

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4021960号
(P4021960)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 27/12	(2006.01)	CO8L 27/12
CO8F 8/00	(2006.01)	CO8F 8/00
CO8K 5/01	(2006.01)	CO8K 5/01
CO8K 5/02	(2006.01)	CO8K 5/02
CO8K 5/14	(2006.01)	CO8K 5/14

請求項の数 11 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-276311
 (22) 出願日 平成8年10月18日(1996.10.18)
 (65) 公開番号 特開平9-124871
 (43) 公開日 平成9年5月13日(1997.5.13)
 審査請求日 平成15年7月14日(2003.7.14)
 (31) 優先権主張番号 M195 A 002178
 (32) 優先日 平成7年10月20日(1995.10.20)
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

(73) 特許権者 392001645
 オーシモント エス. ピー. エー.
 AUSIMONT SOCIETA PER
 R AZIONI
 イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウ
 リリオ ボッシ 3
 (74) 代理人 100065248
 弁理士 野河 信太郎
 (72) 発明者 イヴァン ウラッシクス
 イタリア国、ジェノバ、ラパッロ、ヴィア
 ジー、マメリ 104/16エー
 (72) 発明者 ヴィトウ トウテッリ
 イタリア国、ミラノ、ヴィアレ コーシカ
 46

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロエラストマー用の硬化剤及びフルオロエラストマー

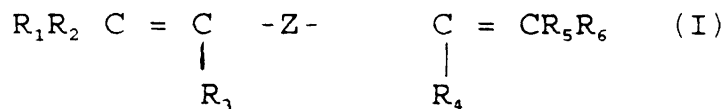
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

必須成分として、

(i) 一般式(I) :

【化1】

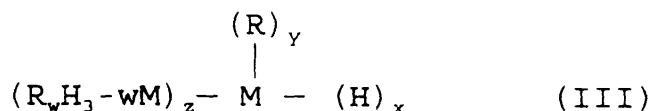


(式中、 $R_1 \sim R_6$ は互いに同一又は異なって、水素原子又は $C_1 - C_5$ のアルキル基、 Z は任意に酸素原子を含有する $C_1 - C_{18}$ の線状又は分枝状アルキレン又はシクロアルキレン基、又は(ペル)フルオロポリオキシアルキレン基)

を有するビスオレフィンからなる架橋剤、及び

(ii) 一般式(III) :

【化2】



(式中、 M は Sn 、 Si 、 Ge 、 Pb から選択され、 x は1~3の整数、 y 及び z は $y +$

$z = 4 - x$ を満たす 0 ~ 3 の整数、 w は 1 ~ 3 の整数、置換基 R は互いに同一又は異なって、任意にニトリル及びノ又はヒドロキシル基を含有してもよい $C_1 - C_4$ のアルキル、 $C_6 - C_{12}$ のアリール、 $C_7 - C_{14}$ のアリールアルキル及びアルキルアリールから選択される) の金属有機水素化物を含むことからなるブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する、過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤。

【請求項 2】

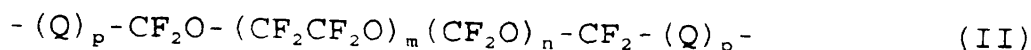
一般式 (I) の Z が、 $C_4 - C_8$ のペルフルオロアルキレン基、又は $-CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)O-$ 、 $-CFX_1O-$ (式中、 X_1 は F 又は CF_3)、 $-CF_2CF_2CF_2O-$ 及び $-CF_2CF_2CH_2O-$ から選択される単位からなる (ペル)フルオロポリオキシアリレン基であり、 $R_1 \sim R_6$ が、水素原子である請求項 1 によるブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する、過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤。

10

【請求項 3】

Z が、一般式 (II) :

【化 3】



(式中、 Q は $C_1 - C_{10}$ のアルキレン又はオキシアリレン基、 p は 0 又は 1、 m 及び n は、 m/n 比が 0.2 ~ 5 の間で、前記 (ペル)フルオロポリオキシアリレン基の分子量が 500 ~ 10,000 になるような数) である (ペル)フルオロポリオキシアリレン基である請求項 2 によるブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する、過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤。

20

【請求項 4】

(i) の架橋剤が硬化対象のフルオロエラストマーに対して 0.5 ~ 10 重量%で、(ii) の有機金属水素化物が硬化対象のフルオロエラストマーに対して 0.2 ~ 10 重量%である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つによるブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する、過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤。

【請求項 5】

硬化対象のフルオロエラストマーが、二重結合の各炭素原子に少なくとも 1 つのフッ素原子 (他の原子がフッ素原子、水素原子又は $C_1 - C_{10}$ のフルオロアルキル又はフルオロアルコキシである) を含む少なくとも末端不飽和であるフッ化オレフィンを含むテトラフルオロエチレン (TFE) 又はビニリデンフルオリド (VDF) のコポリマー、又は上記フッ化オレフィンのコポリマーであり、両タイプ共にビニルエーテル及びノ又は非フッ化オレフィンが存在できる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つによるブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する、過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤。

30

【請求項 6】

硬化対象のフルオロエラストマーが、

(1) VDF に基づくコポリマーで、VDF が $C_2 - C_8$ のペルフルオロオレフィン; $C_2 - C_8$ のクロロ及びノ又はブロム及びノ又はヨードフルオロオレフィン; (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) $CF_2 = CFOR_{f_1}$ (式中、 R_{f_1} は $C_1 - C_6$ の (ペル)フルオロアルキル); ペルフルオロオキシアリルビニルエーテル $CF_2 = CFOX_1$ (式中、 X_1 は 1 以上のエーテル基を有する $C_1 - C_{12}$ のペルフルオロオキシアリル); $C_2 - C_8$ の非フッ化オレフィン (OL) から選択された少なくとも 1 つのコモノマーとして共重合されている;

40

(2) TFE に基づくコポリマーで、TFE が (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) $CF_2 = CFOR_{f_2}$ (式中、 R_{f_2} は R_{f_1} と同一)、ペルフルオロアルキルビニルエーテル $CF_2 = CFOX_0$ (式中、 X_0 は X_1 と同一)、水素及びノ又はクロム及びノ又はブロム及びノ又はヨウ素原子含有の $C_2 - C_8$ のフルオロオレフィン; $C_2 - C_8$ の非

50

フッ化オレフィン(01)から選択された少なくとも1つのモノマーとして共重合されているものから選択される請求項5によるブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する、過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤。

【請求項7】

(1)における $C_2 - C_8$ のペルフルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレン(TFE)及びヘキサフルオロプロペン(HFP)から選択され、(1)における $C_2 - C_8$ のクロロ及び/又はブロム及び/又はヨードフルオロオレフィンが、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)及びプロモトリフルオロエチレンから選択され、(1)における(ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE) $CF_2 = CFOR_{f_0}$ における R_{f_0} の $C_1 - C_6$ の(ペル)フルオロアルキルが、トリフルオロメチル、ブromoジフルオロメチル及びペンタフルオロプロピルから選択され、(1)におけるペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル $CF_2 = CFOX_1$ における X_1 の $C_1 - C_{12}$ のペルフルオロオキシアルキルが、ペルフルオロ-2-プロポキシプロピルであり、(1)における $C_2 - C_8$ の非フッ化オレフィン(01)が、エチレン及びプロピレンから選択され、(2)における $C_2 - C_8$ の非フッ化オレフィン(01)が、エチレンである請求項6に記載の過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤。

10

【請求項8】

基本の硬化対象のフルオロエラストマーが、

(a) VDF 45 ~ 85%、HFP 15 ~ 45%、TFE 0 ~ 30% ; (b) VDF 50 ~ 80%、PAVE 5 ~ 50%、TFE 0 ~ 20% ; (c) VDF 20 ~ 30%、O11 0 ~ 30%、HFP及び/又はPAVE 18 ~ 27%、TFE 10 ~ 30% ; (d) TFE 50 ~ 80%、PAVE 20 ~ 50% ; (e) TFE 45 ~ 65%、O120 ~ 55%、VDF 0 ~ 30% ; (f) TFE 32 ~ 60%、O110 ~ 45%、PAVE 20 ~ 40% ; (g) TFE 33 ~ 75モル%、PVE 15 ~ 45モル%、VDF 10 ~ 22モル%から選択される組成物である請求項5 ~ 7のいずれか1つによるブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する、過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤。

20

【請求項9】

請求項1 ~ 8のいずれか1つに記載の硬化剤及びフルオロポリマーからなる硬化前のフルオロエラストマー。

30

【請求項10】

請求項1 ~ 8のいずれか1つに記載の硬化剤及びフルオロポリマーからなる硬化後のフルオロエラストマー。

【請求項11】

ガasket又はシールリング用である請求項10に記載のフルオロエラストマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、改良された加工性と高温での高い耐熱性を有する新規なフルオロエラストマー組成物に関する。

40

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

フルオロエラストマーの硬化は、イオン及び過酸化物の両方により行うことができることが知られている。

イオン硬化において、例えばビスフェノールAFのようなポリヒドロキシ化合物と、例えばテトラアルキルアンモニウム、ホスホニウム又はアミノホスホニウム塩のような促進剤との組み合わせからなる適当な硬化剤が、フルオロエラストマーに添加される。

【0003】

過酸化硬化において、ポリマーは過酸化物の存在下でラジカルを形成しうる硬化部位を含有しなければならない。従って、鎖中にヨウ素及び/又はブロムを含む硬化部位モノマー

50

が導入される（例えば、米国特許第4,035,565号、米国特許第4,754,165号及びヨーロッパ特許第199,138号に記載）か、又は重合相で示された系に或いは同時に、ヨウ素及び/又はブロム含有の連鎖移動剤が用いられ、これがヨウ素化及び/又はブロム化鎖末端を与える（例えば、米国特許第4,243,770号及び米国特許第5,173,553号参照）。過酸化ルートによる硬化は、公知の技術に従って、加熱によってラジカルを発生しうる過酸化剤、例えば、ジ-t-ブチルペルオキシド及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン等のようなジアルキルペルオキシドを添加して行われる。

【0004】

次いで、硬化ブレンドに：

- ・硬化助剤（最も普通に使用されるのはトリアリル-シアヌレート、好ましくはトリアリルイソシアヌレート（TAIC）など）；
 - ・金属化合物（例えば、Mg、Ca等のような二価の金属の酸化物又は水酸化物から選択される）；
 - ・他の通常の添加剤（ミネラル充填剤、顔料、抗酸化剤、安定剤など）
- のような他の製品が加えられる。

【0005】

過酸化ルートで硬化されたフルオロエラストマーと比較して、イオンの硬化したフルオロエラストマーは、成形するハンドメイド製品に関して、加工性が改良され、高温での耐熱性が改良される。

実際に、イオン硬化によって硬化された製品は、良好な最終特性、特に250以上の温度でも耐熱性を保持したものが得られる。過酸化ルートで硬化されたフルオロエラストマーは、その代わりに230までで用いることができる。これは高温では機械特性の明白な損失を示し、特に破断伸びは100%より高い変動を示す。従って、過酸化硬化は、230より高い耐熱性を有するフルオロエラストマーを与えない。

しかしながら、イオン硬化の欠点は、ハンドメイド物品が過酸化硬化で得られたものより低い耐薬品性を示すことに基づく。

【0006】

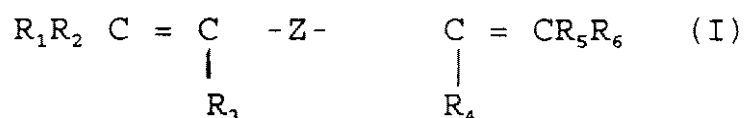
本発明の目的は、過酸化ルートで硬化されたフルオロエラストマーにおいて、成形するハンドメイド物品を、200以上、特に250以上の高温での改良される耐熱性と組み合わせる際に、改良される加工性を示す配合を得ることである。前記フルオロエラストマーの応用は、ガスケット及びシールリングの分野である。

【0007】

また、本発明の目的は、必須成分として、一般式（I）：

【0008】

【化4】



【0009】

（式中、 $R_1 \sim R_6$ は互いに同一又は異なって、水素原子又は $C_1 - C_5$ のアルキル基、Zは任意に酸素原子を含有する $C_1 - C_{18}$ の線状又は分枝状アルキレン又はシクロアルキレン基、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化されているか、又は（ペル）フルオロポリオキシアルキレン基）

を有するビスオレフィンからなる架橋剤として含むブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する過酸化ルートで硬化しうるフルオロエラストマー用の硬化系である。

【0010】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

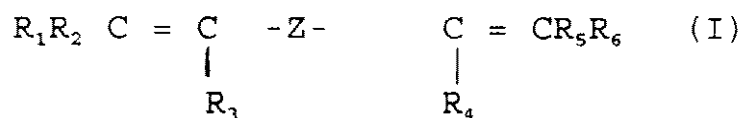
以後に記載するとき特定の硬化系が使用されると、上記した技術的課題が解決しうることを驚くべきごとにかつ意外にも見出した。

かくして本発明によれば、必須成分として、

(i) 一般式(I) :

【0011】

【化5】



10

【0012】

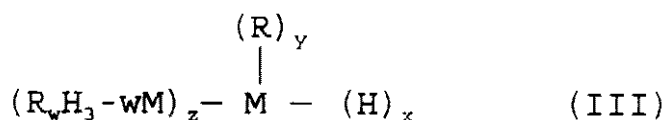
(式中、 $R_1 \sim R_6$ は互いに同一又は異なって、水素原子又は $C_1 - C_5$ のアルキル基、 Z は任意に酸素原子を含有する $C_1 - C_{18}$ の線状又は分枝状アルキレン又はシクロアルキレン基、又は(ペル)フルオロポリオキシアルキレン基)

を有するビスオレフィンからなる架橋剤、及び

(ii) 一般式(III) :

【0013】

【化6】



20

【0014】

(式中、 M は Sn 、 Si 、 Ge 、 Pb から選択され、 x は 1 ~ 3 の整数、 y 及び z は $y + z = 4 - x$ を満たす 0 ~ 3 の整数、 w は 1 ~ 3 の整数、置換基 R は互いに同一又は異なって、任意にニトリル及び/又はヒドロキシル基を含有してもよい $C_1 - C_4$ のアルキル、 $C_6 - C_{12}$ のアリール、 $C_7 - C_{14}$ のアリールアルキル及びアルキルアリールから選択される)の金属有機水素化物を含むことからなるブロムと任意にヨウ素を含有し、ブロムが常にヨウ素より多く含有する、過酸化ルートで硬化するフルオロエラストマー用の硬化剤 (本明細書では「硬化系」ともいう)が提供される。

30

【0015】

【発明の実施の形態】

一般式(I)において、 Z は好ましくは $C_4 - C_{12}$ 、より好ましくは $C_4 - C_8$ のペルフルオロアルキレン基、一方、 $R_1 \sim R_6$ は好ましくは水素原子である。

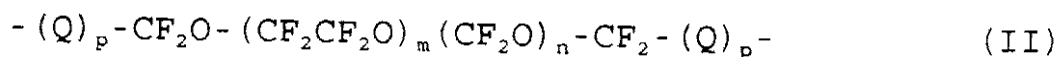
Z が(ペル)フルオロポリオキシアルキレン基のとき、 Z は、 $-CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)O-$ 、 $-CFX_1O-$ (式中、 X_1 は F 、 CF_3)、 $-CF_2CF_2CF_2O-$ 、 $-CF_2CF_2CH_2O-$ から選択される単位からなることができる。

【0016】

好ましくは、(ペル)フルオロポリオキシアルキレン基は、一般式(II) :

【0017】

【化7】



40

【0018】

(式中、 Q は $C_1 - C_{10}$ のアルキレン又はオキシアルキレン基、 p は 0 又は 1、 m 及び n は、 m/n 比が 0.2 ~ 5 の間で、前記(ペル)フルオロポリオキシアルキレン基の分子

50

量が500~10,000、好ましくは1,000~4,000となる数)である。好ましくは、Qは、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ (式中、sは1~3の整数)から選択される。一般式(I)(式中、Zはアルキレン又はシクロアルキレン基)のビスオレフィン、例えばI.L.Knunyants et al in Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1964(2), 384-6に記載されたものに従って製造でき、一方(ペル)フルオロポリオキシアルキレン配列を含有するビスオレフィンは、米国特許第3,810,874号に記載されている。

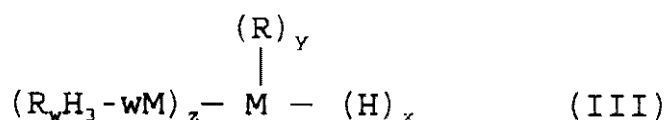
【0019】

架橋剤(i)の量は、一般にポリマーに対して0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%からなる量で硬化に充分である。 10

有機金属水素化物(ii)は、一般式(III)で示される。

【0020】

【化8】



【0021】

(式中、MはSn、Si、Ge、Pbから選択され、xは1~3の整数、y及びzはy+z=4-xを満たす0~3の整数、wは1~3の整数、置換基Rは互いに同一又は異なって、フルオロエラストマーに対して0.2~10重量%、好ましくは0.5~2重量%からなる量で、任意にニトリル及び/又はヒドロキシル基を含有してもよいC₁-C₄のアルキル、C₆-C₁₂のアリール、C₇-C₁₄のアリールアルキル及びアルキルアリールから選択される) 20

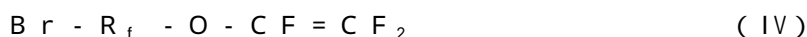
一般式(III)の水素化物は公知化合物である(例えば、J. Am. Chem. Soc., 116, (1994), 4521-4522頁参照)。x=1でw=3の水素化物は、例えばトリ(n-ブチル)水素化錫、トリ(エチル)シリル-ヒドريد、ジ(トリメチルシリル)-シリルメチル-ヒドريد、トリ(トリメチルシリル)-シリルヒドريد等、又はそれらの混合物が特に好ましい。 30

【0022】

上記したようにブロムを含有するフルオロエラストマーは、公知物質である。これらは、ポリマーの全重量に対して、一般に0.001~5重量%、好ましくは0.01~2.5重量%の量のブロムを含有する。ブロム原子は、鎖に沿って及び/又は末端位置に存在できる。

鎖に沿ってブロム原子を導入するには、フルオロエラストマーの基本のモノマーの共重合化を、ブロムを含有する適当なフッ化コモノマー、硬化部位モノマーと共に行われる(例えば、米国特許第4,745,165号、同第4,831,085号及び同第4,214,060号参照)。このようなコモノマーは、例えば次のものから選択できる。 40

(a)一般式(IV):



(式中、R_fは任意にクロル原子及び/又はエーテル性酸素を含有するC₁-C₁₂の(ペル)フルオロアルキレン、例えばBrCF₂-O-CF=CF₂、BrCF₂CF₂-O-CF=CF₂、BrCF₂CF₂CF₂-O-CF=CF₂、CF₃CFBrCF₂-O-CF=CF₂等)

のブromo(ペル)フルオロアルキル-ペルフルオロビニルエーテル;

(b)一般式(V):



(式中、R'_fは任意にクロル原子を含有するC₁-C₁₂の(ペル)フルオロアルキレン 50

、例えばプロモトリフルオロエチレン、1 - プロモ - 2 , 2 - ジフルオロエチレン、プロモ - 3 , 3 , 4 , 4 - テトラフルオロブテン - 1、4 - プロモ - ペルフルオロブテン - 1 等)

のプロモ - (ペル)フルオロオレフィン。

【0023】

最終ポリマー中におけるブロム化コモノマーの単位は、一般に0.01~3モル%、好ましくは0.1~1モル%の量で存在する。

代わりに又はブロム化コモノマーに加えて、フルオロエラストマーは、米国特許第4,501,869号に記載のように、ポリマーの製造中に反応媒体に導入される適当なブロム化連鎖移動剤から由来のブロム原子を末端位に含むことができる。このような連鎖移動剤は、式 $R_{f_0}(Br)_{x_0}$ (式中、 R_{f_0} は任意にクロル原子を含有する $C_1 - C_{12}$ の(ペル)フルオロアルキル又はクロロフルオロアルキル基で、 x_0 は1又は2)を有する。これらは CF_2Br_2 、 $Br(CF_2)_2Br$ 、 $Br(CF_2)_4Br$ 、 CF_2ClBr 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 等から選択できる。末端位におけるブロムの量は、フルオロエラストマーの重量に対して、一般に0.001~1重量%、好ましくは0.01~0.5重量%である。

【0024】

フルオロエラストマーは、ブロムに加えて任意にヨウ素原子をも含むことができ、その量はフルオロエラストマーに対して、一般に0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。

架橋剤(i)の量は、硬化でブロムを含有するような量でなければならない。従って、ヨウ素の量は一般にブロムの量より少なく、ブロムが硬化に関与し硬化製品の良好な特性を持ったポリマーを得るような量である。

【0025】

このようなヨウ素原子の導入は、 $C_2 - C_{10}$ のヨウ素オレフィンのようなヨウ素硬化部位コモノマー(例えば、米国特許第4,035,565号及び同第4,694,045号)、ヨードフルオロアルキルビニルエーテル(米国特許第4,745,165号、同第4,564,662号及びヨーロッパ特許第95107005.1号)を添加して行うことができる。また、 $R_f(I)_x(Br)_y$ (式中、 R_f は上記の意味を有し、 x' と y' は $1 \leq x' + y' \leq 2$ の関係をもつ0~2の整数で、 x' は0よりも大きい)のようなヨウ素化連鎖移動剤の添加によって、鎖末端としてヨウ素を導入できる(例えば、米国特許第4,243,770号及び同第4,943,622号)。

【0026】

また、ヨーロッパ特許出願第407,937号に従って、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のヨウ素化物又はブロム化物を用いることによっても、鎖末端としてヨウ素を導入することができる。

ブロム、任意にヨウ素を含有する連鎖移動剤を組合わせるか、又はその代わりに、酢酸エチルやマロン酸ジエチル等のような当該分野で公知の他の連鎖移動剤を使用することができる。

【0027】

フルオロエラストマーは、二重結合の各炭素原子に少なくとも1つのフッ素原子〔他の原子がフッ素原子、水素原子又は $C_1 - C_{10}$ (好ましくは $C_1 - C_4$) のフルオロアルキル又はフルオロアルコキシである)を含む少なくとも末端不飽和であるフッ化オレフィンを有するTFE又はビニリデンフルオリド(VDF)のコポリマー、又は上記フッ化オレフィンのコポリマーであり、両タイプ共にビニルエーテル及び/又は非フッ化オレフィンが存在できる。特にフルオロエラストマーの基本構造は、次のものから選択される。

【0028】

(1) VDFに基づくコポリマーで、VDFは次のものから選択された少なくとも1つのコモノマーと共重合される。コモノマーとしてはテトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)のような $C_2 - C_8$ のペルフルオロオレフィン; クロロ

10

20

30

40

50

トリフルオロエチレン (CTFE) やブromotriフルオロエチレンのような $C_2 - C_8$ のクロロ及び/又はブrom及び/又はヨードフルオロオレフィン; (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) $CF_2 = CFOR_{f_1}$ (式中、 R_{f_1} はトリフルオロメチル、ブromジフルオロメチル、ペンタフルオロプロピルのような $C_1 - C_6$ の(ペル)フルオロアルキル); ペルフルオロ-2-プロポキシ-プロピルのような(ペル)フルオロオキシアルキルビニルエーテル $CF_2 = CFOR_{f_2}$ (式中、 R_{f_2} は1以上のエーテル基を有する $C_1 - C_{12}$ のペルフルオロオキシアルキル); エチレン及びプロピレンのような $C_2 - C_8$ の非フッ化オレフィン。

【0029】

(2) TFE に基づくコポリマーで、TFE は次のものから選択された少なくとも1つの10
 コモノマーと共重合される。(ペル)フルオロアルキルビニルエーテル (PAVE) $CF_2 = CFOR_{f_2}$ (式中、 R_{f_2} は R_{f_1} と同一); ペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル $CF_2 = CFOR_{f_2}$ (式中、 R_{f_2} は R_{f_1} と同一); 水素及び/又はクロロ及び/又はブrom及び/又はヨウ素原子含有の $C_2 - C_8$ のフルオロオレフィン; $C_2 - C_8$ の非フッ化オレフィン (O1)、好ましくはエチレン。

【0030】

上記で定義した群に加えて、基本的なモノマー組成物は次のもの(モル%)である。

(a) VDF 45 ~ 85%、HFPE 15 ~ 45%、TFE 0 ~ 30%; (b) VDF 50 ~ 80%、PAVE 5 ~ 50%、TFE 0 ~ 20%; (c) VDF 20 ~ 30%、O1 10 ~ 30%、HFPE 及び/又は PAVE 18 ~ 27%、TFE 10 ~ 30%; (d) TFE 50 ~ 80%、PAVE 20 ~ 50%; (e) TFE 45 ~ 65%、O1 20 ~ 55%、VDF 0 ~ 30%; (f) TFE 32 ~ 60%、O1 10 ~ 45%、PAVE 20 ~ 40%。20

【0031】

フルオロエラストマーは、ヨーロッパ特許出願第94120504.9号に記載のように少量のビスオレフィン (i) から由来する鎖中のモノマー単位を、ポリマーに対して一般に0.01 ~ 1モル%含むことができる。

高いフッ素含量を有するものが他のフルオロエラストマーとして使用できる。例えば次の組成物 (g) が挙げられる。

【0032】

・33 ~ 75モル%、好ましくは40 ~ 60モル%のテトラフルオロエチレン (TFE) 30
 ;
 ・15 ~ 45モル%
 、好ましくは20 ~ 40モル%のペルフルオロビニルエーテル (PVE);
 ・10 ~ 22モル%、好ましくは15 ~ 20モル%のビニリデンフルオリド (VDF)。

【0033】

PVE は、式: $CF_2 = CFO - R_{f_1}$ (R_{f_1} は $C_1 - C_6$ 、好ましくは $C_1 - C_4$ のペルフルオロアルキル、又は1以上の $C_2 - C_9$ のエーテル基を含有する) を有する。

上記したポリマーの中で、VDF に基づくものとしては、例えば市販品でデュポン社のビトン (VITON、商品名) GF、GBL 200、GBL 900; オーシumont社のテクノフロン (TECNOFLON、商品名) P2、P819、PFR91がある。40

【0034】

過酸化ルートによる硬化は、公知技術に従って、加熱によってラジカルを発生しうる過酸化物の添加によって行われる。最も普通に用いられる過酸化物としては、次のものが挙げられる。ジアルキルペルオキシド [例えばジ-t-ブチルペルオキシド及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-ヘキサン; ジクミルペルオキシド; ジベンゾイルペルオキシド; ジ-t-ブチルペルベンゾエート; ジ(1,3-ジメチル-3-(t-ブチルペルオキシ)-ブチル)-カーボネートが挙げられる。他の過酸化系は、例えばヨーロッパ特許出願第136,596号及び同第410,351号に記載されている。

【0035】

次のような他の物質を硬化ブレンドに加えることができる。50

(a) 本発明の必須成分のほかに、任意の他の硬化助剤が、ポリマーに対して、一般に 0.01 ~ 5 重量%、好ましくは 0.1 ~ 1 重量% 加えられる。普通に用いられるものとしては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート (T A I C)、トリス (ジアリルアミン) - s - トリアジン、トリアリルホスファイト、N, N - ジアリルアクリルアミド、N, N, N', N' - テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2, 4, 6 - トリビニルメチルトリシロキサン等が挙げられ、T A I C が特に好ましい。

(b) 金属化合物、このものはポリマーに対して 1 ~ 15 重量%、好ましくは 2 ~ 10 重量% 用いられ、例えば Mg、Zn、Ca 又は Pb のような二価の金属の酸化物又は水酸化物から選択され、任意に例えば Ba, Na, K, Pb、Ca のステアレート、ベンゾエート、カーボネート、オキサレート又はフオスファイトのような弱酸の塩と組合わせて用いられる。

10

(c) 強化充填剤、顔量、抗酸化剤、安定剤等のような他の通常の添加剤も用いることができる。

【0036】

この発明の目的のフルオロエラストマーは、周知の方法に従って、ラジカル開始剤 (例えばペルスルファート、ペルフォスファート又はアルカリ若しくはアンモニウムカーボネート或いはペルカーボネート) の存在下、水性エマルジョン中で、モノマーを共重合させることによって行うことができる。この際、任意に鉄若しくは銀塩或いは容易に酸化しえる他の金属塩を存在させてもよい。反応媒体には、例えば (ペル) フルオロアルキルカーボネート或いはスルホネート (例えばアンモニウムペルフルオロオクタノエート) 又は (ペル) フルオロポリオキシアルキレン、又は当該分野で公知の界面活性剤を存在させることもできる。

20

【0037】

重合終了後、フルオロエラストマーは、電解質を加えて凝固させる通常の方法によるか、又は冷却することによってエマルジョンから単離することができる。その代わりに、重合反応を周知の技術に従って、適当なラジカル開始剤が存在する有機液体中、塊状又は懸濁液中で行ってもよい。

重合反応は、一般に 25 ~ 150 の温度で、10 MPa までの圧力下で行うことができる。

30

【0038】

本発明の目的のフルオロエラストマーの製造は、米国特許第 4, 789, 717 号及び同第 4, 864, 006 号に従って、ペルフルオロポリキシルキレンのエマルジョン、分散液又はマイクロエマルジョンの存在下で、水性エマルジョン中で行うのが好ましい。なお、これら 2 つの米国特許の内容をここに導入する。

【0039】

【実施例】

以下の実施例は、説明の目的で与えるもので、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1 ~ 3

2 - ブロモ - ペルフルオロエチルペルフルオロビニルエーテル (B V E) のコモノマーの導入から由来するブロム 0.59 重量% を含有し、数平均分子量 64, 000 と重量平均分子量 250, 000 を有するテクノフロン (T E C N O F L O N、商品名) P 2 (V D F 53 モル%、H F P 23 モル%、T F E 24 モル%) としてのゴムを、本発明の硬化しうる組成物の製造に使用した。

40

【0040】

そのゴム 100 g に

・ルペルコ (L U P E R C O、商標) 101 X L [2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ターブチルペロキシ) ヘキサン] 3 p h r ;

・式 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CF}_2)_6 \text{CH} = \text{CH}_2$ を有するピスオレフィン B O 4.3 p h r ;

50

- ・式 $[CH_3(CH_2)_3]_3Sn-H$ を有する TBSI (トリ - n - ブチル - 水素化錫 1.07 phr ;
- ・ ZnO 5 % ;
- ・カーボンブラック MT 30 %

を混合した。

【0041】

その混合は、開放形混合機で行った。その配合の組成物とそのムーニー粘度 (ASTM D1646 - 82) を表1に示す。

硬化曲線を ASTM D2084 - 81 により、得られた組成物をモンサント (Monsant) 社製のオシレーションディスクレオメーター (Oscillating Disk Rheometer、ODR) (100Sモデル) により、発振振幅 3° 、177 で操作することにより測定した。 10

【0042】

データ (ODR) を表1に示す：

M_L (最小トルク)、 M_H (最大トルク)、 t_{s2} (上記 M_L での2ポンドのトルク増加に必要な時間)、 t'_{50} と t'_{90} (それぞれ、トルク50%及び90%の増加に必要な時間)。

硬化生成物について、

- ・ 230 で (8時間 + 16時間) 後硬化後、200 で70時間、O - リングでの圧縮永久歪み (ASTM D395) ; 20

- ・ 230 で (8時間 + 16時間) 後硬化後の機械特性 (ASTM D412 - 83) を測定し、表1に示した。

【0043】

実施例2 (比較例)

硬化を、硬化系ビスオレフィンBOとTBSIの代わりに従来の硬化系、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) (4 phr) で行う以外は、実施例1を繰り返した。

実施例2A (比較例)

TBSIなしのビスオレフィンのみを使用する以外は、実施例1を繰り返した。

【0044】

実施例3

トリブチル水素化錫 (TBSI) 2.15 phr を使用する以外は、実施例1を繰り返した。 30

【0045】

【表1】

配合組成	実施例 2 (比較例)	実施例 2 A (比較例)	実施例 1	実施例 3
ポリマ- P2 (g)	100	100	100	100
ルペルコ 101XL (phr)	3	3	3	3
TAIC乾燥混合物 (phr)	4	—	—	—
B0 (phr)	—	4.3	4.3	4.3
TBSI (phr)	—	—	1.07	2.15
ZnO (phr)	5	5	5	5
カーボンブラック MT (phr)	30	30	30	30
121 °Cでの粘度ML (1-10) (ASTM D1646)	91	100	66.7	62
ムーニー (ポイント)				
177 °Cで3°の7-クでのODR 配合特性 (ASTM D2084-8)				
M _L (ポンド-インチ)	21.1	15.9	14	15.4
M _H (ポンド-インチ)	83.5	48.2	92	105.5
t _{sz} (秒)	78	203	116	103
t' 50 (秒)	150	363	230	216
t' 90 (秒)	394	600	425	341
230 °Cで(8+16)時間後硬化後の200 °Cで70時間での圧縮永久歪み (ASTM D395)				
オーリング (%)	34	62	39	32
230 °Cで(8+16)時間後硬化後の機械特性 (ASTM D412-83)				
100%での係数 (MPa)	4.9	—	—	11.4
破断応力 (MPa)	16.5	—	—	18.9
破断伸び (%)	219	—	—	148
ショア-硬化度A (ポイント)	71	—	—	74

【0046】

表1の実施例の結果から、(ODR)データM_Lから、及び配合物のムーニー粘度により明らかのように、従来のペルオキシ硬化系(TAIC)と比較して、本発明の硬化系の加工性が、明らかに改善されていることを認めることができる。

実施例2Aから、ビスオレフィンのみでは十分な硬化を与えることができないことがわかる。

【0047】

実施例4~5

実施例4: ポリマーテクノフロン(TECNOFLON、商品名)PER91の製造
ペルフルオロポリオキシアルキレン マイクロエマルジョンの製造

攪拌機を備えたガラス製容器で、式CF₃O-(CF₂-CF(CF₃))O)_n(CF₂

10

20

30

40

50

$O)_m - CF_2COOH$ 、 $n/m = 10$ 、平均分子量 570 を有する化合物 96.1 g を、30 容量% NH_4OH 14.5 g と混合した。次いで、脱イオン水 29 g を加えた。式 $CF_3O - (CF_2 - CF(CF_3)O)_n (CF_2O)_m - CF_3$ 、 $n/m = 20$ 、平均分子量 450 を有するガルデン (GALDEN、商品名) 16 g を、得られた配合物に加えた。18 ~ 50 の温度で、混合物をマイクロエマルジョンの形態にして、透明な、熱力学的に安定な溶液を生じた。

【0048】

重合反応

545 rpm で駆動する攪拌機を備えた 10 リットル反応器を真空にした後、水 6500 g と上記のペルフルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョンとを供給した。反応器に、VDF 4 モル%、ペルフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) 64 モル%、TFE 32 モル% のモル比を有するモノマーの混合物を、加圧下で供給した。その温度は、80、相対圧力 25 パールでの反応の持続の間、維持した。

【0049】

次いで、水に溶解したアンモニウムペルスルフェート (APS) 0.26 g を重合開始剤として加えた。更に、ガルデン (GALDEN、商品名) D02 25.56 g 及びブromoビニルエーテル (BVE) 3.24 g に溶解した 1,4-ジヨードペルフルオロヘキサン 13.92 g を、反応混合物に加えた。

反応の間、圧力を、VDF 17 モル%、PMVE 38 モル%、TFE 45 モル% のモル比を有するモノマーの混合物を供給することにより、一定に保持した。BVE 3.24 g を、変換の 5% 増加毎に供給した。

【0050】

反応開始から 130 分後に、ポリマー 2920 g を得た。エマルジョンを反応器から排出し、室温まで冷却し、アンモニウムペルスルフェートの水溶液を加えることにより、凝固させた。分離し、水で洗浄したポリマーを、空気循環乾燥器で、60 で 24 時間乾燥させた。

得られたポリマーの特性を表 2 に示す。

【0051】

【表 2】

	実施例 4
ポリマー組成	
TFE (モル%)	47
PMVE (モル%)	33
VDF (モル%)	20
Br (重量%)	0.4
I (重量%)	0.23
ムーニー粘度 ML 121°C (1+10) (ASTM D1646)	33

【0052】

次いで、ポリマーを過酸化物の方法で硬化した。配合組成物及び硬化生成物の特性を表 3 に示す。

【0053】

【表 3】

10

20

30

40

配合組成	実施例 4 (比較例)	実施例 5
PFR 91 (g)	100	100
ルペルコ 101XL (phr)	1.5	4
TAIC乾燥混合物 (phr)	2	—
BO (phr)	—	4
TBSI (phr)	—	1.38
ZnO (phr)	5	5
カーボンブラック MT (phr)	15	15
177 °Cで3° の α - ω でのODR 配合特性 (ASTM D2084-81)		
M _L (ポンド-インチ)	4	4
M _H (ポンド-インチ)	102	119
t _{sz} (秒)	60	57
t' 50 (秒)	78	162
t' 90 (秒)	111	258
200 °Cで8時間後硬化後の機械特性 (ASTM D412-83)		
100%での係数 (MPa)	5.5	7.7
破断応力 (MPa)	16.6	15.3
破断伸び (%)	172	185
ショア-硬化度 A (ポイント)	66	77
275 °Cで70時間熟成後の機械特性 (ASTM D573)		
100%での変動係数 (MPa)	-58	-17
変動破断応力 (MPa)	-58	-31
変動破断伸び (%)	187	6
変動ショア-硬化度 A (ポイント)	1	-2
200 °Cで8時間後硬化後200 °Cで70時間での圧縮永久歪み (ASTM D395)		
○-リング (%)	21	25

【 0 0 5 4 】

実施例 5

実施例 4 のポリマーを、実施例 1 のビスオレフィンを用いる本発明の硬化系で、表 3 に示したように表した。

配合組成物及び硬化生成物の特性を表 3 に示す。

表 3 の結果から、本発明の硬化系の硬化生成物の耐熱性が、275 °Cでも非常によい結果であること明らかであり、特にこれは破断伸びの変化から認めることができる。

【 0 0 5 5 】

一方、従来の硬化系の硬化生成物の耐熱性は、特に200 °C ~ 275 °Cの通過により悪化す

10

20

30

40

50

る結果であり、特に伸びのデータに見られる。従って、この生成物は、275 の老化温度で使用不能になる。

【0056】

【発明の効果】

この発明によれば、過酸化ルートで硬化されたフルオロエラストマーにおいて、成形するハンドメイド物品を、200 以上、特に250 以上の高温での改良される耐熱性と組み合わせる際に、改良される加工性を示す配合を得る方法、及びそのフルオロエラストマーを提供することができる。

【0057】

また、得られたフルオロエラストマーは、ガスケット及びシールリングの分野で使用する

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/56 (2006.01) C 0 8 K 5/56
C 0 9 K 3/10 (2006.01) C 0 9 K 3/10 M

(72)発明者 ワルター ナヴァッリニ
イタリア国、ミラノ、ボッファローラ ティチノ、ヴィア アルド モロ 46 / 48
(72)発明者 マーゲイリター アルバノ
イタリア国、ミラノ、ヴィア パイシエッロ 4

審査官 守安 智

(56)参考文献 特表平06 - 504804 (JP, A)
特表平07 - 506602 (JP, A)
特開平08 - 259703 (JP, A)
特開平07 - 196879 (JP, A)
特開平07 - 003101 (JP, A)
特開平06 - 122802 (JP, A)
特開昭62 - 015212 (JP, A)
特開平07 - 196881 (JP, A)
特開平08 - 012726 (JP, A)
特表平09 - 512569 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14