

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5079187号
(P5079187)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl. F I
CO8F 214/22 (2006.01) CO8F 214/22
CO8F 8/20 (2006.01) CO8F 8/20
CO8K 3/04 (2006.01) CO8K 3/04
CO8K 3/22 (2006.01) CO8K 3/22
CO8K 3/34 (2006.01) CO8K 3/34

請求項の数 4 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-566318 (P2000-566318)	(73) 特許権者	597035953
(86) (22) 出願日	平成11年8月20日 (1999.8.20)		デュポン パフォーマンス エラストマー
(65) 公表番号	特表2003-525308 (P2003-525308A)		ズ エルエルシー
(43) 公表日	平成15年8月26日 (2003.8.26)		アメリカ合衆国 19805 デラウェア
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/019376		州 ウィルミントン ランカスター パイ
(87) 国際公開番号	W02000/011050		ク 4415
(87) 国際公開日	平成12年3月2日 (2000.3.2)	(74) 代理人	110001243
審査請求日	平成18年6月30日 (2006.6.30)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
審判番号	不服2010-28779 (P2010-28779/J1)	(74) 復代理人	100133721
審判請求日	平成22年12月20日 (2010.12.20)		弁理士 主代 静義
(31) 優先権主張番号	60/097,387	(72) 発明者	ステファン ボウエール
(32) 優先日	平成10年8月21日 (1998.8.21)		スイス セーアッシュー 1264 サン
(33) 優先権主張国	米国 (US)		セルギュ シュマン スー レ ロシュ (番地なし)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 良好な加工性および低温特性を有するフルオロエラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化ビニリデン 23 ~ 65 重量%、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル 25 ~ 75 重量%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 重量%、2 - ヒドロペンタフルオロプロペン 0.3 ~ 5 重量%の共重合単位からなることを特徴とするフルオロエラストマー。

【請求項 2】

A. フッ化ビニリデン 23 ~ 65 重量%、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル 25 ~ 75 重量%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 重量%、2 - ヒドロペンタフルオロプロペン 0.3 ~ 5 重量%およびフルオロエラストマー鎖末端に化学結合したヨウ素 0 ~ 1 重量%の共重合単位からなるフルオロエラストマーと、

B. ポリヒドロキシ架橋剤と、

C. 加硫促進剤と、

D. 金属酸化物または金属水酸化物と、

を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 3】

A. フッ化ビニリデン 23 ~ 65 重量%、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル 25 ~ 75 重量%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 重量%、2 - ヒドロペンタフルオロプロペン 0.3 ~ 5 重量%の共重合単位およびフルオロエラストマー鎖末端に化学結合するヨウ素 0 ~ 1 重量%からなるフルオロエラストマーと、

B. ジアミンまたはカルバミン酸ジアミン硬化剤と、

10

20

を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 4】

A) フッ化ビニリデン 23 ~ 65 重量%、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル 25 ~ 75 重量%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 重量%、2-ヒドロペンタフルオロプロペン 0.3 ~ 5 重量%の共重合単位およびフルオロエラストマー鎖末端に化学結合するヨウ素 0 ~ 1 重量%からなるフルオロエラストマーと、

B) i) ビスフェノールの第四級アンモニウム塩、ii) ビスフェノールの第四級ホスホニウム塩、および iii) ビスフェノールの第三級スルホニウム塩からなる群から選択される化合物と、

C) 金属酸化物または金属水酸化物と、

を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、1998年8月21日出願の米国特許仮出願第60/097,387号の特典を請求するものである。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、ポリヒドロキシ化合物で架橋し、良好な加工性および低温特性を有する硬化された組成物を生成することができるフルオロエラストマーに関する。

【0003】

(発明の背景)

エラストマーのフルオロポリマー(つまり、フルオロエラストマー)は、良好な耐熱性、耐候性、耐油性、耐溶剤性、および耐薬品性を示す。かかる材料は市販されており、最も一般的にはヘキサフルオロプロピレン(HFP)とフッ化ビニリデン(VF₂)とのジポリマーまたはVF₂、HFP、およびテトラフルオロエチレン(TFE)のターポリマーのどちらかである。これらのジポリマーおよびターポリマーは、低圧縮永久ひずみ性および良好な加工性を含む多くの望ましい特性を有するが、その低温たわみ性がすべての用途に適しているわけではない。

【0004】

過フッ化エーテルモノマー単位をフッ化ビニリデンエラストマーに組み込むことによって、低温特性が改善することは公知である。例えば、米国特許第5,214,106号でCarlsonによって、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)でHFPを置換した場合に、得られたVF₂/PMVE/TFEコポリマーは対応するVF₂/HFP/TFEコポリマーのガラス転移温度よりも10~20 低いガラス転移温度(Tg)値を有することが開示されている。低いガラス転移温度を有するポリマーは低温でゴム状弾性を維持することから、Tgは低温たわみ性の指標としてしばしば用いられる。

【0005】

米国特許第5,696,216号でKrugerによって、Carlsonにより開示されているものと類似のPMVE含有フルオロエラストマーが開示されている。Krugerにより開示されているのものは、VF₂の共重合単位、少なくとも1つのフッ化プロペン、および/またはフッ化メチルビニルエーテル、TFE、少なくとも1つのパーフルオロ(ポリオキシアルキルビニル)エーテル、および架橋部位を含む。

【0006】

CarlsonおよびKrugerの組成物は、過酸化物硬化系を使用すると最も有効に架橋する。しかしながら、圧縮成形装置を過酸化物硬化性VF₂/PMVEコポリマーに用いた場合、一般に組成物が型にはりついたり、型を汚したりする傾向を示す。

【0007】

PMVE以外に、VF₂、HFP、およびTFEのポリマーと比較して、改善された低温特性を示すVF₂、HFP、TFEおよびパーフルオロ(アルキルビニル)エーテル(P

10

20

30

40

50

AVE) のテトラポリマーもまた知られている。例えば、米国特許第 5, 260, 393 号で Arcella 他によって、VF₂ 48 ~ 65 重量%、HFP 21 ~ 36 重量%、PAVE 3 ~ 9 重量%、および TFE 0 ~ 17 重量% の共重合単位を含むテトラポリマーが開示されている。その組成物はビスフェノール硬化系を用いて硬化することが可能であり、VF₂ / PMVE コポリマーの過酸化物の硬化に関連する金型の汚染問題を示さない。同様に、英国特許第 1, 296, 084 号によって、VF₂ 48 ~ 65 重量%、HFP 8 ~ 23 重量%、TFE 4 ~ 15 重量%、および PAVE 17 ~ 30 重量% の共重合単位を含むフルオロエラストマーテトラポリマーが開示されている。かかる組成物は、良好な低温特性を有し、ビスフェノールまたはアミンで硬化可能である。これらのテトラポリマーは良好な低温特性を示すが、多くの用途では改善された低温および加工性能が必要とされる。

10

【0008】

単に PAVE 含有量を増加し、HFP 含有量を減少させるだけでは、VF₂ / HFP / PAVE / TFE ターポリマーの低温性能を改善するための問題解決にはならない。その HEP レベルが約 8 ~ 10 モル% 未満であるポリマーは、VF₂ 単位により側面に位置する HFP からなる、ビスフェノールで効率的に架橋するのに十分な共重合モノマーシーケンスを含有しないからである。当技術分野でよく知られているように、ビスフェノール / 促進剤系を用いて VF₂ / HFP 含有フルオロエラストマーを効率的に硬化するのは、ポリマー主鎖の -CH₂- 基が 2 個の過フッ化炭素 (例えば、CF₂CF(CF₃)CH₂CF₂CF₂) によって側面に位置し、塩基によって引抜かれるのに十分な酸性の水素が付与される場合にのみ可能である。脱フッ化水素ポリマーはビスフェノールによって容易に架橋される。さらに、W. W. Schmiegel 著, 「Angewandte Makromolekulare Chemie」, 76 / 77, 39, 1979 年に記載のように、VF₂ / TFE / PMVE ターポリマーを形成するために HEP を完全に除去することによって、TFE / VF₂ / TFE、TFE / VF₂ / PMVE、PMVE / VF₂ / PMVE、および PMVE / VF₂ / TFE からなるモノマーシーケンスが形成する。かかる部位は塩基存在下で容易に HF または HOCF₃ の除去を受けるが、このように形成された二重結合はビスフェノールまたは他の従来の架橋剤によって容易に架橋されない。

20

【0009】

したがって、当技術分野では、最適な低温特性を保持するが、低い離型不良特性、改善された加工性を示し、容易に硬化可能な VF₂、TFE および PAVE のコポリマーを提供する方法の必要性が満たされていない。

30

【0010】

(発明の概要)

本発明は、フッ化ビニリデン 23 ~ 65 重量%、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル 25 ~ 75 重量%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 重量%、2-ヒドロペンタフルオロプロペン 0.3 ~ 5 重量% の共重合単位から本質的になるフルオロエラストマーを対象とするものである。

【0011】

さらに本発明は、

A. フッ化ビニリデン 23 ~ 65 重量%、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル 25 ~ 75 重量%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 重量%、2-ヒドロペンタフルオロプロペン 0.3 ~ 5 重量% の共重合単位から本質的になるフルオロエラストマーと、

B. ポリヒドロキシ架橋剤と、

C. 加硫促進剤と、

D. 金属酸化物または金属水酸化物とを含む硬化性組成物を対象とする。

【0012】

本発明の硬化性組成物の好ましい実施形態はさらに、変性シラン被覆無機充填剤を含む。

【0013】

40

50

本発明の硬化性組成物のさらに好ましい実施形態は分子ふるいを含む。

【 0 0 1 4 】

(発明の詳細な説明)

本発明のポリマーは、硬化されていない (処理されていない) フッ化コポリマーと硬化されたフッ化コポリマーのどちらも含んでいる。そのコポリマーは、ポリヒドロキシ化合物で架橋反応を受け、著しく良好な低温特性を示すエラストマー組成物を形成することが可能である。

【 0 0 1 5 】

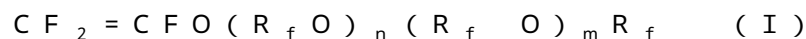
そのコポリマーのポリマー主鎖は、 VF_2 、PAVE、本明細書ではHPFPと呼ばれる2 - ヒドロペンタフルオロプロペン (つまり、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン)、任意選択でTFEの共重合単位から本質的になる。最初の3つのモノマー (および任意選択でTFE) はそれぞれ、ポリマー鎖中に存在しなければならないが、根本的かつ新規なポリマー特性がその付加によって影響を受けない他の付加モノマー単位を含有する高次の共重合ポリマーもまた本発明の範囲内である。例えば、 VF_2 / PAVE / TFE / HPFPのテトラポリマーは、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、およびプロピレンなどの他の共重合ビニルまたはオレフィンモノマーを一般的に約5重量%までの量で含むことが可能である。さらに、本発明のフルオロエラストマーコポリマーは、ポリマー鎖末端に結合したヨウ素を約1重量%まで含むことが可能であり、そのヨウ素は、ヨウ素含有連鎖移動剤を用いて重合中に添加される。

【 0 0 1 6 】

本発明のフルオロエラストマーは、共重合フッ化ビニリデン単位を23 ~ 65重量%、かかる単位を好ましくは33 ~ 55重量%含む。フッ化ビニリデン単位が23重量%未満で存在する場合には、重合速度が大変遅くなる。さらに、良好な低温たわみ性を達成することができない。フッ化ビニリデンのレベルが65重量%を超えれば、結晶領域を含み、低温での耐圧縮永久ひずみ性が乏しく、低減した流体抵抗を特徴とするポリマーが生じる。

【 0 0 1 7 】

コモノマーとしての使用に適したパーフルオロ (アルキルビニル) エーテル (PAVE) は、



の式で示され、

式中、 R_f および R_f は炭素原子2 ~ 6個の異なる直線または枝分れパーフルオロアルキレン基であり、 m および n は独立して0 ~ 10であり、 R_f は炭素原子1 ~ 6個のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロ (アルキルビニル) エーテル (PAVE) を含む。

【 0 0 1 8 】

パーフルオロ (アルキルビニル) エーテルの最も好ましい種類には、

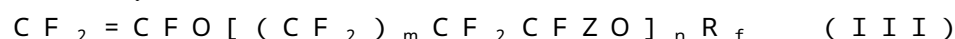


の式で示され、

式中、 X が F または CH_3 であり、 n が0 ~ 5であり、 R_f が1 ~ 6個の炭素原子のパーフルオロアルキル基である組成物が含まれる。

【 0 0 1 9 】

パーフルオロ (アルキルビニル) エーテルの最も好ましい種類には、 n が0または1であり、 R_f が1 ~ 3個の炭素原子を含有するそれらのエーテルが含まれる。かかる過フッ化エーテルの例には、パーフルオロ (メチルビニル) エーテルまたはパーフルオロ (プロピルビニル) エーテルが含まれる。他の有用なモノマーには、



の式で示され、

式中、 R_f は炭素原子1 ~ 6個のパーフルオロアルキル基であり、

$m = 0$ または1であり、 $n = 0 \sim 5$ であり、 $Z = F$ または CF_3 である組成物が含まれる

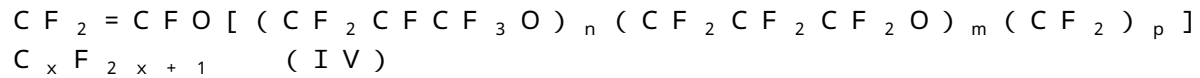
。

【0020】

この種類の好ましい要素は、 R_f が C_3F_7 であり、 $m = 0$ であり、 $n = 1$ である要素である。

【0021】

付加パーフルオロ（アルキルビニル）エーテルモノマーには、



の式で示され、

式中、独立して m および $n = 1 \sim 10$ であり、 $p = 0 \sim 3$ であり、 $x = 1 \sim 5$ である化合物が含まれる。

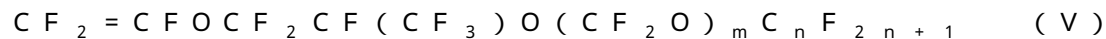
10

【0022】

この種類の好ましい要素には、 $n = 0 \sim 1$ であり、 $m = 0 \sim 1$ であり、 $x = 1$ である化合物が含まれる。

【0023】

有用なパーフルオロ（アルコキシビニル）エーテルの例には、



の式で示され、

式中、 $n = 1 \sim 5$ であり、 $m = 1 \sim 3$ であり、好ましくは $n = 1$ である化合物が含まれる

20

。

【0024】

パーフルオロ（アルキルビニル）エーテルとパーフルオロ（アルコキシビニル）エーテルの混合物もまた用いることができる。

【0025】

本発明のフルオロエラストマーのパーフルオロ（アルキルビニル）エーテル含有量は、25～75重量%の範囲である。パーフルオロ（メチルビニル）エーテルを用いる場合には、フルオロエラストマーは次いで共重合パーフルオロエーテル単位を30～44重量%含有することが好ましい。

【0026】

パーフルオロ（アルキルビニル）エーテルが25重量%未満存在する場合には、フルオロエラストマーの低温特性に悪影響を及ぼす。

30

【0027】

テトラフルオロエチレンの共重合単位は、本発明のフルオロエラストマー中に30重量%までのレベルで存在することもまた可能である。過度に低温たわみ性を損なうことなく、フッ素含有量を増大させる目的のためには、TFEの共重合単位が存在することが望ましい。フッ素含有量が高いと、良好な流体抵抗が促進される。TFEがコモノマーとして存在する場合には、それを少なくとも3重量%の量で共重合することが好ましい。3重量%以上のTFEレベルでは、一部の最終用途での流体抵抗が改善される。TFEレベルが30重量%を超えると、低温圧縮永久ひずみ性およびたわみ性に影響を及ぼすポリマーの結晶性が生じる。

40

【0028】

本発明のポリマー中における第4番目の共重合モノマー単位は、2-ヒドロペンタフルオロプロペン（HPFP）である。HPFPモノマーの詳細な特性は、ポリヒドロキシ硬化剤を用いた架橋反応に加わる、独立した硬化部位モノマーとしてそれが作用することである。共重合HPFPモノマー単位を含有するポリマーは、脱フッ化水素の開始のための、パーフルオロモノマー（例えば、HF₂P/VF₂/HF₂P）によって側面に位置するVF₂の共重合モノマーシーケンスが存在する必要がある。共重合HPFP単位をVF₂/HF₂P共重合鎖に導入することによって、HF₂P/VF₂/HF₂Pシーケンスの反応性を越える部位が生じる。HF₂Pは過フッ化モノマーであり、したがって水素を含有しない。それは脱フッ化水素を受けることができないため、独立した硬化部位モノマーとして作用す

50

るのは不可能である。実際に、ポリヒドロキシ化合物によって有効に硬化するための - C F₂ C F (C F₃) C H₂ C F₂ C F₂ - シーケンスの十分な濃度を提供するために、P M V E の H F P 含有 V F₂ コポリマーは少なくとも約 8 ~ 10 重量%の H F P を含有しなければならない。

【 0 0 2 9 】

H P F P / T F E / P M V E ターポリマーが米国特許第 5 , 4 7 8 , 9 0 2 号および同第 5 , 7 1 9 , 2 4 5 号に開示されている。さらに、付加モノマー約 20 モル%以下を含有する H P F P / T F E / P M V E テトラポリマーがそれに開示されている。高レベルの V F₂ コモノマーを含有する組成物は開示されていない。さらに、米国特許第 5 , 8 7 4 , 5 0 6 号に V F₂ / T F E / H F P / H P F P テトラポリマーが開示されている。そのポリマーは 16 ~ 30 モル%の H F P を含有しなければならない。付加モノマーを 5 モル%まで含有するペンタポリマーもまたそれに開示されている。この参照に開示されているテトラポリマーおよびペンタポリマーは、良好な低温特性を示さず、本発明のポリマーと非常に異なる流体抵抗を有する。

【 0 0 3 0 】

H P F P 含有 V F₂ フルオロエラストマーでは水素の引抜きが容易であるため、本発明のポリマーは、十分なポリヒドロキシ硬化を促進するために、ごく低レベルの H P F P 、つまり 0 . 3 ~ 5 重量%のみを必要とする。これによって他のモノマーレベルを調節し、特有の物理的性質を最大にすることができる。したがって、本発明のポリマーは、ごく低レベルの H P F P を有して優れた硬化特性を示す。それらは高温の圧縮永久ひずみ性および十分な量の共重合 V F₂ を有するポリマーの優れた硬化反応性を維持する。それらはさらに、従来技術のフルオロエラストマーには見出されない優れた低温特性と加工性との組み合わせを示す。H P F P のレベルは、0 . 7 ~ 3 . 0 重量%であることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

遊離基回分法もしくは半回分法、または遊離基乳化重合連続法を用いて、本発明のポリマーを調製することができる。それらはまた、遊離基懸濁重合法によって調製することが可能である。

【 0 0 3 2 】

例えば、乳化連続法を用いた場合、ポリマーは一般に、連続攪拌タンク形反応器中で調製される。重合温度は、圧力 2 から 8 M P a で 40 から 145 の範囲、好ましくは 100 から 135 の範囲にある。滞留時間は 20 から 60 分が好ましい。過硫酸アンモニウムなどの水溶性開始剤の使用による、熱分解または亜硫酸ナトリウムなどの還元剤との反応によって、遊離基の生成が起こる。パーフルオロオクタン酸アンモニウムなどの不活性な界面活性剤を通常、水酸化ナトリウムなどの塩基またはリン酸水素二ナトリウムなどの緩衝剤の添加と共に用いて p H を 3 から 7 の範囲に調節して分散を安定化することができる。減圧で揮発させることによって、未反応モノマーを反応器流出液ラテックスから除去する。ストリップングされたラテックスから凝固させることによって、ポリマーを回収する。例えば、酸を添加してラテックスの p H を約 3 に減少させ、次いで硝酸カルシウム、硫酸マグネシウム、または硫酸アルミニウムカリウムの水溶液などの塩溶液を酸性化したラテックスに加えることによって凝固が起こる。そのポリマーをしょう液から分離し、次いで水で洗浄し、続いて乾燥させる。乾燥後、生成物を硬化することができる。

【 0 0 3 3 】

得られたポリマーの分子量分布を制御するために、重合に連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤の例には、イソプロパノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、マロン酸ジエチル、イソペンタン、1, 3 - ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4 - ジヨードパーフルオロブタン、1, 6 - ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 8 - ジヨードパーフルオロオクタン、ヨウ化メチレン、ヨウ化トリフロロメチル、ヨウ化パーフルオロ (イソプロピル) 、ヨウ化パーフルオロ (n - ヘプチル) が含まれる。ヨウ素含有連鎖移動剤存在下での重合によって、1つのパーフルオロエラストマーポリマー鎖に対して1個または2個のヨウ素原子をその鎖の末端に有するポリマーが生成する (例えば、米国特許第 4 ,

10

20

30

40

50

243, 770号および同第4, 361, 678号を参照のこと)。かかるポリマーは、連鎖移動剤無しに製造したポリマーと比較して、改善された流動性および加工性を有する。一般に、フルオロエラストマー鎖末端に化学結合した約1重量%までのヨウ素、好ましくは0.1~0.3重量%のヨウ素がポリマーに組み込まれる。

【0034】

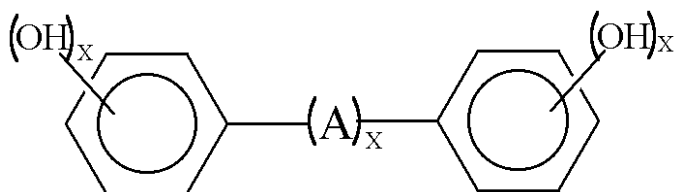
本発明の他の実施形態は、上述のコポリマーおよびポリヒドロキシ硬化剤を含む硬化性組成物である。本発明のポリマーは、アミンおよびアミン誘導体、例えばカルバミン酸エステルでもまた硬化可能である。

【0035】

十分な硬化速度のために促進剤を必要とする既知のポリヒドロキシ芳香族架橋剤のいずれも、本発明のフルオロエラストマーとの使用に適している。通常、フルオロエラストマー（phr）100重量部に対して約0.5~4重量部、通常1~2.5phrの量で架橋剤を添加する。好ましい架橋剤は、ジ-、トリ-、テトラヒドロキシベンゼン、ナフタレン、アントラセン、

【0036】

【化2】



【0037】

の式で示され、式中、Aが炭素原子1~13個の二官能脂肪族、脂環式もしくは芳香族基、またはチオ、オキシ、カルボニル、スルフィニルもしくはスルホニル基などの安定な二価の基であり、任意選択でAが少なくとも1個の塩素またはフッ素原子と置換され、xが0または1であり、nは1または2であるビスフェノールであって、ポリヒドロキシ化合物のいずれかの芳香族環が任意選択で、塩素、フッ素、もしくは臭素のうちの少なくとも1個の原子、または-CHO基、カルボキシルもしくはアシル基（例えば、RがOHまたはC₁~C₈アルキル、アリル、またはシクロアルキル基である-COR）で置換されている。ビスフェノールが説明される上記の式から、どちらの環の（1位以外の）どの位置にでも-OH基を付けてもよいことは理解されよう。2種以上のかかる化合物のブレンドを用いることもまた可能である。

【0038】

先の段落で示したビスフェノールの式を参照すると、Aがアルキレンである場合には、例えば、メチレン、エチレン、クロロエチレン、フルオロエチレン、ジフルオロエチレン、1,3-プロピレン、1,2-プロピレン、テトラメチレン、クロロテトラメチレン、フルオロテトラメチレン、トリフルオロテトラメチレン、2-メチル-1,3-プロピレン、2-メチル-1,2-プロピレン、ペンタメチレンおよびヘキサメチレンである。Aがアルキリデンである場合には、例えば、エチリデン、ジクロロエチリデン、ジフルオロエチリデン、プロピリデン、イソプロピリデン、トリフルオロイソプロピリデン、ヘキサフルオロイソプロピリデン、ブチリデン、ヘプタクロロブチリデン、ヘプタフルオロブチリデン、ペンチリデン、ヘキシリデン、および1,1-クロロヘキシリデンである。Aがシクロアルキレン基である場合には、例えば、1,4-シクロヘキシレン、2-クロロ-1,4-シクロヘキシレン、2-フルオロ-1,4-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、シクロペンチレン、クロロシクロペンチレン、フルオロシクロペンチレン、およびシクロヘプチレンである。さらに、Aはm-フェニレン、p-フェニレン、2-クロロ-1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、o-フェニレン、メチルフェニレン、ジメチルフェニレン、トリメチルフェニレン、テトラメチルフェニレン、1,4-ナフチレン、3-フルオロ-1,4-ナフチレン、5-クロロ-1,4-ナフチレ

ン、1,5-ナフチレン、および2,6-ナフチレンなどのアリーレン基であってもよい。

【0039】

他の有用な架橋剤には、カテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2-メチルヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン、2-t-ブチルヒドロキノン、および1,5-ジヒドロキシナフタレンなどのヒドロキノン、ジヒドロキシベンゼンが含まれる。

【0040】

他のポリヒドロキシ硬化剤には、ビスフェノールアニオンのアルカリ金属塩、ビスフェノールアニオンの第四級アンモニウム塩、およびビスフェノールアニオンの第四級ホスホニウム塩が含まれる。例えば、ビスフェノールAおよびビスフェノールAFの塩である。具体的な例には、ビスフェノールAFの二ナトリウム塩、ビスフェノールAFの二カリウム塩、ビスフェノールAFの一ナトリウム-カリウム塩、およびビスフェノールAFのベンジルトリフェニルホスホニウム塩が含まれる。第四級アンモニウムおよびビスフェノールアニオンのホスホニウム塩、およびその調製は、米国特許第4,957,975号、同第5,648,429号に記載されている。

【0041】

さらに、ジエステルなどの誘導ポリヒドロキシ化合物は有用な架橋剤である。かかる組成物の例には、ビスフェノールAFの二酢酸エステル、スルホニルジフェノールの二酢酸エステル、ヒドロキシノンの二酢酸エステルなどのフェノールのジエステルが含まれる。

【0042】

ポリヒドロキシ化合物を用いて硬化する場合には、一般的に硬化性組成物には加硫促進剤が含まれる。最も有用な促進剤は、第四級ホスホニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩、または第三級スルホニウム塩である。特に好ましい促進剤は、n-テトラブチルアンモニウム硫酸水素、塩化トリブチルアリルホスホニウム、および塩化ベンジルトリフェニルホスホニウムである。他の有用な促進剤は、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム、塩化8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウム、 $[(C_6H_5)_2S^+(C_6H_{13})][Cl]^-$ 、および $[(C_6H_{13})_2S(C_6H_5)^+][CH_3CO_2]^-$ などの、米国特許第5,591,804号、同第4,912,171号、同第4,882,390号、同第4,259,463号、および同第4,250,278号に記載の促進剤が含まれる。一般に、約0.2 phrの促進剤が有効量であり、約0.35~1.5 phrを用いることが好ましい。

【0043】

ビスフェノールの第四級アンモニウムまたはホスホニウム塩を、硬化剤として用いる場合、加硫促進剤の添加は必要ではない。

【0044】

ポリヒドロキシ硬化系は、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、もしくは酸化鉛などの二価金属酸化物、または二価金属水酸化物、または弱酸の金属塩との酸化物および/または水酸化物の混合物から構成される金属化合物もまた含み、混合物は例えば、金属塩を約1~70重量%含有する。有用な弱酸の金属塩の中には、ステアリン酸、安息香酸、炭酸、シュウ酸、および亜リン酸のバリウム、ナトリウム、カリウム、鉛、およびカルシウム塩がある。添加される金属化合物の量は一般に、約1~15 phrであり、約2~10部であることが好ましい。

【0045】

ジアミンおよびカルバミン酸ジアミンもまた、本発明の組成物に用いる有用な硬化剤である。有用なジアミンの例には、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサレンジアミン、トリメチレンジアミン、シンナミリデントリメチレンジアミン、シンナミリデンエチレンジアミン、およびシンナミリデンヘキサメチレンジアミンが含まれる。有用なカルバミ

10

20

30

40

50

ン酸エステル例は、カルバミン酸ヘキサメチレンジアミン、カルバミン酸ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、モノカルバミン酸1,3-ジアミノプロパン、カルバミン酸エチレンジアミン、およびカルバミン酸トリメチレンジアミンである。通常、カルバミン酸エステル約0.1~5 phrを用いる。

【0046】

他の添加剤をフルオロエラストマーに配合し、様々な物理的性質を最も効果的にすることが可能である。かかる添加剤には、カーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、顔料、充填剤、および通常パーフルオロエラストマーの配合に用いられる加工助剤が含まれる。これらの添加剤のいずれも、本発明の組成物に組み込むことが可能であり、目的の使用条件に適した安定性を有する添加剤が提供される。

10

【0047】

組成物の弾性率、引張り強さ、伸び、硬度、耐磨耗性、伝導率、および加工性のバランスをとるための手段として、エラストマー中にカーボンブラックを用いる。カーボンブラックは一般に5~60 phrの重量で有用である。

【0048】

さらに、または代替方法では、フルオロポリマー充填剤が組成物中に存在する。一般に、フルオロポリマー充填剤1から50 phrを使用し、少なくとも約5 phrが存在することが好ましい。フルオロポリマー充填剤は、パーフルオロエラストマー組成物の製造および硬化で用いられる最も高い温度で固体であり、厳密に分配され容易に分散されたプラスチックフルオロポリマーのいずれかである。固体というのは、部分的に結晶性である場合には、フルオロプラスチックがパーフルオロエラストマーの加工温度を超える結晶融点を有することを意味するものである。厳密に分配され、容易に分散されたかかるフルオロプラスチックは通常、マイクロ粉末またはフルオロ添加剤と呼ばれる。通常、マイクロ粉末は一部結晶性ポリマーである。

20

【0049】

好ましい添加剤の種類には、分子ふるい、特にゼオライトが含まれる。分子ふるいゼオライトは、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、およびカルシウムなどのIIA族およびIIIA族元素の結晶性アルミノケイ酸塩である。化学的に、それらは実験式： $M_2/nO \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O$ で表され、式中、yは2以上であり、nはカチオン価であり、wはゼオライトの気孔中に含まれる水を表す。市販のかかる組成物の例には、Molecular Sieve 3A、Molecular Sieve 4A、Molecular Sieve 5A、およびMolecular Sieve 13Xが含まれ、すべてAldrich Chemical株式会社(ウィスコンシン州ミルウォーキー)から市販されている。この種類の添加剤を使用することにより、多くの場合に、発泡を防ぎ、プレス加硫の際の加硫ゴムの熱老化が改善される。一般に、約1~5 phrの使用で十分である。

30

【0050】

他の好ましい添加剤には、変性シラン被覆無機充填剤が含まれる。「変性シラン」というのは、アミノ基またはエポキシ基として少なくとも1つの反応性官能基を含有するシランを意味するものである。本発明に用いられる無機充填剤は、メタケイ酸カルシウム($CaSiO_3$)、特にケイ灰石などのように、ややアルカリ性であることが好ましい。アミノシランとエポキシシランのどちらかで被覆されたケイ灰石が特に好ましい。これらの化合物は、Tremine(登録商標)283 EST(エポキシシラン処理灰石)およびTremine(登録商標)283 AST(アミノシラン処理灰石)として、Quartzwerke GmbH of Freschen(ドイツ)から市販されている。これらの変性シラン被覆無機充填剤は、プレス加硫の際にフルオロエラストマー組成物の発泡を防ぎ、硬化速度を促進する。一般に、約5から80 phrの変性シラン被覆無機充填剤が本発明の組成物中で有用であり、約10から60 phrが好ましい。

40

【0051】

有機スズ水素化物は、使用可能なもう1種類の添加剤である。水素化トリ-n-ブチルス

50

ズ (T B T H) が特に好ましい。これらの水素化スズ充填剤は、本発明の組成物の硬化速度を促進し、弾性率を高め、加硫化合物の耐圧縮永久ひずみ性を改善する。一般に、約 0 . 2 から 1 . 5 p h r の有機スズ水素化物充填剤が有用であり、約 0 . 4 から 0 . 8 p h r が好ましい。

【 0 0 5 2 】

一般に、架橋剤、促進剤、金属酸化物、および他の添加剤は、密閉式ミキサーまたはゴム用ロール機によってポリマーに組み込まれる。次いで、一般に得られた組成物を例えば、圧縮トランスファー成形または射出成形によって、熱および圧力を用いて硬化する。

【 0 0 5 3 】

本発明の硬化性組成物は、ガスケット、管状材料、シール、および他の成形部品の製造に有用である。かかる製品は一般に、様々な添加物を有する硬化性組成物の混合された配合物を圧力下で成形し、その部分を硬化し、次いでそれをポストキュアサイクルにさらすことによって製造される。その硬化された組成物は優れた低温たわみ性および加工性、ならびに優れた熱安定性および耐薬品性を有する。シールおよびガスケットなどの耐油性、耐燃料油性、および低温たわみ性の優れた組み合わせを必要とする用途において、例えば燃料噴射装置、燃料ラインコネクター装置、高温および低温での自動車に関する用途において、それらは特に有用である。

【 0 0 5 4 】

本発明は、ある特定の実施形態によって説明されており、別段の指定がない限り、部およびパーセンテージはすべて重量によるものである。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] フッ化ビニリデン 2 3 ~ 6 5 重量 %、パーフルオロ (アルキルビニル) エーテル 2 5 ~ 7 5 重量 %、テトラフルオロエチレン 0 ~ 3 0 重量 %、2 - ヒドロペンタフルオロプロペン 0 . 3 ~ 5 重量 % の共重合単位から本質的になることを特徴とするフルオロエラストマー。

[2] フルオロエラストマー鎖末端に化学結合したヨウ素を約 1 重量 % まで有することを特徴とする [1] に記載のフルオロエラストマー。

[3] A . フッ化ビニリデン 2 3 ~ 6 5 重量 %、パーフルオロ (アルキルビニル) エーテル 2 5 ~ 7 5 重量 %、テトラフルオロエチレン 0 ~ 3 0 重量 %、2 - ヒドロペンタフルオロプロペン 0 . 3 ~ 5 重量 % およびフルオロエラストマー鎖末端に化学結合したヨウ素 0 ~ 1 重量 % の共重合単位から本質的になるフルオロエラストマーと、

B . ポリヒドロキシ架橋剤と、

C . 加硫促進剤と、

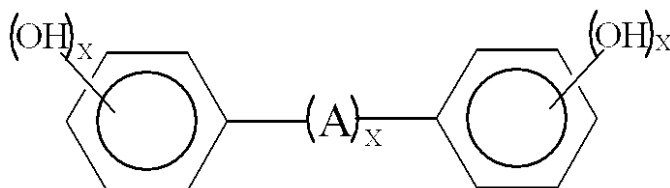
D . 金属酸化物または金属水酸化物と

を含むことを特徴とする硬化性組成物。

[4] さらに、ゼオライトを含むことを特徴とする [3] に記載の組成物。

[5] 前記ポリヒドロキシ架橋剤 B が、i) ジヒドロキシ - 、トリヒドロキシ - 、およびテトラヒドロキシ - ベンゼン、- ナフタレン、および - アントラセン、ii) 下記式で示され、

【 化 1 】



式中、A は安定な二価の基であり、x は 0 または 1 であり、n は 1 または 2 であるビスフェノール、iii) 前記ビスフェノールのジアルカリ塩、iv) 前記ビスフェノールの第四級アンモニウムおよびホスホニウム塩、v) 前記ビスフェノールの第三級スルホニウム塩、vi) フェノールのエステルからなる群から選択される架橋剤であることを特徴と

10

20

30

40

50

する [3] に記載の組成物。

[6] さらに有機スズ水素化物を含むことを特徴とする [3] に記載の組成物。

[7] 前記有機スズ水素化物が、水素化トリ - n - ブチルスズであることを特徴とする [6] に記載の組成物。

[8] さらに、変性シラン被覆無機充填剤を含むことを特徴とする [3] に記載の組成物。

[9] 前記変性シラン被覆無機充填剤が、エポキシシラン被覆ケイ灰石であることを特徴とする [8] に記載の組成物。

[10] 前記変性シラン被覆無機充填剤が、アミノシラン被覆ケイ灰石であることを特徴とする [8] に記載の組成物。

10

[11] さらに、分子ふるいを含むことを特徴とする [3] に記載の組成物。

[12] 前記加硫促進剤 C が、第四級アンモニウム塩、第三級スルホニウム塩、および第四級ホスホニウム塩からなる群から選択されることを特徴とする [3] に記載の硬化性組成物。

[13] 前記加硫促進剤 C が、i) ポリヒドロキシ架橋剤 (B) の第四級アンモニウム塩、ii) ポリヒドロキシ架橋剤 (B) の第四級ホスホニウム塩、および iii) ポリヒドロキシ架橋剤の第三級スルホニウム塩からなる群から選択されることを特徴とする [12] に記載の硬化性組成物。

[14] A . フッ化ビニリデン 23 ~ 65 重量%、パーフルオロ (アルキルビニル) エーテル 25 ~ 75 重量%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 重量%、2 - ヒドロペンタフルオロプロペン 0 . 3 ~ 5 重量%の共重合単位およびフルオロエラストマー鎖末端に化学結合するヨウ素 0 ~ 1 重量%から本質的になるフルオロエラストマーと、

20

B . ジアミンまたはカルバミン酸ジアミン硬化剤とを含むことを特徴とする硬化性組成物。

[15] A) フッ化ビニリデン 23 ~ 65 重量%、パーフルオロ (アルキルビニル) エーテル 25 ~ 75 重量%、テトラフルオロエチレン 0 ~ 30 重量%、2 - ヒドロペンタフルオロプロペン 0 . 3 ~ 5 重量%の共重合単位およびフルオロエラストマー鎖末端に化学結合するヨウ素 0 ~ 1 重量%から本質的になるフルオロエラストマーと、

B) i) ビスフェノール (B) の第四級アンモニウム塩、ii) ビスフェノール (B) の第四級ホスホニウム塩、および iii) ビスフェノールの第三級スルホニウム塩からなる群から選択される化合物と、

30

C) 金属酸化物または金属水酸化物と

から本質的になることを特徴とする硬化性組成物。

[16] フルオロエラストマー 100 部に対してカーボンブラック 5 ~ 60 部の充填剤含有量を有することを特徴とする [15] に記載の組成物。

【 0055 】

(実施例)

試験法

硬化特性

別段の指定がない限り、Monsanto 振動ディスクレオメーター (ODR) を用いて、振幅 1 °、24 分、180 で ASTM D 2084 に対応する条件下で硬化特性を測定した。以下の硬化パラメーターを記録した。

40

【 0056 】

M_H : d N · m 単位での最大トルクレベル

M_L : d N · m 単位での最小トルクレベル

デルタ M : d N · m 単位での最大トルクレベルと最小トルクレベルとの差

t_{s2} : M_L を超えて 2 . 26 d N m の上昇までの分

t_{c50} : 最大トルクの 50 % までの分

t_{c90} : 最大トルクの 90 % までの分

【 0057 】

50

引張特性

別段の指定がない限り、180 で15分間プレス加硫し、次いで232 で24時間、熱いエアオープン内でポストキュアしておいた試験片で硬化応力/ひずみ特性を測定した。以下の物理的性質パラメーターを記録した。試験法はカッコ内に示されている。

【0058】

M₁₀₀ : 伸び率100%でのMPa単位での弾性率 (ISO 37)

T_B : MPa単位での引張り強さ (ISO 37)

T_S : dN/m単位での引裂き強度 (ISO 34、Die B)

E_B : %単位での破断点伸び (ISO 37)

TR-10 : 収縮温度 (ISO 2921)

10

【0059】

TR試験法に従って、長さ50mmの標準試験片を室温で引っ張り、次いでポリマーのT_gより約10 低い温度まで浴 (通常、イソプロパノールが入っている) 中で冷却する。次いで、試験温度が1分につき1 の割合で上昇する間、その試験片を自由に収縮させる。収縮した長さの測定値を、収縮が75%に達するまで2分毎に測定する。TR-10は収縮が10%に達した際の温度である。

【0060】

硬度 (Shore A、ISO 868)

小さなピップ試料の圧縮永久ひずみ (ISO 815)

【0061】

20

実施例1

本発明のポリマーであるポリマー1Aを、十分攪拌された2.0リットルステンレス鋼製の液体で満杯の反応容器中、120 で行われる連続乳化重合によって調製した。脱イオン水に溶解した過硫酸アンモニウム2.68g/h (g/h)、水酸化ナトリウム1.4g/h、パーフルオロオクタン酸アンモニウム3.4g/h、イソプロパノール0.7g/hからなる水溶液を、速度4L/hで反応器に供給した。反応器を、流出液ライン内の背圧コントロールバルブを用いて圧力6.2MPaで、液体で満杯のレベルに維持した。30分後、ダイヤフラム圧縮機により供給される、テトラフルオロエチレン (TFE) 113.1 g/h、フッ化ビニリデン (VF₂) 614.1 g/h、およびパーフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE) 391.2 g/hからなる気体モノマー混合物を導入することによって重合が開始した。さらに15分後、2-ヒドロペンタフルオロプロピレン (HPFP) を気体混合物の残渣に速度32.9g/hで加えた。1.5時間後、流出分散液を6時間回収した。pH4.5を有し、22.0重量%の固体を含有する流出ポリマー分散液を、大気圧で、ガス抜き容器内で残渣モノマーから分離した。希硝酸でpHを約3に低減し、硝酸カルシウム溶液で凝固させることによって、フルオロエラストマー生成物を分散液から分離した。凝固したポリマーを沈降させ、上澄みしょう液を除去し、濾過する前に再度、水に溶解してスラリーにすることによってそのポリマーを2回洗浄した。湿ったクラムを、エアオープン内、約50 ~ 65 で、水分含有量1%未満になるまで乾燥させた。ポリマー約6.7kgを総転化率97%で回収した。TFE単位10.09重量%、VF₂単位53.96重量%、PMVE単位34.05重量%、およびHPFP単位1.9重量%から構成される生成物は、示差走査熱量測定 (加熱モード、10 /分、転移変曲点) により測定された-28 のガラス転移温度を有する非晶質エラストマーであった。そのエラストマーの固有粘度は、メチルエチルケトン中30 で測定した結果、0.87dL/gであり、ムーニー粘度、ML-10 (121) は49であった。

30

40

【0062】

本発明の第2ポリマーであるポリマー1Bを実質的に同じ手法で製造した。脱イオン水に溶解したAPS2.64g/h、水酸化ナトリウム1.2g/h、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2.2 g/hからなる水溶液を、速度4L/hで反応器に供給した。30分後、ダイヤフラム圧縮機により供給される、TFE113.1g/h、VF₂614.1g/h、PMVE391.2g/h、およびHPFP1.9g/hからなる気体モノマー混合物を導入することによって重合が開始した。さらに15分後、2-ヒドロペンタフルオロプロピレン (HPFP) を気体混合物の残渣に速度32.9g/hで加えた。1.5時間後、流出分散液を6時間回収した。pH4.5を有し、22.0重量%の固体を含有する流出ポリマー分散液を、大気圧で、ガス抜き容器内で残渣モノマーから分離した。希硝酸でpHを約3に低減し、硝酸カルシウム溶液で凝固させることによって、フルオロエラストマー生成物を分散液から分離した。凝固したポリマーを沈降させ、上澄みしょう液を除去し、濾過する前に再度、水に溶解してスラリーにすることによってそのポリマーを2回洗浄した。湿ったクラムを、エアオープン内、約50 ~ 65 で、水分含有量1%未満になるまで乾燥させた。ポリマー約6.7kgを総転化率97%で回収した。TFE単位10.09重量%、VF₂単位53.96重量%、PMVE単位34.05重量%、およびHPFP単位1.9重量%から構成される生成物は、示差走査熱量測定 (加熱モード、10 /分、転移変曲点) により測定された-28 のガラス転移温度を有する非晶質エラストマーであった。そのエラストマーの固有粘度は、メチルエチルケトン中30 で測定した結果、0.87dL/gであり、ムーニー粘度、ML-10 (121) は49であった。

50

1 g/h、およびPMVE 391.2 g/hからなる気体モノマー混合物を導入することによって重合が開始した。さらに15分後、HPFPを気体混合物の残渣に加え、速度32.9 g/hで反応器に供給した。1.5時間後、流出分散液2.5時間回収した。pH 4.0を有し、21.7%の固体を含有する流出ポリマー分散液を、残渣モノマーから分離した。希硫酸でpHを約3に低減し、硫酸アルミニウムカリウム溶液で凝固させることによって、フルオロエラストマー生成物を分散液から分離した。ポリマー1Aについて記載のように、凝固したポリマーを処理し、湿ったクラムをエアオープン内、約50 ~ 65 で、水分含有量1%未満になるまで乾燥させた。ポリマー約2.8 kgを総転化率98%で回収した。TFE単位9.99重量%、VF₂単位54.12重量%、PMVE単位33.85重量%、およびHPFP単位2.04重量%から構成される生成物は、示差走査熱量測定(加熱モード、10 /分、転移変曲点)により測定された-29 のガラス転移温度を有する非晶質エラストマーであった。そのエラストマーの固有粘度は、メチルエチルケトン中30 で測定した結果、1.10 dL/gであり、ムーニー粘度、ML-10(121)は89であった。

【0063】

一般には、米国特許第4,214,060号に開示されている方法に従って、第3ポリマーである対照ポリマーAを調製した。それは、硬化部位モノマーの4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1(BTFB)をHPFP部分に用いるという点で、ポリマー1Aおよびポリマー1Bと異なる。そのコポリマーはVF₂単位55重量%、TFE単位10重量%、PMVE単位34.8重量%、およびBTFB単位1.2重量%から構成された。

【0064】

ポリマー1A、ポリマー1Bの試料、および対照ポリマーAを、ゴム用二本ロール機で表Iに示す成分と配合した。上述の試験法に従って測定された、硬化した組成物の硬化特性および物理的性質もまた表Iに示す。

【0065】

試料1A~1Dの物理的性質は、対照ポリマーの物理的性質と比較して遜色がなく、望ましい物理的性質および良好な低温封止性能を有する。さらに、試料1A~1Dは対照よりも成形品を取り出すのがはるかに容易であった。

【0066】

【表1】

10

20

30

表 I

配合	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	対照	
ポリマー 1 A	100	100				
ポリマー 1 B			100	100		
対照ポリマー A					100	
MT カーボンブラック ¹	30	30	30	30	30	
酸化カルシウム V G	6	6	6	6		
水酸化カルシウム					5	10
分子ふるい 1 3 X	3	3	3	3		
V P A No. 2 ²	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
Luperox 101 XL ³					4	
D i a k 番号 8 ⁴					2	
T B A H S ⁵	0.5	0.6	0.5	0.6		
ビスフェノール AF ⁶	2.5	3	2.5	3		
硬化特性						
M _L , d N m	4.23	4.09	7.14	6.92	10.26	20
M _H , d N m	45.6	50.75	43.86	55.54	56.84	
デルタ M, d N m	41.28	46.66	36.72	48.62	46.6	
t _s 2	2.72	2.77	3.22	3.37	1.8	
t c 5 0、分	5.37	6.13	7.26	7.9	3.72	
t c 9 0、分	12.49	11.8	18.04	16.15	7.16	
応力ひずみ特性						
T _B , M P a	12.8	12.4	15.1	15.3	20.1	
E _B , M P a	254	219	244	230	212	
M ₁₀₀ , M P a	4.5	4.7	5	5.3	6.1	30
T S, k N / m	22.5	22.4	20.1	21.8	20.9	
硬度 (Shore A)	71.5	73.1	70.7	72.3	68.7	
T R - 1 0, °C	-26		-26		-28	
圧縮						
70 時間、200°Cでの	37.5	38.8	32	35	26.2	
圧縮永久ひずみ%						

40

【 0 0 6 7 】

¹ T h e r m a x F F N 9 9 0 媒質熱カーボンブラック (L e h m a n n & V o s s 社から市販)

² R i c e B r a n ワックス (D u P o n t D o w E l a s t o m e r s L . L . C . から市販)

³ 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t - ブチルペルオキシ) ヘキサン、4 5 % 活性 (A t o c h e m から市販)

⁴ イソシアヌール酸トリメチルアリル (D u P o n t D o w E l a s t o m e r s L . L . C . から市販)

⁵ 硫酸水素テトラブチルアンモニウム (D u P o n t D o w E l a s t o m e r s L 50

． L ． C ． から市販)

⁶ 4 , 4 (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフェノール (DuPont Dow Elastomers L ． L ． C ． から市販)

【 0 0 6 8 】

実施例 2

本発明のポリマーであるポリマー 2 を、十分攪拌されたステンレス鋼製の液体で満杯の 4 . 0 リットル反応容器中、 1 1 0 °C で行われる連続乳化重合によって、実質的にはポリマー 1 A の調製で説明した手順に従って調製した。脱イオン水に溶解した過硫酸アンモニウム 6 . 4 7 g / h、水酸化ナトリウム 3 . 6 g / h、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 5 . 5 g / h からなる水溶液を、速度 8 L / h で反応器に供給した。30 分後、ダイヤフラム圧縮機により供給される、TFE 5 2 4 . 0 g / h、VF₂ 7 4 8 . 9 g / h、PMVE 8 8 8 . 9 g / h、および HFPF 6 0 . 4 g / h からなる気体モノマー混合物を導入することによって反応を開始した。2 時間後、流出分散液を 4 時間回収した。pH 4 . 5 を有し、2 0 . 9 重量 % の固体を含有する流出ポリマー分散液を、残渣モノマーから分離した。希硫酸で pH を約 3 に低減し、硫酸アルミニウムカリウム溶液で凝固させることによって、フルオロエラストマーを分散液から分離した。凝固したポリマーを実施例 1 に示すように回収した。湿ったクラムを、エアオープン内、約 5 0 °C ~ 6 5 °C で、水分含有量 1 % 未満になるまで乾燥させた。ポリマー約 8 . 4 k g を総転化率 9 5 % で回収した。TFE 単位 2 4 . 5 1 重量 %、VF₂ 単位 3 5 . 1 4 重量 %、PMVE 単位 3 9 . 2 0 重量 %、および HFPF 単位 1 . 1 5 重量 % から構成されるポリマーは、示差走査熱量測定 (加熱モード、1 0 °C / 分、転移変曲点) により測定された - 2 4 °C のガラス転移温度を有する非晶質エラストマーであった。そのエラストマーの固有粘度は、メチルエチルケトン中 3 0 °C で測定した結果、0 . 7 1 d L / g であり、ムーニー粘度、ML - 1 0 (1 2 1) は 1 0 4 であった。

【 0 0 6 9 】

対照ポリマー B を、実質的にはポリマー 1 A と同一の手法で調製した。脱イオン水に溶解した過硫酸アンモニウム 2 . 7 7 g / h、水酸化ナトリウム 0 . 8 0 g / h、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 2 . 2 5 g / h からなる水溶液を、速度 4 L / h で反応器に供給した。30 分後、ダイヤフラム圧縮機により供給される、TFE 3 2 0 . 6 g / h、VF₂ 3 8 9 . 5 g / h、PMVE 4 7 7 . 4 g / h からなる気体モノマー混合物を導入することによって反応を開始した。1 . 5 時間後、流出分散液を 7 時間回収した。残渣モノマーから分離した流出ポリマー分散液は、pH 3 . 2 を有し、2 2 . 6 重量 % の固体を含有していた。ポリマー 1 A について説明したように、フルオロエラストマーを凝固によって分離した。湿ったクラムを、エアオープン内、約 5 0 °C ~ 6 5 °C で、水分含有量 1 % 未満になるまで乾燥させた。ポリマー約 7 . 9 k g を 9 8 % の総転化率で回収した。TFE 単位 2 7 . 2 9 重量 %、VF₂ 単位 3 3 . 3 0 重量 %、PMVE 単位 3 9 . 4 1 重量 % から構成されるポリマーは、メチルエチルケトン中 3 0 °C で測定した固有粘度 0 . 8 8 d L / g、およびムーニー粘度、ML - 1 0 (1 2 1) 1 0 0 を有した。

【 0 0 7 0 】

ポリマー 2 の試料および対照ポリマー B を表 I I に示す成分と配合した。硬化特性を ODR により測定した。共重合 HFPF を含有しない対照 B は本質的に、硬化反応を示さなかった。

【 0 0 7 1 】

【表 2】

表 I I		
配合 (重量部)	試料 2	対照試料 B
ポリマー 2	100	0
対照ポリマー B	0	100
MTカーボンブラック ¹	10	10
T B A H S ²	1	1
ビスフェノール A F ³	2	2
M g O	2	2
C a (OH) ₂	2	2
硬化特性		
M _H d N m	49.7	—
デルタ M, d N m	39.5	0.6
t _s 2、分	2.7	—
t _c 90、分	9.7	—

10

【 0 0 7 2 】

20

¹ T h e r m a x F F N 9 9 0 媒質熱カーボンブラック (L e h m a n n & V o s s 社から市販)

² 硫酸水素テトラブチルアンモニウム (D u P o n t D o w E l a s t o m e r s L . L . C . から市販)

³ 4 , 4 (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノール (D u P o n t D o w E l a s t o m e r s L . L . C . から市販)

【 0 0 7 3 】

実施例 3

本発明のポリマーであるポリマー 3 を、十分攪拌された反応容器中、80 で行われる半回分式乳化重合によって調製した。33 リットル、横向きに攪拌される反応器を、脱イオン、脱酸素水 24.0 リットルおよびパーフルオロオクタン酸アンモニウム 55.0 g でチャージした。反応器を、T F E 10.0 重量%、V F₂ 20.0 重量%、P M V E 35.0 重量%、H P F P 35 重量%の混合物と共に、80 に加熱し、次いで 1.5 M P a に加圧した。次いで、1%過硫酸アンモニウム / 3%リン酸水素二ナトリウムの開始剤溶液試料 40 m l を添加した。V F₂ 55.0 重量%、P M V E 33.0 重量%、T F E 10.0 重量%、H P F P 2.0 重量%の混合物を反応器に供給し、重合の間中、圧力を 1.5 M P a に維持した。モノマー混合物 300 g を反応器に供給した後、1,4-ジヨードパーフルオロブタン 13.6 m l を 1 時間にわたって供給した。ジヨードの添加が完了した後、モノマー消費率を 500 g / 時に維持するのに十分な速度で開始剤を添加した。開始剤溶液 121 m l を必要とする、モノマー混合物 8172 g のすべてを反応器に供給した後、モノマーの添加をやめ、容器から残渣モノマーを除去した。硫酸および硫酸アルミニウムカリウムを添加することによって、得られたエマルジョンを凝固させ、脱イオン水で洗浄した。そのポリマークラムを 60 で 2 日間乾燥した。V F₂ 単位 52.79 重量%、T F E 単位 14.80 重量%、P M V E 単位 30.57 重量%、および H P F P 単位 1.67 重量%、およびヨウ素 0.17 重量%から構成されるポリマー 3 は、ムーニ-粘度、M L - 10 (121) 51 を有した。ポリマー 3 の試料を表 I I I に示す成分と配合した。硬化特性を測定するために、温度 180、回転子振幅 0.5° で用いられる A l p h a T e c h n o l o g i e の M D R を除く試験法に従って、硬化した組成物の硬化特性および物理的性質を測定し、170 で 4 分間プレス加硫し、次いで 230 で 24 時間、エアオープン内でポストキュアしておいたこの組成物のスラブで物理的性質を

30

40

50

測定した。結果を表 I I I に示す。

【 0 0 7 4 】

【 表 3 】

表 I I I

配合 (p h r)	試料 3	
ポリマー 3	100	
Tremin (登録商標) 283 600 E S T ¹	45.0	
MTカーボンブラック ²	2.5	
酸化カルシウム	6.0	10
Elastomag (登録商標) 170 ³	1.0	
分子ふるい 1 3 x	3.0	
ビスフェノール A F ⁴	2.0	
T B A H S ⁵	0.5	
V P A N o. 2 ⁶	1.0	
<u>硬化特性</u>		
M _L , d N m	2.35	
M _H , d N m	26.47	20
t _s 2, 分	0.33	
t _c 9 0, 分	1.81	
<u>応力ひずみ特性</u>		
T _B , M P a	12.9	
E _B , %	157	
M ₁₀₀ , M P a	9.6	
硬度 (Shore A)	77.1	
<u>圧縮</u>		
70 時間、200℃での圧縮永久ひずみ%	36.4	30

【 0 0 7 5 】

¹ アミノシランで処理されたメタケイ酸カルシウム (ドイツ、Q u a r t z w e r k e G m b H F r e s c h e n から市販)

² T h e r m a x F F N 9 9 0 媒質熱カーボンブラック (L e h m a n n & V o s s 社から市販)

³ 酸化マグネシウム (M o r t o n P e r f o r m a n c e C h e m i c a l s 社から市販)

⁴ 4 , 4 (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノール (D u P o n t D o w E l a s t o m e r s L . L . C . から市販)

⁵ 硫酸水素テトラブチルアンモニウム (D u P o n t D o w E l a s t o m e r s L . L . C . から市販)

⁶ R i c e B r a n ワックス (D u P o n t D o w E l a s t o m e r s L . L . C . から市販)

【 0 0 7 6 】

実施例 4

本発明のポリマーであるポリマー 4 を、十分攪拌されたステンレス鋼製の液体で満杯の反応容器中、連続乳化重合によって調製した。反応器を 1 2 5 に加熱し、水溶液を速度 4

L/hで供給した。水性供給材料は、脱イオン水に溶解した過硫酸アンモニウム（APS）1.58 g/h、水酸化ナトリウム1.2 g/h、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（FC-143）2.2 g/h、イソプロパノール0.47 g/hからなる。反応器を、流出液ライン内の背圧コントロールバルブを用いて圧力6.2 MPaで、液体で満杯に維持した。30分後、ダイヤフラム圧縮機により供給される、テトラフルオロエチレン（TFE）88.2 g/h、フッ化ビニリデン（VF₂）614.1 g/h、およびパーフルオロ（メチルビニル）エーテル（PMVE）413.8 g/hからなる気体モノマー混合物を導入することによって反応を開始した。15分後、他の気体モノマー、2-ヒドロペンタフルオロプロピレン（HPFP）35.2 g/hを気体混合物の残渣に加えた。1.5時間後、流出分散液を5時間回収した。

10

【0077】

その流出分散液を、大気圧で、ガス抜きした容器内で残渣モノマーから分離した。その流出分散液はpH4.6を有し、21.4重量%の固体を含有した。希硫酸でpHを約3に低減し、硫酸アルミニウムカリウム溶液で凝固させることによって、フルオロエラストマーを分散液から分離した。凝固したポリマーを沈降させ、上澄みしょう液を除去し、濾過する前に、再度水に溶解してスラリーにすることによってそのポリマーを2回洗浄した。湿ったクラムを、エアオープン内、約50 ~ 65 °Cで、水分含有量1%未満になるまで乾燥させた。

【0078】

ポリマー生成物を総転化率97%で回収した。そのポリマーは、TFE7.8重量%、VF₂54.29重量%、PMVE35.98重量%、およびHPFP1.93重量%の組成物を有した。そのポリマーは、示差走査熱量測定（加熱モード、10 °C/分、転移変曲点）により測定された-29 °Cのガラス転移温度を有する非晶質エラストマーであった。フルオロエラストマーの固有粘度は、メチルエチルケトン中30 °Cで測定した結果、1.14 dL/gであり、ムーニー粘度は、ML-10（121 °C）= 82と測定された。

20

【0079】

ポリマー4をゴム用二本ロール機で表IVに示す添加剤と配合した。試験法（振幅1°、180 °C、12分を除く）に従って測定された硬化特性もまた表IVに示す。水素化トリ-n-ブチルスズを含有する試料4Aは、水素化スズを含有しない試料4Bよりもはるかに速い硬化速度（70.5 dNm/分）を示した。

30

【0080】

【表4】

表 I V

配合 (p h r)	試料 4 A	試料 4 B	
ポリマー 4	100	100	
MTカーボンブラック ¹	30	30	
Elastomag 170 ²	3	3	
酸化カルシウム VG	6	6	
分子ふるい 13x	3	3	
VC50 ³	2.5	2.5	10
VPA No. 2 ⁴	1.0	0	
水素化トリ-n-ブチルスズ	0	1.0	
<u>硬化特性</u>			
M _L , m	11.5	12.2	
M _H , Nm	54.6	55.7	
デルタM, Nm	43.1	43.5	
t ₅₀ , 分	1.56	1.10	
t _{c50} , 分	2.51	1.58	
t _{c90} , 分	3.87	2.39	20
ピーク速度, dNm/分	39	70.5	

【0081】

¹ Thermax FFN990 媒質熱カーボンブラック (Lehmann & Voss 社から市販)

² 酸化マグネシウム (Morton Performance Chemicals 社から市販)

³ 塩化ベンジルトリフェニルホスホニウムと反応させたビスフェノールAFの80重量% / 20重量%の塩 (DuPont Dow Elastomers L.L.C. から市販) 30

⁴ Rice Bran ワックス (DuPont Dow Elastomers L.L.C. から市販)

【0082】

実施例 5

本発明のポリマーであるポリマー5を乳化重合によって調製した。連続乳化重合を十分攪拌されたステンレス鋼製の液体で満杯の反応容器で行った。反応器を110℃に加熱し、水溶液を速度3L/hで供給した。水性供給材料は、脱イオン水に溶解した過硫酸アンモニウム (APS) 1.27g/時 (h/g)、水酸化ナトリウム0.91g/h、パーフルオロオクタ酸アンモニウム (FC-143) 1.7g/h、イソプロパノール0.35g/hからなる。反応器を、流出液ライン内の背圧コントロールバルブを用いて圧力6.2MPaで、液体で満杯に維持した。30分後、ダイヤフラム圧縮機により供給される、テトラフルオロエチレン (TFE) 61.2g/h、フッ化ビニリデン (VF₂) 462.4g/h、およびパーフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE) 321.7g/hからなる気体モノマー混合物を導入することによって反応を開始した。15分後、他の気体モノマー、2-ヒドロペンタフルオロプロピレン (HPFP) 27.0g/hを気体混合物の残渣に加えた。1.5時間後、流出分散液を6時間回収した。 40

【0083】

その流出分散液を、大気圧で、ガス抜きした容器内で残渣モノマーから分離した。その流 50

出分散液はpH 5.8を有し、21.4重量%の固体を含有した。希硝酸でpHを約3に低減し、硝酸カルシウム溶液で凝固させることによって、フルオロエラストマーを分散液から分離した。凝固したポリマーを沈降させ、上澄みしょう液を除去し、濾過する前に、再度水に溶解してスラリーにすることによってそのポリマーを2回洗浄した。湿ったクラムを、エアオープン内、約50～65で、水分含有量1%未満になるまで乾燥させた。

【0084】

ポリマー生成物を総転化率97%で回収した。そのポリマーは、TFE 7.16重量%、VF₂ 54.06重量%、PMVE 36.85重量%、およびHPFP 1.9重量%の共重合モノマー組成物を有した。そのポリマーは、示差走査熱量測定（加熱モード、10 /分、転移変曲点）により測定された-28のガラス転移温度を有する非晶質エラストマーであった。フルオロエラストマーの固有粘度は、メチルエチルケトン中30で測定した結果、1.22 dL / gであり、ムーニー粘度は、ML - 10 (121) = 98と測定された。

【0085】

ポリマー5をゴム用二本ロール機で表Vに示す添加剤と配合した。硬化した組成物の硬化特性および物理的性質を試験法に従って測定し、それをまた表Vに示す。

【0086】

【表5】

配合, phr	表V						
	5A	5B	5C	5D	5E	5F	5G
ポリマー5	100	100	100	100	100	100	100
MTカーボンブラック ¹	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Tremin(登録商標)283 400 EST ²	45	0	0	0	0	0	0
Tremin(登録商標)283 600 EST ³	0	45	0	0	0	0	0
Tremin(登録商標)283 600 AST ⁴	0	0	45	0	0	0	0
Tremin(登録商標)283 EST 800M ⁵	0	0	0	45	0	0	0
Tremin(登録商標)283 800 TST ⁶	0	0	0	0	45	0	0
Nyad(登録商標)400 ⁷	0	0	0	0	0	45	0
Blanc Fixe Micro ⁸	0	0	0	0	0	0	70
酸化カルシウムVG	6	6	6	6	6	6	6
Elastomag(登録商標)170 ⁹	1	1	1	1	1	1	1
分子ふるい13x	3	3	3	3	3	3	3
ビスフェノールAF ¹⁰	2	2	2	2	2	2	2
TBAHS ¹¹	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
VPA No. 2 ¹²	1	1	1	1	1	1	1

【0087】

¹ Thermax FFN990 媒質熱カーボンブラック (Lehmann & Voss社から市販)

² エポキシシラン被覆ケイ灰石

³ エポキシシラン被覆ケイ灰石

⁴ アミノシラン被覆ケイ灰石

⁵ エポキシシラン被覆ケイ灰石

⁶ メチルシラン被覆ケイ灰石

⁷ 非被覆ケイ灰石

10

20

30

40

50

⁸ 沈殿 BaSO₄⁹ 酸化マグネシウム (Morton Performance Chemicals 社から市販)¹⁰ 4, 4 (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフェノール (DuPont Dow Elastomers L. L. C. から市販)¹¹ 硫酸水素テトラブチルアンモニウム (DuPont Dow Elastomers L. L. C. から市販)¹² Rice Bran ワックス (DuPont Dow Elastomers L. L. C. から市販)

【0088】

10

【表6】

表V (つづき)

硬化特性

M _L , dNm	3.26	3.07	3.47	3.65	3.71	2.64	3.06
M _H , dNm	22.9	24.5	23.6	24.4	24.6	21.1	22.1
デルタM, dNm	19.6	21.4	20.1	20.7	20.9	18.5	19.0
t _s 2、分	0.55	0.48	0.58	0.53	0.48	0.94	1.17
t _c 50、分	0.79	0.66	0.8	0.72	0.65	1.44	2.45
t _c 90、分	1.95	2.01	2.2	2.38	2.79	2.75	7.55
ピーク速度、dNm/分	42.7	58.9	45.9	54.7	58.4	22.5	6.8

応力ひずみ特性

T _B , MPa	12.6	14.1	14.2	15.6		10.1	11.4
E _B , %	177.6	178	173	169		196	210
M ₁₀₀ , MPa	8.7	8.8	9.4	9.7		7.3	5.8
硬度 (Shore A)	73.7	73.9	74.1	74.9		72.1	73.9

圧縮

70 時間、200℃での 圧縮永久ひずみ%	32.7	30.1	30.7	30.4		38.9	36.9
発泡	No	No	No	No	Yes	No	No

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I
C 0 8 K	5/00	(2006.01)	C 0 8 K 5/00
C 0 8 K	5/13	(2006.01)	C 0 8 K 5/13
C 0 8 K	5/17	(2006.01)	C 0 8 K 5/17
C 0 8 K	5/57	(2006.01)	C 0 8 K 5/57
C 0 8 K	9/06	(2006.01)	C 0 8 K 9/06
C 0 8 L	27/12	(2006.01)	C 0 8 L 27/12

(72)発明者 ウォルター ワーナー シュミージェル
アメリカ合衆国 1 9 8 0 7 デラウェア州 ウィルミントン ヘイズリット ウェイ 7

合議体

審判長 田口 昌浩

審判官 藤本 保

審判官 須藤 康洋

(56)参考文献 特開平 1 0 - 3 6 4 5 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08C 19/00-19/44, C08F 6/00-246/00, C08K 3/00-13/08, C08L 1/00-101-16