

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5257449号
(P5257449)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl.		F 1
C07C 21/19	(2006.01)	C07C 21/19
C07C 17/25	(2006.01)	C07C 17/25
C08F 214/18	(2006.01)	C08F 214/18
C08F 236/20	(2006.01)	C08F 236/20

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-516889 (P2010-516889)	(73) 特許権者	502145313 ユニマテック株式会社 東京都港区芝大門1-12-15
(86) (22) 出願日	平成21年6月12日(2009.6.12)	(74) 代理人	100066005 弁理士 吉田 俊夫
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/060731	(74) 代理人	100114351 弁理士 吉田 和子
(87) 国際公開番号	W02009/151109	(72) 発明者	佐藤 勝之 日本国茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内
(87) 国際公開日	平成21年12月17日(2009.12.17)	(72) 発明者	村田 清一郎 日本国茨城県北茨城市磯原町上相田831-2 ユニマテック株式会社内
審査請求日	平成22年10月28日(2010.10.28)		
(31) 優先権主張番号	特願2008-154915 (P2008-154915)		
(32) 優先日	平成20年6月13日(2008.6.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフルオロアルカジエン混合物およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式



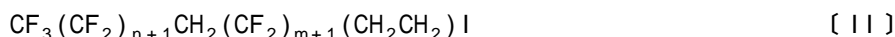
および一般式



(ここで、nは0~5の整数であり、mは0~6の整数である)で表わされるポリフルオロアルカジエン混合物。

【請求項2】

一般式



(ここで、nは0~5の整数であり、mは0~6の整数である)で表わされるポリフルオロアルキルアイオダイドに有機塩基性化合物を反応させ、生成物 [Ia] および [Ib] の混合物留分として取得することを特徴とする請求項1記載のポリフルオロアルカジエン混合物の製造法。

【請求項3】

有機塩基性化合物がポリフルオロアルキルアイオダイドに対し1.95~2.5のモル比で用いられた請求項2記載のポリフルオロアルカジエン混合物の製造法。

【請求項4】

有機塩基性化合物が含窒素有機塩基性化合物である請求項2記載のポリフルオロアルカ

ジエン混合物の製造法。

【請求項 5】

含窒素有機塩基性化合物が1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセンである請求項 4 記載のポリフルオロアルカジエン混合物の製造法。

【請求項 6】

含フッ素有機溶媒中で反応が行われる請求項 4 記載のポリフルオロアルカジエン混合物の製造法。

【請求項 7】

含窒素有機塩基性化合物がトリエチルアミンである請求項 4 記載のポリフルオロアルカジエン混合物の製造法。

10

【請求項 8】

テトラヒドロフラン溶媒中で反応が行われる請求項 7 記載のポリフルオロアルカジエン混合物の製造法。

【請求項 9】

含フッ素エラストマーの共重合性単量体として用いられる請求項 1 記載のポリフルオロアルカジエン混合物。

【請求項 10】

請求項 9 記載のポリフルオロアルカジエン混合物を共重合性単量体としてフッ素化オレフィン単量体と共重合反応させた含フッ素共重合体であるパーオキサイド架橋可能な含フッ素エラストマー。

20

【請求項 11】

ポリフルオロアルカジエン混合物を共重合させた含フッ素共重合体がフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系共重合体である請求項 10 記載のパーオキサイド架橋可能な含フッ素エラストマー。

【請求項 12】

フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系共重合体がフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体またはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)共重合体である請求項 11 記載のパーオキサイド架橋可能な含フッ素エラストマー。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリフルオロアルカジエン混合物およびその製造法に関する。さらに詳しくは、 C_6 以下パーフルオロアルキル基を有する化合物であって、撥水撥油剤等の有効成分である含フッ素共重合体の製造時に共重合性単量体として用いられるポリフルオロアルカジエン混合物およびその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

パーフルオロアルキルアルコールのアクリル酸誘導体、例えば $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OCOCH=C H_2$ は、繊維用撥水撥油剤合成モノマーとして多量に使用されている。また、そのアクリレート原料となるパーフルオロアルキルアルコールは、界面活性剤等として広く使用されている(特許文献1参照)。

40

【0003】

このように、パーフルオロアルキル基を構造単位として有する化合物は、繊維、金属、ガラス、ゴム、樹脂等の表面にこれを適用することによって、表面改質性、撥水撥油性、防汚性、離型性、レベリング性などを向上させる効果のあることが一般に知られている。その中でも、パーフルオロアルキル基の炭素数が $C_8 \sim C_{12}$ である化合物(テロマー化合物)が上記の如き望ましい性能を最も発現し易いので、 C_8 のテロマー化合物が特に好んで使用されている。

【0004】

50

一方で、特に $C_8 \sim C_{12}$ のパーフルオロアルキル基を有するテロマー化合物は、環境中で生物的に分解され、生体濃縮性、環境濃縮性の比較的高い化合物に変化することが報告されており、処理工程での暴露、廃棄物、処理基材等からの環境への放出、拡散などが懸念されている。また、パーフルオロアルキル基の炭素数が14以上の化合物では、その物理化学的性状から取扱いが非常に困難であり、殆ど使用はされていないのが実情である。

【0005】

さらに、 C_8 以上のパーフルオロアルキル基を有するテロマー化合物にあっては、その製造プロセスにおいて、生体濃縮性の高いパーフルオロオクタン酸類の発生や混入が避けられない。

【0006】

そのため、このようなテロマー化合物を製造している各社は、その製造からの撤退や C_6 以下のパーフルオロアルキル基を有する化合物への代替などを進めているが、パーフルオロアルキル基の炭素数が6以下の化合物では、処理基材表面での配向性が著しく低下し、また融点、ガラス転移点等が C_8 化合物と比べて著しく低いため、温度、湿度、応力、有機溶剤等の使用環境条件に大きな影響を受け、そこに求められる十分な性能が得られず、また耐久性などにも影響が出てくるようになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特公昭63-22237号公報

【特許文献2】特開平10-130341号公報

【特許文献3】特開昭63-308008号公報

【特許文献4】特公昭58-4728号公報

【特許文献5】特公昭54-1585号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、パーフルオロアルキル基の連続した CF_2 基の数が5以下の化合物であって、撥水撥油剤、離型剤等の表面処理剤の有効成分となる樹脂状またはエラストマー状含フッ素共重合体の製造に際し、共重合性単量体として有効に用いられるポリフルオロアルカジエン混合物およびその製造法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

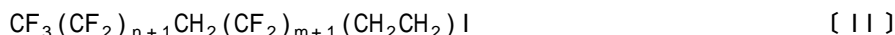
本発明によって、一般式



および一般式



(ここで、 n は0~5の整数であり、 m は0~6の整数である)で表わされるポリフルオロアルカジエン混合物が提供される。かかるポリフルオロアルカジエン混合物は、一般式



(ここで、 n は0~5の整数であり、 m は0~6の整数である)で表わされるポリフルオロアルキルアイオダイドに有機塩基性化合物を反応させ、生成物[Ia]および[Ib]の混合物留分として取得することによって製造される。

【発明の効果】

【0010】

本発明に係るポリフルオロアルカジエン混合物は、環境中へ放出されたときそれが容易にオゾン分解などされて、環境濃縮性、生体蓄積性の低い化合物へと分解され易い不飽和構造を有し、またその製造工程でパーフルオロアルキルカルボン酸等の環境負荷物質を生成させない。

【0011】

10

20

30

40

50

このような環境面ですぐれている本発明のポリフルオロアルカジエン混合物は、C₈テロマーと比較してC₆以下のテロマーでは発現できないあるいは不足している表面改質性、撥水撥油性、防汚性、離型性、レベリング性などの性能面をも改善できる含フッ素共重合体製造用の共重合性単量体として、有効に使用することができる。

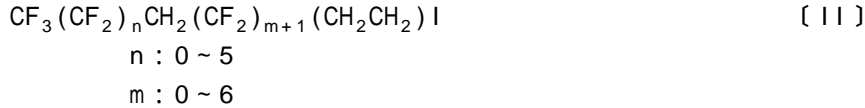
【0012】

また、ポリフルオロアルカジエン混合物をフッ素化オレフィン単量体に共重合させて得られた含フッ素共重合体は、含フッ素エラストマーとしてパーオキサイド架橋が可能である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明にかかるポリフルオロアルカジエン混合物は、一般式



で表わされるポリフルオロアルキルアイオダイドに有機塩基性化合物を反応させ、脱HI化反応させると共に、-CF₂CH₂CF₂-結合を脱HF化反応させることにより、生成物〔1a〕と〔1b〕との混合物として製造される。

【0014】

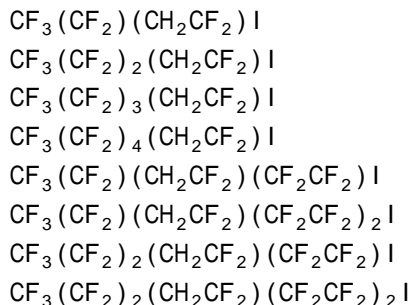
ここで生成物〔1a〕および〔1b〕の混合物として形成されるのは、脱HI化反応と共に行われる脱HF化反応において、メチレン鎖CH₂のH原子とこれと前後の位置に結合しているフルオロメチレン鎖CF₂のいずれか一方のF原子との引き抜きが、前後で等価的に生ずるためである。また、生成したポリフルオロアルカジエン混合物は、脱HF化反応が等価的であるため、生成物〔1a〕と〔1b〕の生成割合はほぼ半々となる。これらの生成物〔1a〕と〔1b〕とは、極めて類似した構造異性体であるため、それぞれを分離して同定することはできないが、同等の反応性を有するため、混合物のままそれを他の物質の合成原料として用いることができる。

【0015】

出発原料物質となるポリフルオロアルキルアイオダイドは、例えばn=3、m+1=5または3の化合物の場合、後記参考例に示される如き方法で得られる。

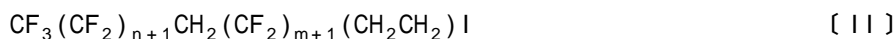
【0016】

また、ポリフルオロアルキルアイオダイドは、末端ヨウ素化ポリフルオロアルカンにエチレンを付加反応させることにより得られる。末端ヨウ素化ポリフルオロアルカンとしては、例えば次のような化合物が挙げられる。

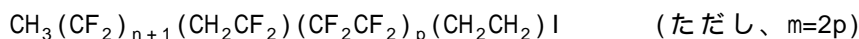


【0017】

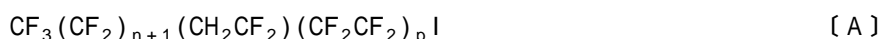
ポリフルオロアルキルアイオダイド



すなわち



は、一般式



で表わされる末端ヨウ素化化合物にエチレンを付加反応させることにより製造される。

【0018】

10

20

30

40

50

エチレンの付加反応は、上記化合物〔A〕に過酸化開始剤の存在下で加圧エチレンを付加反応させることにより行われ、その付加数は反応条件にもよるが、1以上、好ましくは1である。なお、反応温度は用いられる開始剤の分解温度にも関係するが、反応は一般に約80～120で行われ、低温で分解する過酸化開始剤を用いた場合には80以下での反応が可能である。過酸化開始剤としては、第3ブチルパーオキシド、ジ(第3ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジセチルパーオキシジカーボネート等が、上記化合物〔A〕に対して約1～5モル%の割合で用いられる。

【0019】

ポリフルオロアルカンアイオダイド〔II〕に有機塩基性化合物を反応させ、脱ハロゲン化水素化反応させることにより、1-位の脱HI化反応およびパーフルオロアルキル基側のCH₂基とそれに隣接する2つのCF₂基のいずれかとの間の脱HF化反応が生じ、ポリフルオロアルカジエン〔Ia〕および〔Ib〕の混合物を生成させる。

10

【0020】

有機塩基性化合物としては、例えばジエチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンまたはその誘導体、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン、ジアザビシクロノネン等の含窒素有機塩基性化合物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド等の1価金属アルコキシドが挙げられ、好ましくは求核性の低い含窒素有機塩基性化合物、特に好ましくは1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセンが用いられる。

【0021】

20

これらの有機塩基性化合物は、ポリフルオロアルカンアイオダイド〔II〕に対してモル比で約0.1～10、好ましくは0.95～3.5、さらに好ましくは1.95～2.5の割合で用いられる。さらに好ましいモル比である1.95～2.5の割合で、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセンが含フッ素有機溶媒中で用いられた場合あるいはトリエチルアミンがテトラヒドロフラン溶媒中で用いられた場合には、専らポリフルオロアルカジエン混合物〔Ia〕、〔Ib〕が、75%前後の収率で生成する。他の場合には生成物〔Ia〕、〔Ib〕と共に、C₄F₉CH₂(CF₂)₄CH=CH₂等が副生するが、これらの副生成物とは分留による分離が可能である。有機塩基性化合物の使用割合がこれよりも少ないと、所望の脱ハロゲン化水素反応が円滑に進行せず、一方これよりも多い使用割合で用いられると、有機塩基性化合物の除去が困難となるばかりではなく、副反応を誘発するなどの問題が生じ、廃棄物量が増加することになる。

30

【0022】

脱ハロゲン化水素化反応は、無溶媒でも行われるが、反応効率、発熱制御の観点から、水または有機溶媒の存在下で行うことが好ましい。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、シクロヘキサン等の芳香族または脂環式炭化水素類、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、HCFC-225等のハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル(例えば、3M社製品ノベックHFE)等の含フッ素有機溶媒が用いられる。

40

【0023】

水または有機溶媒は、ポリフルオロアルカンアイオダイド〔II〕に対して容積比で約0.1～100、好ましくは約1～10、さらに好ましくは3～6の割合で用いられる。ただし、溶媒量を多くしても反応効率に影響がみられないため、3～6の容量比で用いることが好ましい。

【0024】

脱ハロゲン化水素化反応は、約-20～100、好ましくは約-10～80で行われる。これよりも高い温度では、副反応が進行し、構造不明な副生成物が多量に発生する。反応圧力については、減圧下、大気圧下、加圧下のいずれでもよく、反応装置の簡便性からは大気

50

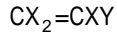
圧下で行うことが好ましい。

【0025】

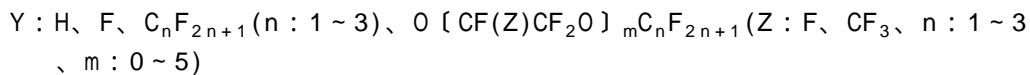
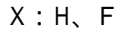
反応終了後静置分相する場合には、分液された有機層を水洗などにより有機塩基性化合物を除去した後、定法にしたがって蒸留などによる精製を行い、目的物であるポリフルオロアルカジエン混合物を得ることができる。極性溶媒を用いるなどして静置分相しない場合には、溶媒を減圧下で留去した後、静置分相する場合と同様な処理が行われる。

【0026】

このようにして得られるポリフルオロアルカジエン混合物は、例えば一般式



で表わされるフッ素化オレフィン単量体と共重合させて含フッ素エラストマーを形成させる。ここで、



であり、X、Yは同一または異なり、その少なくとも一つはF原子または含フッ素基である。

【0027】

ポリフルオロアルカジエン混合物が共重合される、上記一般式で示されるフッ素化オレフィン単量体としては、例えばフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、低級アルキルが炭素数1~3のパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)、一般式 $CF_2=CFO [CF(CF_3)CF_2O]_n CF_3$ (n: 1~5)で表わされるパーフルオロビニルエーテル等の少くとも一種が用いられ、具体的にはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)等のフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン系共重合体が好ましい含フッ素エラストマーとして挙げられる。

【0028】

これらの含フッ素エラストマー中に約1.5モル%以下、好ましくは約0.02~0.5モル%の割合(仕込み全単量体に対して約5重量%以下、好ましくは約0.1~2重量%の割合)で共重合されるポリフルオロアルカジエン混合物は、それぞれが反応性の異なる2種類の不飽和結合を有する2官能性単量体であり、ポリフルオロアルカジエンを共重合させない含フッ素エラストマーあるいはポリフルオロアルカジエンの代わりに一般式 $CF_2=CF [OCF_2CF(CF_3)]_m OCF_2CF_2O [CF(CF_3)CF_2O]_n CF=CF_2$ (ただし、m+nは0~8の整数である)で表わされる他の2官能性単量体を共重合させた含フッ素エラストマーと比較して、加硫物性および耐圧縮永久歪特性にすぐれた含フッ素エラストマー架橋物を与えることができる。

【0029】

含フッ素エラストマー中に多官能性不飽和単量体を共重合させると、架橋物の耐圧縮永久歪特性が改善されることは従来から知られているが、この特性が改善される反面で、架橋物の加硫物性、特に破断時伸び特性の低下が避けられないという問題がみられる。この問題は、多官能性不飽和単量体の不飽和官能性基間の構造の変更(鎖長の調整)により改善させる可能性が考えられるが、耐圧縮永久歪特性と加硫物性、特に伸び特性とは、トレードオフの関係にあり、これら両者の特性を同時に満足させることはできないが、本発明に係るポリフルオロアルカジエンの共重合は、得られる含フッ素エラストマーのこれら両者の特性の両立を可能としている。

【0030】

かかるポリフルオロアルカジエン混合物と共に、臭素基含有またはヨウ素基含有不飽和単量体化合物、好ましくは臭素基含有不飽和単量体化合物を、フルオロエラストマー中約5モル%以下、好ましくは約1モル%共重合させることができ、それによって得られるフルオロエラストマーの架橋特性、具体的には破断時伸び、破断強度、耐圧縮永久歪特性などをさらに改善させることができる。

10

20

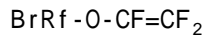
30

40

50

【0031】

臭素基含有不飽和単量体化合物としては、例えば臭化ビニル、2-ブromo-1,1-ジフルオロエチレン、パーフルオロアリルブロマイド、4-ブromo-1,1,2-トリフルオロブテン-1、4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1、4-ブromo-1,1,3,3,4,4-ヘキサフルオロブテン-1、ブromotriフルオロエチレン、4-ブromo-3-クロロ-1,1,3,4,4-ペンタフルオロブテン-1、6-ブromo-5,5,6,6-テトラフルオロヘキセン-1、4-ブromoパーフルオロブテン-1、3,3-ジフルオロアリルブロマイド等の臭素化ビニル化合物または臭素化オレフィンを用いることができるが、好ましくは次の一般式で表わされるような臭素基含有ビニルエーテルが用いられる。



BrRf：臭素基含有パーフルオロアルキル基

かかる臭素基含有ビニルエーテルとしては、例えば $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF=CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2(\text{CF}_2)_2\text{OCF=CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2(\text{CF}_2)_3\text{OCF=CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBr}(\text{CF}_2)_2\text{OCF=CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2(\text{CF}_2)_4\text{OCF=CF}_2$ 等が用いられる。

【0032】

また、ヨウ素含有不飽和単量体化合物としては、ヨードトリフルオロエチレン、1,1-ジフルオロ-2-ヨードエチレン、パーフルオロ(2-ヨードエチルビニルエーテル)、ヨウ化ビニル等が用いられる。

【0033】

これらの臭素基含有またはヨウ素基含有不飽和単量体化合物に代えて、あるいはそれと共に、一般式 $\text{R}(\text{Br})_n(\text{I})_m$ (ここで、Rは炭素数2~6の飽和フルオロ炭化水素基または飽和クロロフルオロ炭化水素基であり、n、mは0、1または2であり、かつm+nは2である)で表わされる含臭素および/またはヨウ素化合物を用い、これらの化合物の存在下でポリフルオロアルカジエンと他のフッ素化オレフィン単量体との共重合反応を行うことができる。これらの含臭素および/またはヨウ素化合物は周知の化合物であり、例えば特許文献2~5に記載されている。

【0034】

また、かかる化合物を用いることにより、これらの化合物が連鎖移動剤として作用し、生成する含フッ素共重合体の分子量を調節する働きをなし、また連鎖移動反応の結果として分子末端に臭素および/またはヨウ素原子が結合した含フッ素共重合体を得られ、これらの部位は硬化部位を形成される。すなわち、連鎖移動剤として、公知の一般式 $\text{IC}_n\text{F}_{2n}\text{I}$ で表わされるヨウ化物、例えば $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ や一般式 $\text{IC}_n\text{F}_{2n}\text{Br}$ で表わされるハロゲン化物、例えば $\text{IC}(\text{CF}_2)_4\text{Br}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{Br}$ を併せ用いた場合には、ハロゲン原子が分子末端に結合してなおラジカル的に活性な状態であるため、パーオキサイド架橋可能な架橋点として利用できる利点もみられる。

【0035】

共重合反応は、水性乳化重合法または水性けん濁重合法によって行われる。水性乳化重合法では、水溶性過酸化物を単独であるいはそれと水溶性還元性物質とを組み合わせたレッドックス系のいずれをも、反応開始剤系として用いることができる。水溶性過酸化物としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等が、また水溶性還元性物質としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等が用いられる。この際、生成した水性乳化液の安定化剤として、pH調節剤(緩衝剤)、例えばリン酸一水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸二水素カリウム等も用いられる。

【0036】

乳化重合反応は、一般式 RfCOOM

Rf：フルオロアルキル基

パーフルオロアルキル基

フルオロオキシアルキル基

パーフルオロオキシアルキル基など

M：アンモニウム塩、アルカリ金属

10

20

30

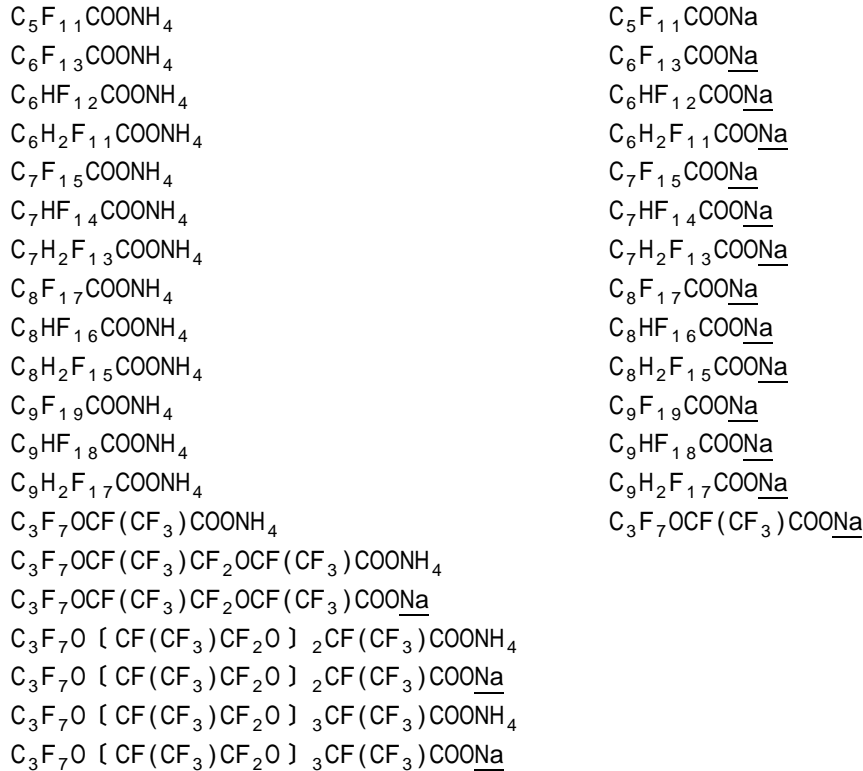
40

50

で表わされる乳化剤の存在下で行われる。乳化剤の使用量は、水に対して約0.1～20重量%、好ましくは約0.2～2重量%である。

【0037】

上記一般式で表わされる乳化剤としては、次のようなものが例示される。



【0038】

分子量の調節は、共重合速度と開始剤量との関係を調整して行うことも可能であるが、連鎖移動剤、例えば C_4 ～ C_6 炭化水素類、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、有機ハロゲン化合物等を使用することによっても、容易に行うことができる。

【0039】

反応温度および反応圧力については、用いられる開始剤の分解温度や求められる共重合体の共重合組成によっても異なるが、エラストマー状共重合体を得るためには、約0～100、好ましくは約40～80、約0.8～4.5MPa・G、好ましくは約0.8～4.2MPa・Gという反応条件が一般に用いられる。

【0040】

このようにして得られる含フッ素エラストマーは、共重合体中にパーオキシド架橋性基として作用するフルオロオレフィンアイオダイド由来のヨウ素等を有しているため、有機過酸化物によってパーオキシド架橋される。パーオキシド架橋に用いられる有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ第3ブチルパーオキシド、第3ブチルクミルパーオキシド、第3ブチルパーオキシベンゼン、1,1-ビス(第3ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、 α -ビス(第3ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が使用される。

【0041】

これらの有機過酸化物が用いられるパーオキシド架橋法では、通常共架橋剤として多官能性不飽和化合物、例えばトリ(メタ)アリルイソシアヌレート、トリ(メタ)アリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン酸トリアリル、1,2-ポリブタ

10

20

30

40

50

ジエン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート等が、よりすぐれた加硫特性、機械的強度、圧縮永久歪特性などを得る目的で併用される。

【0042】

また、目的によっては、架橋助剤として2価金属の酸化物または水酸化物、例えばカルシウム、マグネシウム、鉛、亜鉛等の酸化物または水酸化物を用いることもできる。これらの化合物は、受酸剤としても作用する。

【0043】

パーオキサイド架橋系に配合される以上の各成分は、一般に含フッ素エラストマー100重量部当り有機過酸化物が約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合で、共架橋剤が約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合で、また架橋助剤が約15重量部以下の割合でそれぞれ用いられ、含フッ素エラストマー組成物を形成する。組成物中には、上記各成分に加えて、従来公知の充填剤、補強剤、可塑剤、滑剤、加工助剤、顔料などを適宜配合することもできる。

10

【0044】

パーオキサイド架橋は、前記各成分をロール混合、ニーダー混合、バンバリー混合、溶液混合など一般に用いられている混合法によって混合した後、加熱することによって行われる。加熱は、一般には約100~250℃で約1~120分間程度行われるプレス加硫および約150~300℃で0~30時間程度行われるオープン加硫(二次加硫)によって行われる。

【実施例】

【0045】

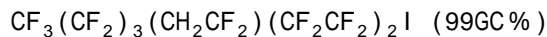
次に、実施例について本発明を説明する。

20

【0046】

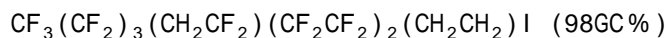
参考例1

攪拌機および温度計を備えた容量1200mlのオートクレーブに、

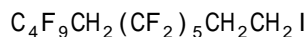


603g(0.99モル)およびジ第3ブチルパーオキサイド7g(0.05モル)を仕込み、真空ポンプでオートクレーブを脱気した。内温を80℃迄加熱したところで、エチレンを逐次的に導入し、内圧を0.5MPaとした。内圧が0.2MPa迄下がったら、再びエチレンを導入して0.5MPaとし、これをくり返した。内温を80~115℃に保ちながら、約3時間かけてエチレン41g(1.45モル)を導入した。内温50℃以下で内容物を回収し、

30



すなわち



637g(収率98.8%)を得た。

【0047】

実施例1

冷却コンデンサ、熱電対およびマグネット攪拌子を備えた容量50mlのガラス製反応器に、上記参考例1で得られた3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,9,9,10,10,11,11,12,12,12-ノナデカフルオロ-1-ヨードドデカン $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 5g(7.8ミリモル)を含フッ素有機溶媒(旭硝子製品AK-225)15mlに溶解させた溶液として仕込み、氷冷した後、内温を0~10℃の範囲に保ちながら、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン〔DBU〕2.6g(17.2ミリモル)を滴下した。滴下終了後、約0℃で約1時間攪拌し、次いで室温条件下で約23時間攪拌を継続した(全反応時間24時間)。

40

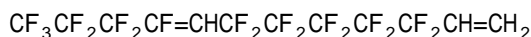
【0048】

反応終了後、水20mlを用いた洗浄を2回、その後飽和食塩水による洗浄を1回行い、得られた反応生成物溶液を無水硫酸マグネシウムで脱水・乾燥させた。反応溶媒を減圧下で除去した後、残留物を減圧蒸留により精製し、蒸気温68~70℃/1kPaの留分を2.8g(収率77%)得た。得られた留分の構造を ^{19}F -NMRおよび ^1H -NMRで確認し、生成物Aと生成物Bとの重量比約48:52の混合物であることを確認した。

生成物A: 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,9,10,10,11,11,12,12,12-オクタデカ

50

フルオロドデカ-1,8-ジエン



生成物B : 3,3,4,4,5,5,6,6,7,9,9,10,10,11,11,12,12- オクタデカ

フルオロドデカ-1,7-ジエン



¹H-NMR : TMS

生成物A =5.81(1H : -CF=CH-), 5.79(1H : -CF₂-CH=), 5.97(2H : =CH₂)

生成物B =5.81(1H : -CH=CF-), 5.79(1H : -CF₂-CH=), 5.97(2H : =CH₂)

¹⁹F-NMR : CFCI₃

生成物A =-79.95(3F : CF₃-), -108.35(2F : =CHCF₂-), -111.34(1F :
-CF=), -112.34(2F : -CF₂CH=), -117.4 ~ 126.3(10F : -CF₂-)

生成物B =-80.20(3F : CF₃-), -108.35(2F : =CHCF₂-), -109.81(1F :
=CF-), -112.34(2F : -CF₂CH=), -117.4 ~ 126.3(10F : -CF₂-)

10

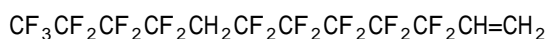
【 0 0 4 9 】

実施例 2

実施例 1 において、DBUの使用量を1.3g(8.5ミリモル)に変更して反応させ、前記留分である生成物A-生成物B(重量比48 : 52)混合物1.2g(収率33%)および蒸気温度76 ~ 77 /kPaの留分である下記生成物C 0.6g(純度98%、収率15%)を得た。

生成物C : 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,9,9,10,10,11,11,12,12- ノナデカ

フルオロ-1-ドデセン



¹H-NMR =2.90(2H : -CH₂-), 5.79(1H : -CF₂-CH=), 5.97(2H : =CH₂)

¹⁹F-NMR =-82.02(3F : CF₃-), -113.04(4F : -CF₂CH₂-), -114.79(2F :
-CF₂CH=), -121.9 ~ -128.2(10F : -CF₂-)

20

【 0 0 5 0 】

実施例 3

実施例 1 において、DBUの代わりにトリエチルアミン1.8g(17.3ミリモル)を用い、全反応時間を48時間として反応させると、前記留分である生成物A-生成物B(重量比49 : 51)混合物2.0g(収率55%)および前記留分である生成物C 1.0g(収率26%)が得られた。

【 0 0 5 1 】

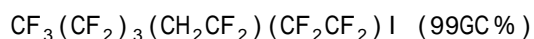
実施例 4

実施例 3 において、溶媒を含フッ素有機溶媒からテトラヒドロフラン15mlに変更し、また反応温度を50、全反応時間を24時間に変更して反応させ、前記留分の生成物A-生成物B(重量比49 : 51)混合物2.7g(収率74%)を得た。

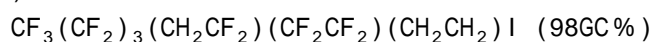
【 0 0 5 2 】

参考例 2

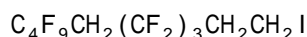
攪拌機および温度計を備えた容量1200mlのオートクレーブに、



509g(0.99モル)およびジ第3ブチルパーオキサイド6.7g(0.05モル)を仕込み、真空ポンプでオートクレーブを脱気した。内温を80 迄加熱したところで、エチレンを逐次的に導入し、内圧を0.5MPaとした。内圧が0.2MPa迄下がったら、再びエチレンを導入して0.5MPaとし、これをくり返した。内温を80 ~ 115 に保ちながら、約3時間かけてエチレン38g(1.35モル)を導入した。内温50 以下で内容物を回収し、



すなわち



530g(収率96%)を得た。

【 0 0 5 3 】

実施例 5

冷却コンデンサ、熱電対およびマグネット攪拌子を備えた容量50mlのガラス製反応器に

50

、上記参考例2で得られた3,3,4,4,5,5,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ペンタデカフルオロ-1-ヨードデカン $C_4F_9CH_2(CF_2)_3CH_2CH_2I$ 5g(9.3ミリモル)を含むフッ素有機溶媒(旭硝子製品AK-225)15mlに溶解させた溶液として仕込み、氷冷した後、内温を0~10 の範囲に保ちながら、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン〔DBU〕3.0g(19.7ミリモル)を滴下した。滴下終了後、約0 で約1時間攪拌し、次いで室温条件下で約23時間攪拌を継続した(全反応時間24時間)。

【0054】

反応終了後、水20mlを用いた洗浄を2回、その後飽和食塩水による洗浄を1回を行い、得られた反応生成物溶液を無水硫酸マグネシウムで脱水・乾燥させた。反応溶媒を減圧下で除去した後、残留物を減圧蒸留により精製し、蒸気温53~55 /1kPaの留分を2.5g(収率66%)得た。得られた留分の構造を ^{19}F -NMRおよび 1H -NMRで確認し、生成物Dと生成物Eとの重量比約47:53の混合物であることを確認した。

生成物D: 3,3,4,4,5,5,7,7,8,8,9,9,10,10,10-テトラデカフルオロデカ-
1,6-ジエン
 $CF_3CF_2CF_2CF=CHCF_2CF_2CF_2CH=CH_2$

生成物E: 3,3,4,4,5,7,7,8,8,9,9,10,10,10-テトラデカフルオロデカ-
1,5-ジエン
 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH=CF_2CF_2CH=CH_2$

1H -NMR: TMS

生成物D =5.81(1H: $\underline{C}H=CF-$)、5.79(1H: $\underline{C}F_2-\underline{C}H=$)、5.97(2H: $=\underline{C}H_2$)

生成物E =5.82(1H: $\underline{C}H=CF-$)、5.79(1H: $\underline{C}F_2-\underline{C}H=$)、5.97(2H: $=\underline{C}H_2$)

^{19}F -NMR: $CFCl_3$

生成物D =-80.23(3F: $\underline{C}F_3-$)、-107.80(2F: $=\underline{C}H\underline{C}F_2-$)、-111.34(1F: $\underline{C}F=$)、-112.42(2F: $-\underline{C}F_2\underline{C}H=$)、-116.7~128.2(6F: $-\underline{C}F_2-$)

生成物E =-79.97(3F: $\underline{C}F_3-$)、-108.35(2F: $=\underline{C}H\underline{C}F_2-$)、-111.34(1F: $\underline{C}F=$)、-112.42(2F: $-\underline{C}F_2\underline{C}H=$)、-116.7~128.2(6F: $-\underline{C}F_2-$)

【0055】

実施例6

(1) 攪拌機を備えた容量30Lのステンレス鋼製反応器を真空にした後、

水	13kg	30
$C_7F_{15}COONH_4$	39g	
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	26g	
$CBr_2=CHF$	26g	
ICF_2CF_2Br	24g	
実施例5で得られたジエン混合物	45g	
$C_3F_7CF=CHCF_2CF_2CF_2CH=CH_2$ (47モル%)		
$C_4F_9CH=CF_2CF_2CH=CH_2$ (53モル%)		

を仕込み、その後

テトラフルオロエチレン〔TFE〕	490g (13モル%)	40
フッ化ビニリデン〔VdF〕	1180g (47モル%)	
ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕	2330g (40モル%)	

を仕込み、70 に昇温した。昇温後の圧力は、3.88MPa・Gであった。なお、ジエン混合物は、重合反応開始時および分添混合ガスの分添工程中に計20回に分けて添加した。

【0056】

次いで、過硫酸アンモニウム24gを水500g中に溶解させた重合開始剤水溶液を反応器中に圧入し、重合反応を開始させた。重合反応の進行に伴って、反応器内の圧力が減少するため、圧力を3.75~3.85MPa・Gを維持するように、TFE/VdF/HFP(モル百分率16.4/62.2/21.4)混合ガスを反応器中に分添し、分添混合ガス量が合計10.2kgとなった時点で分添を止め(反応開始後約10時間)、約30~50分間のエージングを行った。そのときの反応器中の圧力は、1.8MPa・Gであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

反応終了後、反応混合物を反応器中から取り出し、塩化カルシウム水溶液を用いて凝析することによって、含フッ素エラストマーAを得た。得られた含フッ素エラストマーAの共重合組成をNMR分析法によって測定すると、VdF/TFE/HFP(モル百分率67.1/16.0/16.9)共重合体であった。

【 0 0 5 8 】

(2) 上記含フッ素エラストマーA	100重量部	
MTカーボンブラック	20	"
酸化亜鉛	5	"
トリアリルイソシアヌレート(日本化成製品TAIC M60)	5	"
有機過酸化物(日本油脂製品パーヘキサ25B40)	3.5	"

を、オープンロールを用いて混練し、混合物を180 で10分間プレス加硫し、次いで230 で22時間オープン加硫(二次加硫)した。加硫物について、硬度(ISO 48に対応するJIS K6253準拠)、引張特性(ISO 37に対応するJIS K6251準拠)および圧縮永久歪(ASTM Method-B/P-24 0リング; 200 、70時間)をそれぞれ測定した。

【 0 0 5 9 】

実施例 7

(1) 攪拌機を備えた容量30Lのステンレス鋼製反応器を真空にした後、

水	15.5kg	
C ₇ F ₁₅ COONH ₄	71g	20
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	51g	
ICF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ I	45g	
実施例 5 で得られたジエン混合物	45g	
C ₃ F ₇ CF=CHCF ₂ CF ₂ CF ₂ CH=CH ₂ (47モル%)		
C ₄ F ₉ CH=CFCF ₂ CF ₂ CH=CH ₂ (53モル%)		

を仕込み、その後

テトラフルオロエチレン〔TFE〕	210g (8モル%)
フッ化ピニリデン〔VdF〕	1140g (70モル%)
パーフルオロ(メチルビニルエーテル)〔FMVE〕	930g (22モル%)

を仕込み、80 に昇温した。昇温後の圧力は、3.11MPa・Gであった。なお、ジエン混合物は、重合反応開始時および分添混合ガスの分添工程中に計20回に分けて添加した。

【 0 0 6 0 】

次いで、過硫酸アンモニウム0.8gを水500g中に溶解させた重合開始剤水溶液を反応器中に圧入し、重合反応を開始させた。重合反応の進行に伴って、反応器内の圧力が減少するため、圧力を2.9~3.0MPa・Gを維持するように、TFE/VdF/FMVE(モル百分率9.0/73.0/18.0)混合ガスを反応器中に分添し、分添混合ガス量が合計7.2kgとなった時点で分添を止め(反応開始後約4時間)、約120分間のエージングを行った。そのときの反応器中の圧力は、1.2MPa・Gであった。

【 0 0 6 1 】

反応終了後、反応混合物を反応器中から取り出し、塩化カルシウム水溶液を用いて凝析することによって、含フッ素エラストマーBを得た。得られた含フッ素エラストマーBの共重合組成をNMR分析法によって測定すると、VdF/TFE/FMVE(モル百分率72.8/9.0/18.2)共重合体であった。

【 0 0 6 2 】

(2) 上記含フッ素エラストマーB	100重量部	
MTカーボンブラック	30	"
酸化亜鉛	6	"
トリアリルイソシアヌレート(日本化成製品TAIC M60)	6.7	"
有機過酸化物(日本油脂製品パーヘキサ25B40)	1.3	"

を、オープンロールを用いて混練し、混合物を180 で10分間プレス加硫し、次いで220

50

で22時間オープン加硫(二次加硫)した。加硫物について、硬度、引張特性および圧縮永久歪をそれぞれ測定した。

【0063】

比較例1

実施例6において、ジエン混合物が共重合反応に用いられなかった。得られた含フッ素エラストマーCの共重合組成は、VdF/TFE/HFP(モル百分率67.0/16.0/17.0)共重合体であった。この含フッ素エラストマーCを用いての加硫も、実施例6と同様に行われた。

【0064】

比較例2

実施例7において、ジエン混合物の代りに、



が用いられた。得られた含フッ素エラストマーDの共重合組成は、VdF/TFE/FMVE(モル百分率73.2/9.0/17.8)共重合体であった。この含フッ素エラストマーDを用いての加硫も、実施例7と同様に行われた。

【0065】

比較例3

実施例7において、ジエン混合物が共重合反応に用いられなかった。得られた含フッ素エラストマーEの共重合組成は、VdF/TFE/FMVE(モル百分率73.0/9.0/18.0)共重合体であった。この含フッ素エラストマーEを用いての加硫も、実施例7と同様に行われた。

【0066】

以上の実施例6～7および比較例1～3で測定された結果は、次の表に示される。

表

測定項目	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
硬度 (Duro A)	70	71	68	70	70
100%モジュラス (MPa)	4.9	5.1	4.2	5.2	4.6
破断強度 (MPa)	22.6	23.1	22.2	20.2	21.0
破断時伸び (%)	320	300	310	220	280
圧縮永久歪 (%)	33	20	39	21	27

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 池田 昭彦
日本国茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内
- (72)発明者 村井 大介
日本国茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内
- (72)発明者 前田 満
日本国茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 4 6 7 5 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 2 1 4 0 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
- C 0 7 C 2 1 / 1 9
 - C 0 7 C 1 7 / 2 5
 - C 0 8 F 2 1 4 / 1 8
 - C 0 8 F 2 3 6 / 2 0
 - C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)