセントは、合計で100モル%になる。

## 【0015】

説明がDIN、ASTM、ISOなどの規格を参照している場合、及び規格が発行された年が示されていない場合は、2017年に施行されたバージョンを指す。例えば、規格が失効しているという理由で2017年に施行されていたバージョンが既に存在しない場合は、2017年に最も近い日付で施行されたバージョンを指すものとする。

## 【0016】

本開示のテトラフルオロエテン系ポリマーは、テトラフルオロエテン(TFE)、及び少なくとも1つのペルフルオロ化アルキル又はアルコキシアルルエーテル(PAAE)に由来する単位を含む。このようなTFE系ポリマーは、ペルフルオロアルカン酸を本質的に含まないものを提供することができる。ポリマーは、剪断安定性水性分散液を形成することができる。ポリマーの機械的又は他の特性及びそれらの調製を改善するために、ポリマーは、ペルフルオロメチルビニルエーテル(PMVE;  $CF_2 = CF - O - CF_3$ )、ペルフルオロエチルビニルエーテル(PEVE;  $CF_2 = CF - O - C_2F_5$ )及びこれらの組み合わせに由来する追加的な繰り返し単位を含有することが好ましい。本開示によるフルオロポリマーは、残留物及び金属を残すことなく熱プレスされたときに成型型から容易に取り外すことができ、また、本開示によるフルオロポリマーと無機充填剤、例えば、黒鉛のような炭素充填剤とのブレンドは、熱プレス後に成型型から容易に取り外すことができることを見出されている。本開示によるポリマーは、フルオロエラストマーと適合

10

20

30

40

50

性があり、フルオロエラストマーとのブレンドを提供し得ることも見出されている。

【0017】

ポリマーはTFE系であり、少なくとも70重量%、又は少なくとも75重量%、好ましくは少なくとも85重量%、及びより好ましくは少なくとも94重量%の、TFEに由来する(モノマー)単位を含む(100重量%に相当するポリマーの重量に基づいて)

【0018】

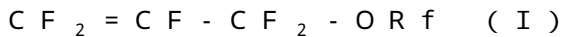
TFE系ポリマーは、以下に記載される1つ又は2つ以上のペルフルオロアルキルアリル又はアルコキシアリルエーテル(PAAE)に由来する単位と、以下に記載される1つ又は2つ以上のペルフルオロアルキルビニルエーテルに由来する単位と、を更に含有する

10

【0019】

PAAE

TFE系ポリマーは、1つ又は2つ以上のペルフルオロアルキルアリル又はアルコキシアリルエーテル(PAAE)に由来する単位を更に含む。好適なPAAEとしては、一般式：



による不飽和エーテルが挙げられる。

【0020】

式(I)中、Rfは直鎖状又は分枝状、環状又は非環状ペルフルオロアルキル若しくはアルコキシ残基を表す。Rfは、最大10個の炭素原子、すなわち1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10個の炭素原子を含んでいてもよい。好ましくは、Rfは最大8個、より好ましくは最大6個の炭素原子、最も好ましくは3又は4個の炭素原子を含む。アルキル残基は、1つ又は2つ以上のカテナリ酸素原子を含有してもよく、この場合、アリルエーテルは、アルコキシアリルエーテルとも称される。

20

【0021】

1つ又は2つ以上のカテナリ酸素原子を有するRfの例としては、以下の単位：

- (CF<sub>2</sub>O) -、 - (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O) -、 (-O-CF<sub>2</sub>) -、 - (O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>) -、 - CF(CF<sub>3</sub>) -、 - CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) -、 - O-CF(CF<sub>3</sub>) -、 - O-CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) -、 - CF(CF<sub>3</sub>) - O -、 - CF(CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) - O - のうちの1つ以上及びそれらの組み合わせを含有する残基が挙げられるが、これらに限定されない。Rfの更なる例としては、以下の単位：

30

- (CF<sub>2</sub>)<sub>r1</sub> - O - C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、  
 - (CF<sub>2</sub>)<sub>r2</sub> - O - C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、  
 - (CF<sub>2</sub>)<sub>r3</sub> - O - CF<sub>3</sub>、  
 - (CF<sub>2</sub>-O)<sub>s1</sub> - C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、  
 - (CF<sub>2</sub>-O)<sub>s2</sub> - C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、  
 - (CF<sub>2</sub>-O)<sub>s3</sub> - CF<sub>3</sub>、  
 - (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O)<sub>t1</sub> - C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、  
 - (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O)<sub>t2</sub> - C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、  
 - (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O)<sub>t3</sub> - CF<sub>3</sub>、

40

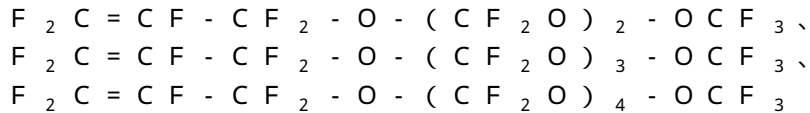
[式中、r<sub>1</sub>及びs<sub>1</sub>は、1、2、3、4、又は5を表し、r<sub>2</sub>及びs<sub>2</sub>は、1、2、3、4、5又は6を表し、r<sub>3</sub>及びs<sub>3</sub>は、1、2、3、4、5、6又は7を表し、t<sub>1</sub>は1又は2を表し、t<sub>2</sub>及びt<sub>3</sub>は1、2又は3を表す。]が挙げられるが、これらに限定されない。

【0022】

PAAEモノマーの具体例としては、

F<sub>2</sub>C = CF - CF<sub>2</sub> - O - (CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - (OCF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - F、  
 F<sub>2</sub>C = CF - CF<sub>2</sub> - O - CF<sub>2</sub> - (OCF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> - CF<sub>3</sub>、  
 F<sub>2</sub>C = CF - CF<sub>2</sub> - O - CF<sub>2</sub> - (OCF<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - CF<sub>3</sub>、

50



が更に挙げられる。

#### 【0023】

特定の実施形態では、Rfは、ペルフルオロアルキル、好ましくはペルフルオロメチル(-CF<sub>3</sub>)、ペルフルオロエチル(-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)、ペルフルオロプロピル(-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)、及びペルフルオロブチル(-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)から選択されるペルフルオロアルキルである。好ましくは、Rfは、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>又は-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>から選択され、好ましくは直鎖である。最も好ましいPAAEは、CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>(MA-3)であり、すなわち、Rfは、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>である。

10

#### 【0024】

上記のようなPAAEは、例えば、Anles Ltd.(St.Peterburg、Russia)から市販されているか、又は米国特許第4,349,650号(Kresspan)に記載の方法に従って、若しくは当業者に知られているその改質によって調製することができる。

#### 【0025】

単一のPAAEモノマーを使用する代わりに、異なるPAAEモノマーの組み合わせもまた使用され得る。

20

#### 【0026】

ペルフルオロアルキルビニルエーテル

好ましくは、TFE系ポリマーは、ペルフルオロメチルビニルエーテル(PMVE; CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>3</sub>)及びペルフルオロエチルビニルエーテル(PEVE; CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>)並びにこれらの組み合わせから選択される1つ又は2つ以上のペルフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)に由来する単位を更に含む。

#### 【0027】

共重合可能な任意選択のコモノマー

本開示のコポリマーは、場合により、更なる共重合性モノマーに由来する単位を含有してもよく、これらは本明細書では「共重合性である任意選択のコモノマー」と称される。そのようなモノマーは、フッ素化でも非フッ素化でもよいが、好ましくは、フッ素化、塩素化、又は塩素化及びフッ素化である。これらの共重合性である任意選択のコモノマーは、アルファ-オレフィン官能性、すなわちCX<sub>1</sub>X<sub>2</sub>=CX<sub>3</sub>-基[式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>及びX<sub>3</sub>は、互いに独立してF、Cl又はHであり、但し、少なくとも1つがH又はFである。]を含む。好ましくは、全てのX<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>及びX<sub>3</sub>は、Fである。任意選択のコモノマーとしては、ヘキサフルオロプロペン(HFP)などの他のペルフルオロ化アルファ-オレフィン、又はビニリデンフルオリド、ビニルフルオリドなどの部分的にフッ素化されたアルファ-オレフィン、又はクロロトリフルオロエテンなどのF及びCl含有オレフィン、又はエタン若しくはプロペンなどの非フッ素化アルファ-オレフィンが挙げられる。また、PMVE及びPEVE以外のビニルエーテルを使用してもよいが、このような他のビニルエーテルは、重合反応中にペルフルオロアルカン酸の形成を引き起こし得る。このようなビニルエーテルは、好ましくは少量でのみ使用されてもよく、又は短い重合時間のみで使用されてもよく、好ましくは、回避され、すなわち、本開示によるポリマーは、PEVE及びPMVE以外のペルフルオロビニルエーテルに由来する単位を含まない。

30

40

#### 【0028】

任意選択のコモノマーはまた、「官能性モノマー」を含む。官能性モノマーは、追加の官能基を含有する。このような官能基としては、例えば、分岐部位(「分岐変性剤」)を導入するための、第2又は第3のアルファ-オレフィン基若しくは更に追加の不飽和が挙げられる。他の官能基としては、極性末端基(「極性変性剤」)が挙げられる。極性変性剤には、極性基、例えば追加の官能基としての酸基又は保護された酸基を有するオレ

50

フィンが挙げられる。剪断安定性を改善するために、極性変性剤が官能性モノマーとして使用されてもよい。極性変性剤は、末端基を導入することができ、末端基は、分散液を安定化させるのに役立つか、又は適切な乳化剤と組み合わせてもよい。極性変性剤は、アルファ-オレフィン官能基及び少なくとも1つの官能基、好ましくは-COOX又は-SO<sub>2</sub>X基(式中、Xは、水素プロトン又は金属若しくはアンモニウムカチオンであってもよい)などの酸基を有するモノマーを含む。極性変性剤の例としては、以下の式で独立して表されるオレフィンモノマーが挙げられるが、これらに限定されない。

$CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - (O)_d - (C_eF_{2e}) - SO_2X$ 、及び  $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - (O)_d - (C_eF_{2e}) - COOX$  (式中、aは、0又は1であり、各bは、独立して、1~4であり、cは、0~4であり、dは、0又は1であり、eは、1~6であり、Xは、上記で定義した通りである)。いくつかの実施形態では、bは、1~3、1~2又は1である。いくつかの実施形態では、cは、0、1若しくは2、1若しくは2、又は0若しくは1である。いくつかの実施形態では、eは、1~4、1~3又は1~2である。いくつかの実施形態では、cは0であり、dは1であり、eは1~4である。いくつかの実施形態では、aは、0であり、 $OC_bF_{2b}$ は、 $OCF_2CF(CF_3)$ であり、cは、1又は2であり、dは、1であり、eは1~4である。いくつかの実施形態では、aは1であり、bは1であり、cは0~4であり、dは1であり、eは1~4である。 $C_eF_{2e}$ は、直鎖であっても、分枝鎖であってもよい。いくつかの実施形態では、 $C_eF_{2e}$ は、 $(CF_2)_e$ と表記する場合があります。これは直鎖ペルフルオロアルキレン基を指す。cが2である場合、2つの $C_bF_{2b}$ 基におけるbは、独立して選択され得る。しかしながら、 $C_bF_{2b}$ 基内では、bは独立して選択されないことを当業者は理解するであろう。下記式

$CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - (O)_d - (C_eF_{2e}) - SO_2X$ によって表される好適なオレフィンモノマーの例としては、 $CF_2 = CF - CF_2 - SO_2X$ 、 $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF_2 - SO_2X$ 、 $CF_2 = CF - CF_2 - O - CF_2 - CF_2 - SO_2X$ 、 $CF_2 = CF - O - (CF_2)_4 - SO_2X$ 、 $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF_2 - SO_2X$ 及び $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2 - CF_2 - SO_2X$ が挙げられる。 $CF_2 = CF(CF_2)_a - (OC_bF_{2b})_c - (O)_d - (C_eF_{2e}) - CO_2X$ には、 $CF_2 = CF - CF_2 - CO_2X$ 、 $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF_2 - CO_2X$ 、 $CF_2 = CF - CF_2 - O - CF_2 - CO_2X$ 、 $CF_2 = CF - O - (CF_2)_4 - CO_2X$ 、 $CF_2 = CF - CF_2 - O - CF_2 - O - (CF_2)_4 - CO_2X$ 及び $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2 - CF_2 - CO_2X$ が挙げられる。特定のこれらオレフィンモノマーは、市販されている。他のものは、公知の方法によって調製することができる。例えば、米国特許第3,282,875号(Connolly)、同第3,718,627号(Grot)、同第4,267,364号(Grot)及び同第4,273,729号(Krespan)を参照。炭素原子10<sup>6</sup>個あたり0~200個の範囲の-SO<sub>2</sub>X基を得るためには、 $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF(CF_3) - O - CF_2 - CF_2 - SO_2X$ の量は、例えば、上記のコポリマーに組み込まれるモノマーの総重量に基づいて、典型的には0.18重量%(wt.%)未満である。このような官能性モノマーは、欧州特許第1,533,325(B1)号に記載される重合と類似して、好ましくは、重合の最終段階で、好ましくは最後の10%の反応時間中、より好ましくは最後の5%の反応時間中に重合に添加される。

#### 【0029】

##### ポリマー特性

本開示によるポリマーは、ペルフルオロアルカン酸、特にC<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>の酸、すなわち下記式(II)による酸、及びそれらの塩を本質的に含まない。「本質的に含まない」とは、それぞれの成分の合計及び合わせた量が、500ppb未満、好ましくは200ppb未満、より好ましくは100ppb未満であることを指す。したがって、本開示によるポリマーは、500ppb未満、好ましくは200ppb未満、より好ましくは100p

10

20

30

40

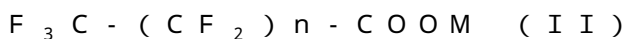
50

p p b未満のC<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>酸を含有する。ポリマーはまた、2 ~ 16個の炭素原子を有するペルフルオロアルカン酸を本質的に含まないと考えられる。一実施形態では、ポリマーは、100 p p b未満、好ましくは50 p p b未満（ポリマーの重量に基づいて）、例えば2 ~ 20 p p b（ポリマーの重量に基づいて）のC<sub>9</sub> ~ C<sub>14</sub>ペルフルオロアルカン酸の総量を含有する。一実施形態では、ポリマーは、50 p p b未満、好ましくは45 p p b未満、例えば、5 ~ 40 p p b（ポリマーに基づく）のペルフルオロオクタン酸（C<sub>8</sub>-酸）又はその塩を含有する。ポリマーのフッ素化酸含量は、ポリマーサンプルをメタノールで抽出することによって決定され、したがって、本明細書では「抽出可能酸含有量」とも称される。典型的には、1gの凍結乾燥したポリマーサンプルを、3mlのメタノールで、50の温度にて250rpmの攪拌速度で16時間処理する。上清を質量分析によって酸含量について分析する。 10

#### 【0030】

本開示によるポリマーの利点は、このようなフルオロポリマーを含有する組成物、例えば水性分散液が調製され得ることであり、この組成物はまた、いかなるペルフルオロアルカン酸も本質的に含まず、特に6 ~ 12個の炭素原子を有するこのような酸を本質的に含まないことである。ペルフルオロアルカン酸と称される場合、用語は、遊離酸及びこれらの塩を含むことを意味する。この文脈において「本質的に含まない」とは、ペルフルオロ化C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>酸の総量及び合わせた量が、500 p p b未満、好ましくは200 p p b未満及びより好ましくは100 p p b未満であることを指す（この量は、分散液のポリマー含有量（固形分）に基づく）。ポリマー分散液はまた、2 ~ 16個の炭素原子を有するペルフルオロアルカン酸を本質的に含まないと考えられる。ポリマー分散液は、100 p p b未満、好ましくは50 p p b未満（ポリマーの重量に基づいて）、例えば2 ~ 20 p p b（ポリマー（固形分）の重量に基づいて）のC<sub>9</sub> ~ C<sub>14</sub>ペルフルオロアルカン酸の総量を含有することができる。分散液はまた、50 p p b未満、好ましくは45 p p b未満、例えば、5 ~ 40 p p b（ポリマー（固形分）に基づく）のペルフルオロオクタン酸又はその塩を含有する。これらの量の酸/塩は、例えば、約10 ~ 40重量%のフルオロポリマー含有量（固形分）を有する分散液、並びに例えば、50 ~ 70重量%のポリマー含有量を有する分散液などの未加工の分散液に適用される。 20

ペルフルオロアルカン酸は、一般式：



[式中、nは整数である。]で表すことができる。例えば、nが4である場合、得られる酸はC<sub>6</sub>酸である。典型的には、nは、1 ~ 14の整数であり、好ましくは4 ~ 10（端点を含む）の整数である。Mは、遊離酸の場合、Hであり、あるいは酸が塩として存在している場合、カチオン、例えば、金属カチオン又はアンモニウムカチオンである。ペルフルオロオクタン酸の場合、nは6であり、炭素原子の合計は8となる（「C<sub>8</sub>-酸」）。 30

#### 【0031】

少量の酸を有するにもかかわらず、本開示によるポリマーは依然として良好な機械的特性を有し、成形物品を作製するために使用することができ、又は基材のコーティング若しくは含浸に使用することができる。成形物品を作製するために、ポリマーは、以下に記載するように、それらの分散液から分離される。コーティングを作製するために、ポリマーは、典型的には、以下に非常に詳細に記載されるように、分散液中のポリマー含有量を増加させるように濃縮化される。 40

#### 【0032】

本開示のTFE系コポリマーは、典型的には、約240 ~ 約325の融点を有する。一実施形態では、コポリマーは高融点である。これらは、265 ~ 325の融点、好ましくは、少なくとも286の融点、例えば、286から最高で316の範囲内の融点を有してもよい。

#### 【0033】

本開示のTFE系コポリマーは溶融加工可能である。これらは、典型的には、約0.5 50

～ 80 グラム / 10 分、好ましくは約 1.0 グラム / 10 分～ 50 グラム / 10 分、より好ましくは 1.1 g / 10 分～ 35 g / 10 分の温度 372 及び 5 kg 荷重でのメルトフローインデックス (MFI) を有する。

【0034】

TFE 系コポリマーは、好ましくは、少なくとも 17 MPa、例えば 21～60 MPa の引張強度を有する。TFE 系コポリマーは、好ましくは、少なくとも 230% (長さ / 長さ)、いくつかの実施形態では 250～400% の破断伸びを有する。TFE 系コポリマーは、少なくとも 520 の、いくつかの実施形態では、520～600 MPa の (ASTM D790; 射出成形棒、127 mm × 12.7 mm × 3.2 mm、23 ) 曲げ弾性率を有し得る。ポリマーは、典型的には、2.11～2.17 g / cm<sup>3</sup> の比重 (DIN EN ISO 12086) を有し得る。ポリマーは、典型的には、40～80、好ましくは 50～70 の硬度 (ショア D; DIN EN ISO 868) を有し得る。

10

【0035】

上記の特性を有する TFE 系コポリマーは、本明細書に記載のコモノマーを適切な量で使用して調製することができる。好ましくは、コポリマーは、ペルフルオロ化されており、このことは、これらが、部分的又は非フッ素化コモノマーに由来するいかなる単位も含まないか、又は本質的に含まないことを意味する。本開示によるテトラフルオロエテン系コポリマーは、典型的には、ポリマーの重量に基づいて約 0.5～約 6 重量%、好ましくは約 1.5～4.0 重量%の量で、1つ以上の PAAE コモノマーに由来する単位を含有する。PAAE に由来する単位の、任意選択の PMVE、PEVE 又はこれらの組み合わせに由来する単位に対する重量比は、1:10～10:1、好ましくは 1:5～5:1 であってもよい。典型的には、TFE 系コポリマーは、75～99 重量%のテトラフルオロエテンに由来する単位と、0.1～6 重量%の上記のような少なくとも1つの PAAE に由来する単位と、任意選択的に、0.1～6 重量%の、好ましくは最大 6 重量%の、PMVE、PEVE 又は組み合わせに由来する単位と、を有する。好ましくは、TFE 系コポリマーは、0～最大 4.4 重量%の PMVE、PEVE、又はこれらの組み合わせに由来する単位を更に含み、PMVE が好ましい。本開示による TFE コポリマーは、0～最大 8 重量%の上記の1つ以上の共重合性コモノマー、好ましくは HFP 及び / 又は 1つ以上の官能性コモノマー (極性末端基を生成するための極性変性剤) に由来する単位を有してもよい。好ましくは、PAAE コモノマー及び PMVE 並びに / 又は PEVE の総量は、存在する場合、少なくとも 1.1 重量%、好ましくは少なくとも 1.5 重量%である。ポリマーの単位の総量、すなわちポリマーの総重量は、100.0 重量%である。好ましくは、PAAE コモノマーは、MA-3 を含む。

20

30

【0036】

好ましくは、TFE 系コポリマーは、90～98 重量%の TFE に由来する単位と、1.5～10%の1つ以上の PAAE に由来する及び PMVE に由来する単位と、0～5%の1つ以上の任意選択のペルフルオロ化コモノマーに由来する単位と、を含有し、単位の総量は、100 重量%に相当する。

【0037】

一実施形態では、本開示の TFE 系コポリマーは、94～99 重量%のテトラフルオロエテンに由来する単位と、1～5 重量%の少なくとも1つの PAAE に由来する単位と、0.5%～最大 5 重量%、好ましくは 4.4 重量%の PMVE に由来する単位と、0～5 重量%、好ましくは 0～1.5 重量%の1つ以上の共重合性の任意選択のコモノマーと、を含み、単位の総量は、100 重量%である。

40

【0038】

一実施形態では、本開示の TFE 系コポリマーは、94～99 重量%のテトラフルオロエテンに由来する単位と、1～5 重量%の少なくとも1つの PAAE に由来する単位と、0.5%～最大 5 重量%、好ましくは 4.4 重量%の PMVE、PEVE 及びこれらの組み合わせに由来する単位と、0～5 重量%、好ましくは 0～1.5 重量%の1つ以上の共重合性の任意選択のコモノマーと、を含み、単位の総量は、100 重量%である。

50

## 【0039】

## ポリマーの調製方法

本明細書に記載のテトラフルオロエテンコポリマーは、水相中での乳化重合又は懸濁重合によって調製することができる。乳化重合の場合、乳化剤が使用される。懸濁重合の場合、乳化剤は使用されない。乳化重合は、ポリマー小粒子の安定な分散液が得られるので好ましい。TFEは、上記の開始剤及びモノマーの存在下で共重合される。モノマーは、本明細書に記載の特性を有するコポリマーを製造するために有効量で使用される。有効量としては、上記及び以下に記載され、本明細書に例示される量が挙げられる。

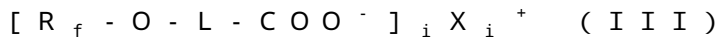
## 【0040】

典型的には、水性乳化重合ではフッ素化乳化剤が使用されるが、重合はペルフルオロアルカン酸、すなわち上記式(I I)の化合物を全く添加することなく行われ、特に重合はペルフルオロオクタン酸を添加せずに行われる。

10

## 【0041】

代替のフッ素化乳化剤又は非フッ素化乳化剤を代わりに使用してもよい。使用時には、フッ素化された代替の乳化剤は、典型的に、達成されるべき固形分(ポリマー含有量)に基づいて0.01重量%~1重量%の量で使用される。好適な代替のフッ素化乳化剤としては、以下の一般式、



[式中、Lは、直鎖状又は分枝状又は環状の、部分フッ素化又は完全フッ素化アルキレン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が1回以上介在し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。]に対応する乳化剤が挙げられる。乳化剤が部分フッ素化脂肪族基を含有する場合、それは部分フッ素化乳化剤と称される。好ましくは、乳化剤の分子量は1,500g/モル未満である。具体的な例は、例えば、米国特許第7,671,112号に記載されている。例示的な乳化剤としては、 $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $CHF_2(CF_2)_5COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_6COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CH_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CF_2CF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2CH_2(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF(CF_3)CF_2)OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF_2CF_2)_4OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2COOH$ 、及びこれらの塩が挙げられる。

20

30

## 【0042】

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、又は更には500グラム/モル未満である。

## 【0043】

水性エマルジョンの安定性を更に改善するために、重合中又は重合後に1つ以上の乳化剤を添加することが好ましい場合がある。

40

## 【0044】

乳化剤は、米国特許出願公開第2008/0015304号(Hintzerら)、国際公開第2008/073251号(Hintzerら)、及び欧州特許第1245596号(Kaulbachら)に記載されているようなフッ素化液体を有するマイクロエマルジョンとして添加されてもよい。

## 【0045】

代替の乳化剤を使用する代わりに、非フッ素化乳化剤の使用も考えられる。低融点又は高MFIのポリマーが製造される場合、それらは有用であり得る。フルオロポリマーの非フッ素化乳化剤を用いた重合の例は、例えば、米国特許公開第2007/0149733号に記載されている。

50

## 【0046】

水性乳化重合は、フリーラジカル開始剤又はレドックス型開始剤を用いて開始することができる。TFEの水性乳化重合を開始するための、公知の開始剤又は好適な開始剤のいずれかを使用することができる。好適な開始剤としては、有機開始剤及び無機開始剤が挙げられる。例示的な無機開始剤としては、過硫酸、過マンガン酸又はマンガン酸の、アンモニウム - 、アルカリ - 塩又はアルカリ土類塩が挙げられ、過マンガン酸カリウムが好ましい。過硫酸塩開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム (APS) を単独で使用してもよく、又は還元剤と組み合わせて使用してもよい。還元剤は、典型的には、過硫酸塩開始剤の半減期を短縮する。更に、例えば銅、鉄、又は銀塩などの金属塩触媒を添加することができる。

10

## 【0047】

重合開始剤の量は適宜選択できるが、通常、重合に用いられる水の質量に基づいて、2 ~ 600 ppmである。テトラフルオロエテンコポリマーのMFIを調整するための量の、重合開始剤を使用することができる。少量の開始剤を使用する場合、低いMFIが得られる場合がある。MFIは、連鎖移動剤を使用することによって、調整することも、追加的に調整することもできる。典型的な連鎖移動剤には、エタン、プロパン、ブタン、エタノール若しくはメタノールなどのアルコール、又はジメチルエーテル、第三級ブチルエーテル、メチル第三級ブチルエーテルなどの、但しこれらに限定されないエーテルが挙げられる。ペルフルオロモノマーの量及び種類もまた、得られるポリマーの融点に影響を及ぼし得る。

20

## 【0048】

水性乳化重合系は、いくつかの開始剤が特定のpH範囲内で最も効果的ということから緩衝剤、及び錯形成剤などの補助剤を更に含んでもよい。ポリマーラテックスのより高いコロイド安定性を確保するために、補助剤の量をできるだけ少なく保つことが好ましい。

## 【0049】

重合は、TFEとモノマーとを同時に重合することによって実施することが好ましい。典型的には、反応容器に成分を仕込んで、開始剤を活性化することにより反応を開始する。一実施形態では、TFE及びモノマーは、その後、反応が開始した後に反応容器に連続的に供給される。これらは、一定のTFE : モノマー比で又は変動するTFE : モノマー比で連続的に又は不連続的に供給することができる。

30

## 【0050】

別の実施形態では、シード重合を使用して、テトラフルオロエテンコポリマーを製造することができる。シード粒子の組成がシード粒子上に形成されるポリマーと異なる場合、コアシェルポリマーが形成される。すなわち、重合は、フルオロポリマーの小粒子、典型的には、TFEと単独重合されているか、又はTFEを1つ以上のペルフルオロモノマーと上述のように共重合することによって製造された小さなPTFE粒子の存在下で開始される。これらのシード粒子は、典型的には、50 ~ 100 nm又は50 ~ 150 nm (ナノメートル) の平均直径を有する。このようなシード粒子は、例えば、別々の水性乳化重合において製造することができる。これらは、水性乳化重合における水の重量に基づいて20 ~ 50重量%の量で使用されてもよい。したがって、このようにして製造された粒子は、TFEのホモポリマーのコア又はTFEのコポリマーのコアと、TFEのホモポリマー又はTFEのコポリマーのいずれかを含む外側シェルと、を含み得る。ポリマー組成が状況に応じて変化する場合、ポリマーはまた1つ以上の中間シェルを有してもよい。シード粒子を使用することで、得られる粒径及びコア又はシェル中のTFEの量を変える能力に対するより良い制御を可能にし得る。シード粒子を用いたこのようなTFEの重合は、例えば、米国特許第4,391,940号 (Kuhlsら) 又は国際公開第03/059992 (A1) 号に記載されている。

40

## 【0051】

水性乳化重合は、シード粒子の有無にかかわらず、少なくとも65、好ましくは少なくとも70の温度で行われることが好ましい。温度をより低くすると、必要なモノマ

50

含有量に達するのに十分な量の P A A E をポリマーに導入することができない場合がある。上限温度としては、典型的には、80、90、100、110、120、又は更には150の温度を挙げることができる。

【0052】

重合は、少なくとも0.3、1.0、1.5、1.75、2.0、又は更には2.5 MPa (メガパスカル)；最大で2.25、2.5、3.0、3.5、3.75、4.0、又は更には4.5 MPaの圧力で行われることが好ましい。

【0053】

水性乳化重合は、通常、水性エマルジョン中のポリマー粒子の濃度が、少なくとも15、20、25、又は更には30重量% (「固形分」とも称される) になるまで行われる。フルオロポリマー分散液の剪断安定性を更に増加させるために、例えば、欧州特許第1,533,325 (B1)号に記載されているように、少量のコモノマー、例えばHFP又は他のペルフルオロ化コモノマーを重合の最終段階に向かって添加してもよい。HFP又は他のアルファオレフィン性ペルフルオロ化コモノマーのような非官能コモノマーの代わりに、上記のような官能性コモノマー (極性変性剤) を、欧州特許第1,533,325 (B1)号に記載の方法による重合類似体の最終段階に向かって、典型的には、重合反応の最後の10%の間、好ましくは最後の5%の間に添加されてもよい。

10

【0054】

得られた分散液において、ポリマー粒子 (すなわち一次粒子) の平均粒径は少なくとも50、100、又は更には150 nm；最大で250、275、300、又は更には350 nmである。これらの未加工分散液は、例えば基材をコーティング又は含浸するために使用され得るフルオロポリマー分散液を提供するために、濃縮化に供されてもよい。

20

【0055】

フルオロポリマー分散液

本開示の一実施形態では、本明細書に記載のフルオロポリマーは、水性分散液の形態で提供される。一実施形態では、分散液は、未加工分散液、例えば、反応混合物である。このような分散液は、典型的には、約10~35重量%のフルオロポリマー含有量 (固形分) を有する。このような分散液は、典型的には、非フッ素化アニオン性、カチオン性、及び特に非イオン性界面活性剤、特に下記の非イオン性界面活性剤を含まない。

【0056】

本開示の別の実施形態では、本明細書に記載のフルオロポリマーは、濃縮化分散液として提供される。例えば、水性フルオロポリマー分散液は、(分散液の総重量に基づいて) 少なくとも45重量%、例えば50~70重量%、又は46~66重量%のコポリマー含有量を有してもよい。

30

【0057】

このような分散液は、例えば米国特許第4,369,266号に記載されているような限外濾過の使用により、又は (例えば米国特許第3,037,953号に記載されている) 熱デカンテーションにより、若しくは電気デカンテーションにより濃縮することで未加工分散液から得ることができる。

【0058】

未加工分散液及び濃縮分散液中のペルフルオロ酸の量は、既に非常に低いため、分散液を除去する処理に分散液を供する必要はないが、そのような処理は有害ではない。しかしながら、重合反応終了後に、分散液をアニオン交換により処理して、所望の場合に、上記のように代替のフッ素化乳化剤を除去することができる。アニオン交換及びノニオン性乳化剤の添加により分散液から乳化剤を除去する方法が、例えば欧州特許第1155055 (B1)号に開示されており、高分子電解質の添加による方法が、国際公開第2007/142888号に開示されており、又は、ノニオン性安定剤 (ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル等) の添加による方法が、開示されている。典型的には、代替のフッ素化乳化剤の量を低減する処理を受けた分散液は、例えば分散液の総重量に基づいて約1~約500 ppm (又は2~200 ppm) の量など、その低減した量を含む。代替のフッ

40

50

素化乳化剤の量の低減は、個々の分散液又は組み合わせた分散液、例えば、二峰性分散液若しくは多峰性分散液又は分散液の他のブレンド、例えばフルオロエラストマー分散液に対して行うことができる。

【0059】

塩又はイオン性乳化剤は、分散液の特性を調節するために、特に分散液がコーティング用途に使用されるとき、例えば、分散液の粘度、貯蔵寿命、又は湿潤性を調節するために、分散液に添加されてもよい。例えば、伝導性のレベルは、国際公開第03/020836号に開示されているように、アニオン性非フッ素化界面活性剤を分散液に添加することによって調整することができる。例えば国際公開第2006/069101号に記載されているように、分散液にカチオン性乳化剤を添加することも可能である。使用され得る典型的なアニオン性非フッ素化界面活性剤としては、酸性基、特にスルホン酸基又はカルボン酸基を有する界面活性剤が挙げられる。例えば、分散液は、5～20 MPas、好ましくは7～18 MPas (DIN ISO 3219)の粘度(20 )を有し得る。

10

【0060】

非フッ素化非イオン性界面活性剤はまた、典型的には分散液の剪断安定性を増加させるために、分散液中に存在してもよい。これらは、単にその目的のために添加されてもよく、又はこれらは、例えば、ワークアップ進行中に、例えば、イオン交換プロセス又は濃縮化プロセス中に添加されたため、存在してもよい。本明細書で提供される水性分散液は、少なくとも2分、好ましくは少なくとも5分の剪断安定性を有し得る。

20

【0061】

非イオン性界面活性剤の例は、アルキルアリアルポリエトキシアルコール(好ましくはないが)、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル界面活性剤、及びアルコキシル化アセチレンジオール、好ましくはエトキシル化アセチレンジオール、並びにそのような界面活性剤の混合物の群から選択することができる。

【0062】

特定の実施形態では、非イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤の混合物は、次の一般式：



[式中、 $R_1$ は、直鎖状又は分枝状の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、1個以上のカテナリ-酸素原子を含有し得、少なくとも8個の炭素原子、好ましくは8～18個の炭素原子を有する。]に対応する。好ましい実施形態では、残基 $R_1$ は、残基( $R'$ )( $R''$ ) $HC -$  [式中、 $R'$ 及び $R''$ は、同一であるか又は異なる、直鎖状、分枝状又は環状アルキル基である。]に対応する。 $R_3$ は、水素又は $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表す。 $X$ は、1個以上のプロポキシ単位もまた含有し得る、複数のエトキシ単位を表す。例えば、 $X$ は $- [CH_2CH_2O]_n - [R_2O]_m - R_3$ を表し得る。 $R_2$ は3個の炭素原子を有するアルキレンを表し、 $n$ は、0～40の値を有し、 $m$ は、0～40の値を有し、 $n + m$ の合計は、少なくとも2であり、 $[CH_2CH_2O]$ 及び $[R_2O]$ 単位の分布は、互換可能であり、かつランダムであってもよい。上記一般式が、混合物を表す場合、 $n$ 及び $m$ は、対応する基の平均量を表す。また、上記式が混合物を表す場合、脂肪族基 $R_1$ 中の炭素原子の表示量は、界面活性剤混合物中の炭化水素基の平均長を表す平均数であり得る。市販の非イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤の混合物としては、Clarifiant GmbHから商品名GENAPOL、例えばGENAPOL X-080及びGENAPOL PF 40等で入手可能なものが挙げられる。市販されている更なる好適な非イオン性界面活性剤としては、Dow Chemical Companyの商品名Tergitol TMN 6、Tergitol TMN 100X、及びTergitol TMN 10のものが挙げられる。エトキシル化アミン及びアミノキサイドも乳化剤として使用することができる。

30

40

【0063】

非イオン性界面活性剤の他の例としては、例えば国際公開第2011/014715(A2)号(Zippiesら)に記載されているような、グリコシド界面活性剤などの糖

50

界面活性剤が挙げられる。

【0064】

非イオン性界面活性剤の別のクラスとしては、ポリソルベートが挙げられる。ポリソルベートとしては、エトキシ化、プロポキシ化、又はアルコキシ化ソルビタンが挙げられ、直鎖状、環状、又は分枝状アルキル残基、例えば限定されるものではないが脂肪族アルコール又は脂肪酸残基などを更に含み得る。有用なポリソルベートとしては、商品名 Polysorbate 20、Polysorbate 40、Polysorbate 60、及び Polysorbate 80 で入手可能なものが挙げられる。Polysorbate 20 は、ソルビトール及びソルビトール無水物 1 モル当たりおよそ 20 モルのエチレンオキサイドを有する、ソルビトール及びその無水物のラウリン酸エステルである。Polysorbate 40 は、ソルビトール及びソルビトール無水物 1 モル当たりおよそ 20 モルのエチレンオキサイドを有する、ソルビトール及びその無水物のパルミチン酸エステルである。Polysorbate 60 は、ソルビトール及びソルビトール無水物 1 モル当たりおよそ 20 モルのエチレンオキサイドを有する、ソルビトール及びその無水物の、ステアリン酸エステルとパルミチン酸エステルとの混合物である。

10

【0065】

典型的には、分散液は、分散液の重量に基づいて、約 1 ~ 12 重量% の 1 つ以上の非イオン性界面活性剤を含有し得る。

【0066】

ポリアニオン性化合物（例えば、ポリアニオン性ポリアクリレート）などの高分子電解質もまた、上記の界面活性剤に加えて又はその代わりに分散液に添加することができる。

20

【0067】

分散液は、分散液を基材上にコーティング又は含浸するときに、有益であり得る成分、例えば接着促進剤、摩擦低減剤、顔料などを更に含み得る。任意選択の構成成分としては、例えば、様々な用途に必要とされる又は望まれることがあるような、緩衝剤及び酸化剤が挙げられる。

【0068】

本開示によるコポリマーを含む分散液は、金属、又は非金属、例えば、ポリマー基材であって、フルオロポリマー基材を含むものなどの様々な基材をコーティングするためのコーティング組成物を製造するために使用することができる。それらはまた、例えばガラス繊維ベースの布地などの布地をコーティングするために使用されてもよい。そのような布地は建築用布地として使用することができる。概ね、フルオロポリマー分散液は、最終コーティング組成物を製造するために典型的に使用される更なる構成成分とブレンドすることができる。そのような更なる構成成分は、トルエン、キシレンなどの有機溶媒中に溶解又は分散させることができる。最終コーティング組成物に使用される典型的な構成成分としては、ポリアミドイミド、ポリイミド又はポリアリーレンサルファイドなどのポリマー、又は炭化ケイ素などの無機炭化物、及び金属酸化物が挙げられる。これらは、典型的には、耐熱接着促進剤又はプライマーとして使用される。最終コーティング組成物を得るために、顔料及び雲母粒子などのなおも更なる成分を同様に添加することができる。フルオロポリマー分散液は、典型的には、最終組成物の約 10 ~ 80 重量% を占める。金属コーティングのためのコーティング組成物及びそれに使用される構成成分についての詳細は、例えば、国際公開第 02 / 78862 号、同第 94 / 14904 号、欧州特許第 1016466 (A1) 号、独国特許第 2714593 (A1) 号、欧州特許第 0329154 (A1) 号、国際公開第 0044576 号、及び米国特許第 3,489,595 号に記載されている。

30

40

【0069】

ポリマー分散液はまた、例えば異なる分散液を混合することによって、例えば 1 つ以上の他の分散液、例えば、PTFE 分散液と混合することによって、二峰性及び多峰性の粒径分布を有する分散液を調製するために使用することができる。これらの複合分散液は、例えば、米国特許第 5,576,381 号、欧州特許第 0990009 (B1) 号及び同

50

第969055(A1)号に開示されているように20nm~1000nmの範囲の粒径などの広い粒径分布を有することができる。多峰性フルオロポリマー粒子分散液は、基材へのより良好な接着性及びより高密度のフィルム形成など、コーティングにおいて有利な特性を示し得る。

#### 【0070】

フルオロポリマー分散液は、例えば、基材を積層、コーティング及び/又は含浸するために使用することができる。基材又はその処理された表面は、無機材料でも有機材料でもよい。基材は、例えば、繊維、布地、顆粒又は層であり得る。典型的な基材としては、有機繊維又は無機繊維、好ましくはガラス繊維、有機布地又は無機布地、顆粒(ポリマービーズなど)、及び、例えばフルオロポリマーをはじめとする1つ以上の有機ポリマーを含有する層が挙げられる。布地は織布でも不織布でもよい。基材はまた、金属表面又はフルオロポリマー表面若しくはフルオロポリマー層を含有する金属又は物品でもよく、限定はしないがPTFE表面又はPTFE層などであり得る。好ましい実施形態では、コポリマーは、コーティング、例えば金属表面の防食コーティング又は低摩擦コーティングを提供するためのPTFE分散液用の添加剤として使用される。

10

#### 【0071】

コーティングは、少なくとも5µmの臨界フィルム形成厚さを有する、本明細書に記載のコポリマーを用いて得ることができる。コーティングは、少なくとも55%、好ましくは60%超、例えば、65%~80%の透過率を有し得る。

#### 【0072】

基材をコーティングするために使用されるとき、分散液は、少なくとも5µmの臨界フィルム形成厚さ(CFT)を有するコーティングを提供し得る。分散液は、典型的には、9~11のpHで提供されてもよいが、所望であれば別のpHが調整されてもよい。

20

#### 【0073】

##### 固形分

フルオロポリマーは溶融加工にも使用することができ、固体として加工される。溶融加工及び成形物品の製造のためには、テトラフルオロエテンコポリマーは乾燥形態で使用されるため、分散液から分離されなければならない。本明細書に記載のテトラフルオロエテンコポリマーは、当技術分野で公知の方法によって水性分散液からそれらを意図的に凝固させることによって収集することができる。一実施形態では、水性エマルジョンを高剪断速度で攪拌して、ポリマーを意図的に凝固させる。他の塩を含まない方法としては、鉍酸の添加が挙げられる。塩含有量が問題にならない場合は、例えば塩化物塩又は炭酸アンモニウムなどの塩を凝固剤として添加することができる。トルエン、キシレン等のような炭化水素などの凝集剤を添加して粒径を大きくし、粒塊を形成することができる。凝集により、平均サイズ(中央値)であってもよい、約0.5~1.5mmのサイズを有する粒子(二次粒子)が生じ得る。凝固したポリマー粒子及び/又は凝集したポリマー粒子の乾燥は、例えば100~300の温度で実施することができる。凝固粒子の粒径は電子顕微鏡によって求めることができる。平均粒径は、標準粒径測定ソフトウェアによる数平均として表すことができる。溶融ペレット化することによって粒径を更に大きくすることができる。溶融ペレットは、少なくとも2mm、典型的には約2~約10mmの粒径(最長直径)を有することができる。

30

40

#### 【0074】

凝固したフルオロポリマー又は溶融ペレットは、熱的に不安定な末端基を除去するために、当該技術分野で知られているフッ素化処理にかけられてもよい。不安定な末端基としては、-CONH<sub>2</sub>、-COF及び-COOH基が挙げられる。フッ素化は、これらの末端基の総数を、ポリマー主鎖中の10<sup>6</sup>個の炭素原子当たり100個未満又は50個未満に減少させるように行われてもよい。好適なフッ素化の方法は、例えば、米国特許第4,743,658号又は独国特許第19547909(A1)号に記載されている。末端基の量は、例えば、欧州特許第226668(A1)号に記載されているようにIR分光法によって求めることができる。本開示の別の利点は、重合によって得られたポリマーが、

50

主に -COOH 末端基及び少量の -COF 末端基を有することである。これにより、-COOH 末端基が -COF 末端基よりも迅速に変換されるため、より容易で効果的なフッ素化が可能になる。末端基は、多くの場合、フルオロポリマーの熱安定性を高めるために除去されるが、成形物品を熱圧処理により作製する際に、成形型などの金属基材への接着を低減するために除去される。しかしながら、本発明によるポリマーの別の利点は、熱圧処理時の成形型面への接着を低減するために膨張性後フッ素化処理が不要であることである。本開示によるフルオロポリマーは、熱圧処理後に成形型から容易に取り出すことができる。

#### 【0075】

成形物品を製造するために、テトラフルオロエテンコポリマーを（場合によりペレット化した後に）溶融させ、次いで例えば射出成形、ブロー成形、溶融押出し、溶融紡糸、トランスファー成形等によって、溶融体から成形物品に加工することができる。添加剤は溶融加工の前又は溶融加工中に添加することができる。そのような物品としては、例えば、繊維、フィルム、リング、容器、チューブ、ホース若しくは容器の内側ライニング又はワイヤの外側ライニング、ケーブル、ポンプの構成部品、ハウジングなどが挙げられる。コポリマーは、典型的には良好な離型特性を示す。すなわち、加工装置（例えば金型）から容易にそれらを取り出すことができる。

#### 【0076】

容易な離型は、本開示によるフルオロポリマーについてのみ観察されているだけでなく、これらを含む組成物、特に、粒子のドライブレンド又は固体組成物、例えば以下に記載される充填剤組成物及びエラストマーブレンドについても観察されている。

#### 【0077】

1つ以上の充填剤とのブレンド：

本開示によるTFEコポリマーは、充填剤組成物を作製するために使用されてもよい。典型的には、このような充填剤組成物は、バインダー材料として本開示によるフルオロポリマーを含む。このような組成物中のフルオロポリマーの含有量は、典型的にはかなり低く、約5～35重量%、又は約8～25重量%、典型的には10～20重量%（端点を含む）（組成物の総重量に基づく）である。充填剤は、典型的には、無機充填剤、好ましくは炭素充填剤、すなわち炭素又は主に炭素のみを含む充填剤、好ましくは50重量%超の炭素を含む充填剤を含む。炭素ベースの充填剤としては、例えば、黒鉛、石炭、カーボンブラック、煤、炭素繊維、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。典型的な充填剤組成物は、約5～35重量%の本開示による1つ以上のフルオロポリマーと、95～65%の炭素ベースの充填剤と、0～35重量%の1つ以上の他の任意成分とを含むが、但し、成分の総量は100重量%である。

#### 【0078】

充填剤組成物は、例えば、熱交換器、電極、バイポーラプレート、又はそれらの構成要素を作製するために使用されてもよい。バイポーラプレートは、燃料電池内の多機能構成要素である。個々の燃料電池を直列に接続して分離して、必要な電圧で燃料電池スタックを形成し、燃料電池の膜電極アセンブリ(MEA)の活性表面領域にわたる燃料ガス及び酸素の均一な分布を補助する。バイポーラプレートは、1つのセルのアノードから次の電池のカソードへ電流を伝導し、セル内の水管理を促進し、とりわけ、薄い膜及び電極、並びにスタックアセンブリのためのクランプ力を支持する。本質的に、バイポーラプレートは、1つのセルのアノードを別のカソードに互いに接合する導電性プレートである。

#### 【0079】

1つ以上のフルオロエラストマーとのブレンド：

TFEコポリマーはまた、例えば、TFE-コポリマー分散液をフルオロエラストマー分散液と混合することによって、1つ以上のフルオロエラストマーとのブレンドを調製するために使用することもできる。このようなブレンドは、粉末を含む粒子の固体組成物であってもよいが、ペーストの形態又は他の形態であってもよい。これらの複分散液は、混合される分散液の選択に応じて、例えば、20nm～1000nmの範囲の粒径などの

10

20

30

40

50

、広い又は狭い粒径分布を有し得る。複合分散液は、上記のようにコーティングを作製するために使用され得る。複合分散液はまた、固体を作製するために本明細書に記載される方法を使用してポリマー粒子を凝固、分離、洗浄、及び乾燥することによって、固体ブレンド（乾燥ブレンド）を作製するために使用されてもよい。これらの乾燥ブレンドは、物品、特に半導体又は半導体を内蔵する物品加工に特に有用であり得る。このような用途では、金属カチオンを含まないだけでなく、酸又は酸性残基も漏出しない材料を提供することが有用であり得る。乾燥ブレンドから作製された物品は、ブレンドを含有してもよいが、ブレンドは、通常、もはや粒子の乾燥組成物の形態ではない。

#### 【0080】

市販のブレンドでは、フルオロエラストマーは、封止又はバルブ用途に必要とされる弾性特性を提供するが、これらは高価である。したがって、化学的に不活性な充填剤、例えば、テトラフルオロエテンホモポリマー（PTFE）は、市販のフルオロエラストマーとのブレンド中の充填剤として使用される。少量の金属カチオンを有するフルオロエラストマーを提供する方法は、当該技術分野において既知であり、基本的に、超純物質を使用して金属塩の使用を回避することを含み、化学的に不活性なポリマー反応器のライニングを使用して、反応容器からの摩耗による金属汚染を回避することができる。フッ素化乳化剤酸を使用せずにフルオロエラストマーを製造するための方法もまた、利用可能である。ビニルエーテルに由来する単位を含有するフルオロエラストマーの調製からの組成物は、アニオン交換プロセスによって処理されることができ、又は分散液（又は凝固物）は、有機溶媒及び水で処理されて、残留フッ素化酸を除去することができる。後者の場合、本開示によるTFE系コポリマーとフルオロエラストマーとの複合分散液は、例えば、1つ以上の鉱酸を添加し、1つ以上の有機溶媒を含有する組成物で処理し、その後の洗浄及び乾燥を行うことによって、凝固させることができる。あるいは、乾燥ブレンドは、フルオロポリマーの固体粒子を混合することによって調製されてもよい。本開示のTFEコポリマーは、例えば、PTFEよりも、このようなブレンド中のフルオロエラストマーとより適合性があることが判明している。このようなブレンドを調製し、ブレンドの結晶化温度を測定するとき、ブレンドの結晶化温度は、ブレンドされていない熱可塑性ポリマーの結晶化温度よりも低く、典型的には10～20 だけ低い。これは、材料が互いに適合性があり、かつブレンド中に新たな熱可塑性エラストマー相が形成されていることの指標である。このようなより高い適合性は、より安定な又は耐性のある製品をもたらすと考えられる。

#### 【0081】

このようなブレンドに好適なフルオロエラストマーは、好ましくは硬化性である。好ましくは、これらは、30 未満、好ましくは20 未満のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）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）を有し得る。使用され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<sub>s2</sub>）を有し得る。

#### 【0082】

このようなブレンドを作製するためのフルオロエラストマーとしては、部分フッ素化エラストマー及びペルフルオロ化エラストマーが挙げられる。部分フッ素化エラストマーは、典型的には、TFE及びVDF（フッ化ビニリデン）由来の単位を含有する。ペルフルオロ化エラストマーは、典型的には、TFE及び/又はPAAE又はペルフルオロビニルエーテル、例えば、PMVEのうち1つに由来する単位を含む。一実施形態では、エラストマーは、HFPに由来する単位も含有する。ペルフルオロ化エラストマーの典型的な組成物は、44～62重量%のTFEに由来する単位と、38～56重量%のPMVEに由来する単位と、0～10重量%の臭素、ヨウ素及び/又はニトリル官能基を含有する硬化部位モノマーに由来する単位と、0～10重量%の他のコモノマー又は変性剤に由来する単位とを含み、成分の量は総量が100重量%であるように選択される。

#### 【0083】

部分的フッ素化エラストマーの典型的な組成物は、約22～30重量%のTFEに由来

10

20

30

40

50

する単位と、30～38重量%のVDFに由来する単位と、34～42重量%のヘキサフルオロプロペン(HFP)に由来する単位と、0～10重量%の臭素、ヨウ素及び/又はニトリル官能基を含有する硬化部位モノマーに由来する単位と、0～10重量%の他のコモノマー又は変性剤に由来する単位とを含み、成分の量は総量が100重量%であるように選択される。

#### 【0084】

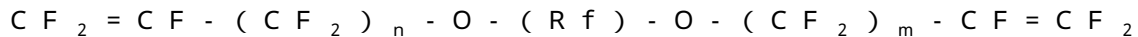
特定の実施形態において、本フルオロエラストマーは、5～30mol%のTFEと、15～25mol%のHFPと、50～80mol%のVDFと、を含有する。別の実施形態では、本フルオロポリマーは、5～20mol%のTFEと、55～80mol%のVDFと、15～25mol%のPAVE又はPAAEと、を含有する。具体的な例としては、25mol%のTFE、53mol%のVDF及び22mol%のHFPを含有するフルオロポリマーが挙げられる。このようなエラストマーは、-1未満のTg、及び1～100、例えば、20～70のムーニー粘度(121でのML1+10)を有し得る。このようなフルオロポリマーは、64～70重量%のフッ素の名目含有量を有する。

10

#### 【0085】

フルオロエラストマーは、1つ以上の変性剤に由来する単位を含有してもよい。変性剤としては、ペルフルオロ化ビスオレフィンエーテルが挙げられる。これらのエーテルは、ポリマー主鎖に分枝を生成することによってポリマー構造を改質させ得る。したがって、これらのビスオレフィンエーテルは、本明細書において「変性剤」とも称される。好適なペルフルオロ化ビスオレフィンエーテルとしては、以下の一般式で表されるものが挙げられる。

20

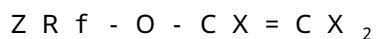


式中、n及びmは、互いに独立して1又は0のいずれかであり、Rfは、1個以上の酸素原子が介在していてもよい、最大30個の炭素原子を含む、ペルフルオロ化された、直鎖状又は分枝状、環状又は非環状の、脂肪族又は芳香族の炭化水素残基を表す。好ましくは、改質剤は、少量で、例えば上記のコモノマーのうちどれよりも少ない量で使用され、存在する。より好ましくは、変性剤は、フルオロポリマーの総重量に基づいて、0超～最大約1.4重量%、例えば約0.1重量%～約1.2又は約0.3重量%～約0.8重量%の量で存在する。

30

#### 【0086】

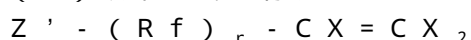
フルオロエラストマーはまた、1つ以上の硬化部位を含んでもよい。好適な硬化部位としては、ヨウ素、臭素、及びニトリル基、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。これらは、連鎖移動剤又は硬化部位モノマーを使用することによって分子中に導入することができる。硬化部位コモノマーの例としては、例えば、(a)例えば以下の式を有するものを含む、プロモ-又はヨード-(ペル)フルオロアルキル-(ペル)フルオロビニルエーテル：



(式中、各Xは同一であっても異なっていてもよく、H又はFを表し、ZはBr又はIであり、Rfは、任意選択的に塩素原子及び/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)好適な例としては、ZCF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、ZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、ZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CFZCF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、又はZCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>(式中、ZはBr又はIを表す)；並びに

40

(b)以下の式を有するものなどの、プロモ-又はヨードペルフルオロオレフィン：



(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、Rfは、任意選択的に塩素原子を含有する、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>ペルフルオロアルキレンであり、rは0又は1である)；並びに

(c)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

50

テンなどの、非フッ素化プロモ及びヨード - オレフィンが挙げられる。

【 0 0 8 7 】

使用することができるニトリル含有モノマーの例は、以下の式： $C F_2 = C F - C F_2 - O - R f - C N$ ； $C F_2 = C F O ( C F_2 )_r C N$ ； $C F_2 = C F O [ C F_2 C F ( C F_3 ) O ]_p ( C F_2 )_v O C F ( C F_3 ) C N$ ； $C F_2 = C F [ O C F_2 C F ( C F_3 ) ]_k O ( C F_2 )_u C N$  [ 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基又は二価のペルフルオロエーテル基を表す。] に対応するものである。ニトリル含有フッ素化モノマーの特定の例には、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 )、 $C F_2 = C F O ( C F_2 )_5 C N$  及び  $C F_2 = C F O ( C F_2 )_3 O C F ( C F_3 ) C N$  が挙げられる。

10

【 0 0 8 8 】

フルオロエラストマーマトリックス、特にペルフルオロエラストマーマトリックス間の結合を更に強化するために、 $T F E$  コポリマーは、 $B r -$ 、 $I -$  及び  $\backslash$  又は  $C N$  含有モノマー、例えば、 $B T F E$ 、ヨウ素 / ニトリル含有オレフィン ( ビニル / アリルエーテル ) で変性されて、ヨウ素、臭素、又はニトリル末端又は側基を有することができる。本明細書に記載の硬化部位モノマーは、この目的のために使用することができる。この目的のために、硬化部位モノマーは、好ましくは重合反応の最後の間、例えば、重合プロセスの最後の 5 ~ 10 % の間に使用され、硬化部位モノマー又はその単位の全体的な含有量は、 $T F E$  コポリマーの重量に基づいて、典型的には 1 重量 % 未満である。架橋反応中、熱可塑性材料は、フルオロエラストマー材料に更に結合することができる。

20

【 0 0 8 9 】

乾燥ブレンドは、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 1 つ以上のフルオロエラストマーを含有し得る。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 % から約 10 重量 % までの量のフルオロ熱可塑性ポリマーを含有し得る。一実施形態では、ブレンドは固体粒子である。好ましくは、ブレンドは、コポリマーの量に基づいて、500 p p b 未満の、ペルフルオロ化  $C_6 \sim C_{12}$  アルカン酸カルボン酸又はその塩の総抽出可能量を有する。好ましくは、ブレンドは、50 p p b 未満、好ましくは 25 p p b 未満 ( フルオロポリマーの全含有量に基づいて ) のペルフルオロオクタン酸又はその塩の総量を有する。

30

【 0 0 9 0 】

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、分散液の総重量が 100 重量 % であるように選択される。 $T F E$  コポリマーのフルオロエラストマーに対する重量比は、1 : 9 ~ 9 : 1 である。好ましくは、分散液は、フルオロポリマーの総量に基づいて、500 p p b 未満の、ペルフルオロ化  $C_6 \sim C_{12}$  アルカン酸カルボン酸又はその塩の総抽出可能量を有する。好ましくは、ブレンドは、フルオロポリマーの総量に基づいて、50 p p b 未満、好ましくは 25 p p b 未満のペルフルオロオクタン酸又はその塩の総量を有する。

40

【 0 0 9 1 】

好ましくは、分散液において、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 ~ 300 nm、好ましくは 80 ~ 250 nm 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よりも小さくても、大きくても、又はそれと同じであってもよい。

【 0 0 9 2 】

本発明の利点及び実施形態は、本開示をこれらの実施例に限定することを意図するものではないが、実施例によって更に例示される。本開示は、特許請求の範囲内の他の材料、範囲及び実施形態で実施することができる。

【 0 0 9 3 】

50

方法：

メルトフローインデックス：

D I N E N I S O 1 1 3 3 - 1 : 2 0 1 2 0 3 に従って 5 . 0 k g の支持重量で、g / 1 0 分で報告されるメルトフローインデックス ( M F I ) を測定した。M F I を、直径 2 . 1 m m 、長さ 8 . 0 m m の標準化された押出ダイを用いて得た。特記しない限り、3 7 2 の温度を適用した。

【 0 0 9 4 】

引張特性：

引張り強度及び破断点伸びを D I N E N I S O 5 2 7 - 1 に従って 2 3 で測定した。D I N E N I S O 1 2 0 8 6 - 2 : 2 0 0 6 - 0 5 に従って、試験速度 5 0 m m / 分で、厚さ 2 m m の試験片で試験を実施した。5 つの試験片を用いた測定結果を平均した。

10

【 0 0 9 5 】

融解ピーク：

窒素流下で、1 0 / 分の加熱及び冷却速度で、M e t t l e r - T o l e d o D S C 2 を使用して、D I N E N I S O 1 1 3 5 7 - 3 : 2 0 1 3 - 0 4 に従って、フッ素樹脂の融解ピークを測定した。示された融点は、2 回目の加熱ランの最大融解ピークに関連する。

【 0 0 9 6 】

粒径測定：

ラテックス粒径の測定は、D I N I S O 1 3 3 2 1 : 2 0 0 4 1 0 に従って、M a l v e r n Z e t a s i z e r 1 0 0 0 H S A を用いた動的光散乱によって行うことができる。

20

【 0 0 9 7 】

粒子の固体組成物 ( 上記の分散液ではない ) の粒径は、光学顕微鏡法によって、粒径ソフトウェア又は画像化を使用して決定することができる。粒子が規則的でないか又は球状でない場合、最大寸法は粒子の直径として選択される。固体組成物の平均粒径は、中央値である。

【 0 0 9 8 】

ペルフルオロアルカン酸 ( 抽出可能な酸 ) の含有量：

分散液の固形分に基づいて 2 5 p p b の濃度で、サロゲート回収標準 ( surrogate recovery standard、S R S )  $^{13}C_4$  - P F O A (  $^{13}C$  同位体で置換した 4 個の炭素原子を有するペルフルオロオクタン酸 ; C a m p r o S c i e n t i f i c G m b H ( B e r l i n , G e r m a n y ) から市販されている ) を加えた後、ポリマーラテックスを、凍結乾燥して水分を除去した。1 g の凍結乾燥ポリマー材料を、バイアル中で 3 m L のメタノールと共に、2 5 0 r p m の攪拌速度及び 5 0 の温度にて 1 6 時間処理し、ペルフルオロアルカン酸を抽出した。混合物を遠心分離し ( 4 4 0 0 r p m で約 1 0 分 ) 、上清のアリコート を 2 m L オートサンプラーバイアルに移した。

30

【 0 0 9 9 】

分析物の典型的なトランジション ( 例えば P F O A の場合は m / z 4 1 3 3 6 9 ) を使用して、負の多重反応モード ( Multiple Reaction Mode、M R M ) にて、三連四重極質量分析計 ( 例えば、A g i l e n t 6 4 6 0 又は A B S c i e x A P I 4 0 0 0 Q Q Q - M S ) と組み合わせた逆相 H P L C でペルフルオロカルボン酸について、抽出物を分析した。A g i l e n t C 1 8 カラム ( Z o r b a x E c l i p s e X D B - C 1 8 4 . 6 x 5 0 m m 1 . 8  $\mu$  m ) を備えた H P L C ( A g i l e n t 1 2 0 0 又は 1 2 6 0 ) を、5 0 で高純度の水及びメタノールを用いて、勾配モードで実施した。L C - M S グレードであった両方の溶媒を、1 0 m m o l アンモニウムアセテート ( 1 5 % M e O H 1 0 0 % M e O H の勾配 ) で修飾した。メタノール抽出物中 0 . 5 ~ 2 0 0 n g / m L 分析物の較正範囲で、同等又は類似の同位体標識内部標準 ( 例えば、C a m p r o S c i e n t i f i c G m b H ( B e r l i n , G e r m a n y ) から入手可能な P

40

50

F O A の内部標準としての  $^{13}\text{C}_8$  - P F O A ) を使用して、分析物を定量した。その結果、ポリマーに関連した定量下限 (lower level of quantification、L L O Q ) は 1 . 5 p p b、そして定量上限 (upper limit of quantification、U L O Q ) は 6 0 0 p p b であった。U L O Q よりも高い濃度の分析物を、メタノールで較正範囲に希釈し、分析を繰り返した。

#### 【 0 1 0 0 】

固体ポリマーサンプルからのフッ素化酸の最も有効な抽出のために、ポリマーサンプルの粒径は、250  $\mu\text{m}$  未満であるべきである。より大きい粒子を有するサンプルは、抽出前に穏やかな条件 (例えば、凍結粉碎) 下で粉碎されるべきである。固体サンプル、例えば凝固ポリマーを水で6回洗浄した (各洗浄工程をサンプルの体積の少なくとも100倍

10

#### 【 0 1 0 1 】

固形分：

分散液の固形分 (フルオロポリマー含有量) は、I S O 1 2 0 8 6 に従って、重量測定で決定することができる。不揮発性無機塩の補正は行われていない。ポリマー分散液の固形分をポリマー含有量とする。

#### 【 0 1 0 2 】

ビニル及びアリルエーテルモノマー含有量：

加熱されたプレートプレスを用いて350 でポリマーを成形することによって、厚さ約0.1 mmの薄いフィルムを調製した。次いで、N i c o l e t D X 5 1 0 F T - I R 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O M N I C ソフトウェア ( T h e r m o F i s h e r S c i e n t i f i c , W a l t h a m , M a s s . ) を用いた。本明細書において、重量%単位で報告された  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_3$  ( M A - 3 ) 含有量を、999  $1/\text{cm}$  の赤外線帯域から測定し、999  $1/\text{cm}$  の吸光度の2365  $1/\text{cm}$  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  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_3$  ( P M V E ) 含有量を、889  $1/\text{cm}$  の赤外線帯域から測定し、889  $1/\text{cm}$  の吸光度の2365  $1/\text{cm}$  に位置する基準ピークの吸光度に対する比の11.2  $\times$  として計算した。重量%単位で報告された  $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CF}_3$  ( P P V E ) 含有量を、993  $1/\text{cm}$  の赤外線帯域から測定し、993  $1/\text{cm}$  の吸光度の2365  $1/\text{cm}$  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。

20

30

#### 【 0 1 0 3 】

剪断安定性：

150 g の分散液 (20 にサーモスタットした) を、内径65 mm の250 ml 標準ガラスビーカーに入れた。J a n k e & K u n k e l により供給される U l t r a T u r r a x T 2 5 の攪拌ヘッド ( S 2 5 N - 2 5 G ) をビーカーの中心に浸漬し、ヘッドの端部がビーカー底部の7 mm 上になるようにビーカーの中心に浸漬した。U l t r a T u r r a x を、8000 rpm の回転速度でオンにした。攪拌により、分散液「乱流」又は「波形」の表面が得られた。10 ~ 20 秒後、攪拌した分散液に10 秒未満以内に2.0 g のキシレンを滴加した。キシレンを添加して時間測定を開始し、攪拌分散液の表面が可視乱流をもちや示さなかったときに停止した。表面は、凝固に起因して、「凍結」又は平滑化する。凝固は、U l t r a T u r r a x の音の特性変化を伴うものであった。発泡体形成により、「表面凍結」が明確に観察されなかった場合、音の変化の開始に伴って時間測定を停止した。実施例における報告された剪断安定性値は、5 つの測定値の平均である。

40

#### 【 0 1 0 4 】

比重：

D I N E N I S O 1 2 0 8 6 のプロトコルに従うことができる。

50

## 【0105】

透過 / 透過率 :

透過は、直接読み取りヘイズ計を使用して、ASTM D1003に従って測定することができる (BYK - Gardner GmbH, Geretsried, Germanyからの透明度メータ「haze-gard plus」シリアル番号111156) から測定することができる。サンプルは、以下のように調製することができる。分散液は、1リットルの分散液を2Lビーカーに添加し、800rpmの攪拌速度で20mlの濃塩酸と混合し、10mlのガソリン (Shell sol 80-110) を添加することによって凝集させることによって、沈殿させる。沈殿物を蒸留水で洗浄し、減圧下でロータリーエバポレーターで90で乾燥させる。次いで、乾燥した粒塊を、210の真空オープン内で更に16時間乾燥させる。10gの沈殿物を2mmのふるいを通してふるい分けし、次いで、4-ステーションプレス (350パール、5分保持時間) で80mmの直径を有するシートに圧縮する。このシートを以下のように焼結する : 最大加熱速度で、室温から290まで加熱する。次いで、サンプルを、1時間当たり120の加熱速度で290から380まで加熱し、380の温度を30分間保持した後、サンプルを1時間当たり60の冷却速度で294の温度まで冷却し、その後オープンをオフにし、サンプルを室温に到達させた。ヘイズメータは、サンプルの透過率値 (パーセントでの) を示す。

10

## 【0106】

臨界フィルム厚さ (CTF) :

200mlのビーカーに分散液を充填した。発泡体が存在する場合は、ピペットを使用して発泡体を除去した。脱脂アルミニウム試験プレート (200mm x 40mm x 1mm ; アセトンでのすすぎによる脱脂) を分散液に10秒間浸漬し、プレートホルダーに20°の角度で吊るし、周囲条件で5分間乾燥させた。その後、試験サンプルを、380のオープンに10分間置いた。次いで、アルミニウムプレートをオープンから取り出し、周囲条件で冷却して室温に到達させた。次いで、光学顕微鏡 (100倍の倍率) によって、クラックの形成についてプレートを検査した。アルミニウムプレート上に形成された層の厚さを決定した (ElektroPhysik Dr. Steingroever GmbH & Co. KG, Cologne, GermanyからMiniTest 3100を使用して)。クラックが見えるようになるまで、手順を繰り返した。クラックが出現する前の層の厚さは、臨界フィルム厚さとして決定される。報告された結果は、2つの測定値からの平均であった。

20

30

## 【0107】

ガラス転移温度 (Tg) :

Tgは、示差走査熱量測定によって、例えば、TA Instruments Q200調節DSC (2~3 / 分で -150 から50 までの加熱速度 ; 60秒中の毎分 +/- 1 の変調振幅) を用いて測定することができる。

## 【0108】

ムーニー粘度 :

ムーニー粘度は、ASTM D1646-07 (2012) に従って、1分間の予熱及び121における10分間の試験で決定することができる (ML 1+10@121)。

40

## 【実施例】

## 【0109】

実施例1 (TFE / MA - 3コポリマー)

インペラ攪拌機を備える48Lの総容量の重合ケトルに、28Lの脱イオン水、670gの4,8-ジオキサ-3-H-ペルフルオロノナン酸アンモニウム (CF<sub>3</sub>-O-(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CFH-CF<sub>2</sub>-COONH<sub>4</sub>) (米国特許第7,671,112号の「化合物11の調製」に記載の通り調製) の30質量%水溶液を充填した。次いで、無酸素ケトルを90まで加熱し、攪拌システムを230rpmに設定した。ケトルに、40ミリ

50

パールのエタン及び100gのMA-3を充填した。次いで反応器を、365gのTFEで6パールの絶対反応圧力まで加圧した。2gのペルオキシ二硫酸アンモニウム（APS）を添加することによって重合を開始した。反応が開始すると、90の反応温度を維持し、6パールの絶対反応圧力を、TFE及びMA-3を、 $x_{TFE} = 0.9924$ 及び $x_{MA-3} = 0.0076$ のモノマーモル分率で気相に供給することによって維持した。重合時間中、APSの0.5質量%水溶液を、135g/時の一定速度でケトルに添加した。6kgのTFEの総供給量が240分で達したとき、モノマーバルブを閉じることによって、モノマーの供給を中断させた。次いで、反応器を換気し、N<sub>2</sub>で4サイクルフラッシングした。このようにして得られた、17.5質量%の固形分及び動的光散乱による直径が183nmのラテックス粒子を有する35kgのポリマー分散液を、反応器の底部で取り出した。重合が完了した後、サンプルを冷蔵庫で-18で一晩、凍結凝固させた。解凍後、そのようにして得られた粒塊を、激しく攪拌しながら脱イオン水で5回洗浄し、次いでオープン中130で12時間乾燥させた。ポリマーは、312の融点、10g/10分のMFI、1.9質量%のMA-3含有量、23.9MPa（23）の引張強度、及び369%（23）の破断伸びを示した。

10

## 【0110】

分散液を熱処理（蒸発）によって濃縮化させ、約50重量%の固形分に到達させた。5.0重量%の非フッ素化非イオン性界面活性剤を添加した。分散液の剪断安定性を228秒と決定した。ペルフルオロアルカン酸の含有量を表1に示す。

## 【0111】

実施例2（TFE/MA-3コポリマー、HFP添加）

5.6kgのTFEを供給した後、MA-3の供給を停止し、2gのAPSを添加したことを除いて、実施例1と同様な方法でコポリマーを調製した。続いて、60gのHFPを添加した。270分の重合時間後、17.6質量%の固形分及び184nmの直径のラテックス粒子を有する、35.5kgのポリマー分散液を得た。ポリマーは、312の融点、12.5g/10分のMFI、及び2.0質量%のMA-3含有量を示した。

20

## 【0112】

未加工分散液を、実施例1に記載されたように濃縮化させた。分散液の剪断安定性を278秒と決定した。ペルフルオロアルカン酸の含有量を表1に示す。

## 【0113】

実施例3（MV4Sを添加したTFE/MA-3コポリマー）

5.6kgのTFEを供給した後、MA-3の供給を停止し、2gのAPSを添加したことを除いて、Ex1と同様な方法でコポリマーを調製した。続いて、ペルフルオロ（5-オキサヘプト-6-エン-1-スルホニルフルオリド）（CF<sub>2</sub>=CF-O-（CF<sub>2</sub>）<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>F；MV4S）（50質量%）と、4,8-ジオキサ-3-H-ペルフルオロノナン酸アンモニウム（0.25質量%）との水性エマルジョン32gを添加した。240分の重合時間後、17.7質量%の固形分及び181nmの直径のラテックス粒子を有する、35kgのポリマー分散液を得た。

30

## 【0114】

ポリマーは、312の融点、9.6g/10分のMFI、及び2.0質量%のMA-3含有量を示した。

40

## 【0115】

未加工分散液を、実施例1に記載されたように濃縮化させた。分散液の剪断安定性を60分超と決定した。ペルフルオロアルカン酸の含有量を表1に示す。

## 【0116】

比較例1（TFE/PMVEコポリマー）

実施例1のコポリマーと同様な方法を用いて、比較例1のコポリマーを調製した。しかしながら、ケトルを70まで加熱した後に、140ミリパールのエタン及び57gのPMVEを充填した。次いで反応器を、640gのTFEで8.7パールの絶対反応圧力まで加圧した。7gのペルオキシ二硫酸アンモニウム（APS）を添加することによって重

50

合を開始した。70 の重合温度及び8.7バールの反応圧力を使用した。モノマー供給モル分率を $x_{TFE} = 0.985$ 及び $x_{PMVE} = 0.015$ に調整した。重合中、APSはケトルに添加されなかった。12.2kgのTFEの総供給量が270分で達したとき、モノマーバルブを閉じることによって、モノマーの供給を中断させた。このようにして得られた、29.5質量%の固形分及び動的光散乱による直径が150nmのラテックス粒子を有する43kgのポリマー分散液を、反応器の底部で取り出した。ポリマーは、309 の融点、16g/10分のMFI、及び2.5質量%のPMVE含有量を示した。材料が非常に脆性であるため、引張試験のための必要な試験片は調製することができなかった。未加工分散液を、実施例1に記載されたように濃縮化させた。分散液の剪断安定性を284秒と決定した。ペルフルオロアルカン酸の含有量を表1に示す。

10

## 【0117】

## 比較例2 (TFE/PPVEコポリマー)

実施例1のコポリマーと同様の方法を用いて、比較例2のコポリマーを調製した。しかしながら、4,8-ジオキサ-3-H-ペルフルオロノナン酸アンモニウムの30質量%水溶液390gのみを使用した。更に、ケトルを70 まで加熱した後に、110ミリバールのエタン及び90gのPPVE-1を充填した。次いで反応器を、1100gのTFEで8.7バールの絶対反応圧力まで加圧した。1.7gのペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)を添加することによって重合を開始した。70 の重合温度及び8.7バールの反応圧力を使用した。モノマー供給モル分率を $x_{TFE} = 0.985$ 及び $x_{PPVE-1} = 0.015$ に調整した。重合中、APSはケトルに添加されなかった。12.2kgのTFEの総供給量が260分で達したとき、モノマーバルブを閉じることによって、モノマーの供給を中断させた。このようにして得られた、29.4質量%の固形分及び動的光散乱による直径が153nmのラテックス粒子を有する43kgのポリマー分散液を、反応器の底部で取り出した。ポリマーは、310 の融点、9.3g/10分のMFI、3.3質量%のPPVE-1含有量、27.4MPa(23 )の引張強度、及び366%(23 )の破断伸びを示した。

20

## 【0118】

未加工分散液を、実施例1に記載されたように濃縮化させた。分散液の剪断安定性を970秒と決定した。ペルフルオロアルカン酸の含有量を表1に示す。

## 【0119】

30

## 実施例4

## TFE/MA-3/PMVEコポリマー

実施例1のコポリマーと同様の方法を用いて、実施例4のコポリマーを調製した。しかしながら、ケトルに、13ミリバールのエタン、87gのMA-3、及び29gのPMVEを充填した。次いで反応器を、560gのTFEで8.7バールの絶対反応圧力まで加圧した。3.7gのペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)を添加することによって重合を開始した。8.7バールの反応圧力を使用した。モノマー供給モル分率を $x_{TFE} = 0.988$ 、 $x_{MA-3} = 0.004$ 、及び $x_{PMVE} = 0.008$ に調整した。重合時間中、APSの0.5質量%水溶液を、100g/時の一定速度でケトルに添加した。5.9kgのTFEの総供給量が210分で達したとき、モノマーバルブを閉じることによって、モノマーの供給を中断させた。このようにして得られた、17.0質量%の固形分及び動的光散乱による直径が146nmのラテックス粒子を有する37kgのポリマー分散液を、反応器の底部で取り出した。ポリマーは、306 の融点、2.0g/10分のMFI、1.3質量%のMA-3含有量、0.9質量%のPMVE含有量、32.0MPa(23 )の引張強度、及び372%(23 )の破断点伸びを示した。

40

## 【0120】

未加工分散液を、実施例1に記載されたように濃縮化させた。分散液の剪断安定性を106秒と決定した。ペルフルオロアルカン酸の含有量を表1に示す。

## 【0121】

## 【表 1】

表 1: 分散液の固形分(ポリマー重量に基づく)に対するppbでのペルフルオロアルカン酸の含有量

実施例	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	合計C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>
Ex 1	1.9	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 6.1
Ex 2	< 13.0	< 13.0	< 13.0	< 13.0	< 52.0
Ex 3	< 13.0	< 13.0	32.8	< 13.0	< 71.8
比較例1	3.0	3.8	2.4	< 1.4	< 10.6
比較例2	6729.0	177.1	6033.0	148.2	13087.3
Ex 4	< 13.2	< 13.2	< 13.2	< 13.2	< 52.8

10

## 【0122】

比較例 2 では、ペルフルオロオクタン酸 (C<sub>8</sub>) の量は、実施例 1 ~ 3 では 40 ppb、実施例 4 では 10 ppb、及び比較例 2 では 700 ppb であった。組成物の金属含有量は、以下の金属、すなわち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Fe、Cr、Ni、Co、Mn、Zn のそれぞれについて、10 ppm 未満であった。

## 【0123】

## 実施例 4 A

本開示による TFE / MA - 3 / PMVE を含む水性分散液を、実施例 4 に記載のプロセスと同様に調製したが、実施例 2 に記載のプロセスと同様の反応の終了に向かって HF P を添加した。分散液を剪断安定性試験に供し、8 分を超える剪断安定性を示した。

20

## 【0124】

## 比較例 3 (PTFE を有する PFE ブレンド)

代替フッ素化乳化剤を用いた水性重合によって得られた水性ペルフルオロエラストマー (PFE) ラテックス (固形分 29.7 重量%、粒径 80 nm、TFE 及び PMVE の繰り返し単位、及びニトリル硬化部位を有する、pH 2.4) を、220 nm の粒径を有する水性 PTFE 分散液とブレンドして、質量分率に関して 80% 対 20% の PFE 対 PTFE のブレンドを得た。分散液を HNO<sub>3</sub> 溶液 (5 重量%) に凝固させ、脱イオン水で洗浄し、115 ° で 16 時間オープン乾燥した。乾燥ブレンドの融点は 330 ° であり、結晶化温度は 317 ° であった。ブレンドの結晶化温度は、元の PTFE の結晶化温度からシフトされなかった。

30

## 【0125】

## 実施例 5 (本発明による熱可塑性フルオロポリマーとの PFE ブレンド)

比較例 3 の水性フルオロエラストマー (PFE) ラテックスを、本開示によるペルフルオロ化熱可塑性フルオロポリマーの 30 重量% の水性ラテックス (3 の MFI (372 / 5 kg) 及び 306 の融点を有する、MA - 3 と共重合した TFE) とブレンドして、80 / 20 の重量比のエラストマー対熱可塑性材料を得た。分散液を HNO<sub>3</sub> 溶液 (5 重量%) に凝固させ、脱イオン水で洗浄し、115 ° で 16 時間オープン乾燥した。乾燥ブレンドの融点は 302 ° であり、結晶化温度は 265 ° であった。ブレンドの結晶化温度は、元のペルフルオロ化熱可塑性フルオロポリマーの結晶化温度と比べて 18 ° 低かった。これは、ブレンドのより高い均質性を示す。MA - 3 及び PMVE に由来する単位を含有する本開示による TFE コポリマーを使用する場合、元の熱可塑性成分と比較して、ブレンドの低い結晶化温度の同じ傾向が観察された。

40

## 【0126】

## 実施例 6 (充填剤を含む熱可塑性フルオロポリマーのブレンド)

黒鉛対フルオロポリマー (TFE - MA - 3、PMVE) の比を付与するために黒鉛を添加した実施例 4 と類似して調製されたフルオロポリマー分散液に、黒鉛を、約 4 : 2 の黒鉛対フルオロポリマーの重量比で添加した。得られた混合物を濾別し、乾燥させて水を除去した。次いで、得られた粉末混合物を熱プレスした (幅 100 mm x 長さ 100 mm、厚さ約 4 mm の 2 つの鋼プレートの間で、室温から 300 °C まで 15 分以内に 100 キロバールの圧力で加熱し、300 °C 及び 100 キロバールで 3 分間維持した。室温まで冷

50

却した後、混合物を均一なシートに押し込んで、鋼プレート上にいかなるものも残すことなく、鋼プレートから容易に除去することができる。

【0127】

比較例4

実施例6を繰り返したが、代わりにPPVEとTFEとのコポリマーを使用した。鋼プレートから容易に取り外すことができないシートを形成した。圧縮された混合物の一部が鋼プレートに貼り付けられているため、シートの表面が不均一であった。

【0128】

実施例7（フルオロポリマーのプレス焼結）

本開示によるTFE-MA-3-PMVEポリマーを、実施例4と類似して調製し、乾燥させた。得られた粉末を、保護アルミニウムシートで覆われた焼結プレス内でプレス焼結した。粉末を、180℃以内で40℃から360℃まで加熱することによって、約2mmの厚さを有するディスクにプレス焼結し、プレス機を50バールの圧力で360℃で数分間維持し、15分以内に室温まで冷却した。ディスクは、プレス及び保護アルミニウムシートから容易に除去することができる。PFA（TFE-PPVEコポリマー）で実施例を繰り返した。得られたディスクをアルミニウムシートに貼り付ける。

10

【0129】

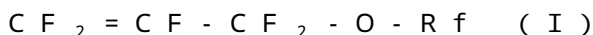
特定の例示的な実施形態のリスト

本開示をこのリストに提供される実施形態に限定することを意図せずに、いくつかの特定の実施形態によって本開示を例示するために、以下のリストが提供される。

20

【0130】

第1の例示的な実施形態：テトラフルオロエテンコポリマーであって、約240℃～325℃の融点、0.5～80グラム/10分のメルトフローインデックス（372℃及び5kgの荷重でのMFI）を有し、少なくとも70重量%のテトラフルオロエテンに由来する単位を有し、かつ一般式（I）に対応する、少なくとも1つのペルフルオロアシルエーテル（PAAE）コモノマーに由来する単位を更に有し：



[式中、Rfは、1～10個の炭素原子を有するペルフルオロ化アルキル残基であり、残基のアルキル鎖は、酸素原子によって1回以上中断されていてもよい]、ポリマーが、任意選択的に、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）及びこれらの組み合わせに由来する単位を更に含み、PAAEに由来する単位、及び任意選択的に、PMVE、PEVEに由来する単位の総含有量が、少なくとも1.0重量%、好ましくは少なくとも1.5重量%である、テトラフルオロエテンコポリマー。

30

【0131】

第2の例示的な実施形態：265℃～325℃の融点、1～80g/10分のメルトフローインデックスを有し、少なくとも90重量%のTFEに由来する単位を更に含み、かつ少なくとも17MPaの引張強度及び少なくとも230%の破断伸びを更に有する、第1の実施形態に記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

【0132】

第3の例示的な実施形態：少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも95重量%の、ペルフルオロメチル（-CF<sub>3</sub>）、ペルフルオロエチル（-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>）、ペルフルオロプロピル（-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>）及びペルフルオロブチル（C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>）からなる群、好ましくは、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、又は-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>から選択されるRfを有する式（I）によるPAAEを含む、第1又は第2の実施形態のいずれか1つに記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

40

【0133】

第4の例示的な実施形態：コポリマーが、CF<sub>2</sub>=CF-CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>（MA-3）から選択されるPAAEを含む、前述の例示的な実施形態のいずれかに記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

50

## 【 0 1 3 4 】

第 5 の例示的实施形態：240 ~ 280 の融点、0.8 ~ 80 g / 10 分のメルトフローインデックスを有し、かつヘキサフルオロプロペンに由来する繰り返し単位を更に含む、前述の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

## 【 0 1 3 5 】

第 6 の例示的实施形態：約 75 重量% ~ 約 99 重量%、好ましくは最大 98.5 重量%のテトラフルオロエテンに由来する単位と、0.1 ~ 6 重量%の少なくとも 1 つ以上上記のような PAAE に由来する単位と、0 重量% ~ 最大 6 重量%の PMVE、PEVE 又はこれらの組み合わせに由来する単位と、0 重量% ~ 最大 8 重量%の HFP に由来する単位と、を含み、ポリマーの総重量が、100 重量%である、前述の例示的实施形態のいずれかに 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

10

## 【 0 1 3 6 】

第 7 の例示的实施形態：50 ppb 未満のペルフルオロオクタン酸 (C<sub>8</sub>-酸) 又はその塩を有する、前述の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

## 【 0 1 3 7 】

第 8 の例示的实施形態：300 ppb 未満のペルフルオロアルカン C<sub>9</sub> ~ C<sub>12</sub> 酸又はそれらの塩の全量を有する、前述の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマー。

## 【 0 1 3 8 】

第 9 の例示的实施形態：前述の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマーを含む組成物。

20

## 【 0 1 3 9 】

第 10 の例示的实施形態：好ましくは、組成物が 300 ppb 未満のペルフルオロアルカン C<sub>9</sub> ~ C<sub>12</sub> 酸又はそれらの塩の全量を有し、又は組成物が、50 ppb 未満のペルフルオロオクタン酸若しくはその塩 (組成物の総フルオロポリマー含有量に基づく) 又はその両方を含有する、前述の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマーを含む組成物。

## 【 0 1 4 0 】

第 11 の例示的实施形態：前述の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のフルオロポリマーを含む組成物、又は 1 つ以上のフルオロエラストマーを更に含む、第 9 又は第 10 の実施形態による組成物。

30

## 【 0 1 4 1 】

第 12 の例示的实施形態：水性分散液である、第 9 ~ 第 11 の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載の組成物。

## 【 0 1 4 2 】

第 13 の例示的实施形態：水性分散液が、一般式に対応する 1 つ以上のフッ素化界面活性剤を更に含む、



式中、L は、直鎖状又は分枝状又は環状の、部分フッ素化又は完全フッ素化アルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表し、R<sub>f</sub> は、部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基、又は酸素エーテル原子が 1 回以上介在した部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基を表し、X<sup>i+</sup> は、価数 i を有するカチオンを表し、i は、1、2 又は 3 である、第 12 の例示的实施形態に記載の組成物。

40

## 【 0 1 4 3 】

第 14 の例示的实施形態：1 つ以上の非フッ素化非イオン性乳化剤を更に含む、第 12 又は第 13 の例示的实施形態のいずれかに記載の組成物。

## 【 0 1 4 4 】

第 15 の例示的实施形態：好ましくは、粒子の固体組成物である、第 11 の例示的实施形態に記載の組成物。

50

## 【 0 1 4 5 】

第 1 6 の例示的实施形態：組成物が、1 つ以上の炭素ベースの充填剤である、第 9 ~ 第 1 1 の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載の組成物。

## 【 0 1 4 6 】

第 1 7 の例示的实施形態：組成物が、5 ~ 3 5 重量%のフルオロポリマーと、2 0 ~ 9 0 重量%の 1 つ以上の炭素ベースの充填剤と、0 ~ 5 0 重量%の 1 つ以上の任意成分とを含み、但し、成分の総量が 1 0 0 重量%である、第 9 ~ 第 1 1 の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載の組成物。

## 【 0 1 4 7 】

第 1 8 の例示的实施形態：第 1 ~ 第 8 の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマーの製造方法であって、テトラフルオロエテン、1 つ以上の P A A E、及び任意選択の P M V E、P E V E、又はこれらの組み合わせを、いかなるペルフルオロアルカン酸乳化剤も添加せずに、水性乳化重合により共重合させることを含む、製造方法。

10

## 【 0 1 4 8 】

第 1 9 の例示的实施形態：第 1 ~ 第 8 の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマーを含む、成形物品。

## 【 0 1 4 9 】

第 2 0 の例示的实施形態：物品が、チューブ、ホース、ケーブル、ポンプ、バルブ、ウエハ、容器、蓋、電極、パイポラプレート、熱交換器、又はこれらの構成要素からなる群から選択される、第 1 9 の例示的实施形態に記載の物品。

20

## 【 0 1 5 0 】

第 2 1 の例示的实施形態：第 1 ~ 第 8 の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマーを含有するコーティング。

## 【 0 1 5 1 】

第 2 2 の例示的实施形態：コーティングの作成方法であって、第 1 2 ~ 第 1 4 の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載の組成物を含む組成物を準備することと、組成物を基材に適用することと、水を除去することと、を含む、作成方法。

## 【 0 1 5 2 】

第 2 3 の例示的实施形態：第 1 ~ 第 8 の例示的实施形態のいずれか 1 つに記載のテトラフルオロエテンコポリマーと、1 つ以上のフルオロエラストマーと、を含むブレンドの作成方法であって、( i ) テトラフルオロエテンコポリマーを含む水性分散液を準備することと、( i i ) 1 つ以上のフルオロエラストマーを含む水性分散液を準備することと、( i i i ) ( i ) の分散液の少なくとも一部を、( i i ) の分散液の少なくとも一部と組み合わせることと、を含む、作成方法。

30

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2019/018142**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2019/018142

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV. C09D127/18	C08F214/26	C08F2/24
C08J5/00	C08L27/18	
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08F C09D C08J C09J C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/130904 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 18 August 2016 (2016-08-18)	1-10, 12, 13, 15, 18
Y	example 1	11, 14, 16, 17, 19-23
Y	----- US 2007/015864 A1 (HINTZER KLAUS [DE] ET AL) 18 January 2007 (2007-01-18) cited in the application example 1	11, 14, 16, 17, 19-23
L	----- WO 2018/034839 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]) 22 February 2018 (2018-02-22) examples -----	1-10, 12, 13, 15, 18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family	
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
23 May 2019	04/06/2019	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Parry, Julian	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2019/018142

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2016130904 A1	18-08-2016	CN 107207671 A	26-09-2017
		CN 107223141 A	29-09-2017
		CN 107406550 A	28-11-2017
		EP 3256499 A1	20-12-2017
		EP 3256500 A1	20-12-2017
		EP 3256502 A1	20-12-2017
		JP 2018505283 A	22-02-2018
		JP 2018510235 A	12-04-2018
		US 2018016375 A1	18-01-2018
		US 2018030183 A1	01-02-2018
		US 2018057625 A1	01-03-2018
		WO 2016130894 A1	18-08-2016
		WO 2016130900 A1	18-08-2016
		WO 2016130904 A1	18-08-2016
US 2007015864 A1	18-01-2007	US 2007015864 A1	18-01-2007
		US 2007015937 A1	18-01-2007
		US 2007025902 A1	01-02-2007
		US 2007027251 A1	01-02-2007
		US 2010113679 A1	06-05-2010
		US 2012252949 A1	04-10-2012
WO 2018034839 A1	22-02-2018	CN 109563206 A	02-04-2019
		WO 2018034839 A1	22-02-2018

International Application No. PCT/ US2019/ 018142

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-23(partially)

The subject matter of claims 1-23 (in part)

---

2. claims: 1-23(partially)

The subject matter of claims 1-23 (in part)

---

## フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

- (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 カスパー, ハラルド  
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, テイルマン  
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
- (72) 発明者 ヨッフム, フローリアーン  
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ーセ 3
- (72) 発明者 ダダラス, ミヒャエル  
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 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 ジン, ナイヨン  
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 ヴァイラント カール デー .  
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

F ターム(参考) 4J002 BD15W BD16X DA026 FD016 GH00 GM00 GQ00 HA06 HA07 HA09  
4J011 BA03 DA01 DB12 DB19 DB27 KA03 KA04 KB03 KB14 KB29  
4J100 AC26P AC27R AE38Q AE38R AE39R BA57R BB11R BB18Q CA04 CA05  
DA24 DA42 DA50 DA51 EA03 EA05 EA06 FA03 FA20 FA35  
JA01 JA15 JA28 JA43