

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4648005号
(P4648005)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 27/12 (2006.01) CO8L 27/12
CO8K 5/14 (2006.01) CO8K 5/14
CO8J 5/00 (2006.01) CO8J 5/00 CEW

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-566925 (P2004-566925)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成15年12月1日(2003.12.1)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2006-513300 (P2006-513300A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成18年4月20日(2006.4.20)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/038111		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02004/065482		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成16年8月5日(2004.8.5)		ム センター
審査請求日	平成18年11月20日(2006.11.20)	(74) 代理人	100092783
(31) 優先権主張番号	10/340, 969		弁理士 小林 浩
(32) 優先日	平成15年1月13日(2003.1.13)	(74) 代理人	100095360
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 片山 英二
前置審査		(74) 代理人	100093676
			弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100114409
			弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 臭素およびヨウ素含有フッ素プラスチックポリマーを特徴とする共硬化性ブレンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) (i) 臭素原子、ヨウ素原子、およびその組み合わせと、
 (ii) フッ素化モノマーから誘導される単位とを含み、
 (372 および5kgで測定した際に) 5以下のメルトフローインデックスを有するフッ素プラスチックであり、該フッ素プラスチックは100nmを超えるが500nmを越えない平均粒径を有し、

臭素原子、ヨウ素原子、およびその組み合わせが、

(A) 臭素含有硬化部位モノマー、ヨウ素含有硬化部位モノマー、およびその組み合わせから誘導され、前記硬化部位モノマーはプロモトリフルオロエチレン、ヨードトリフルオロエチレンおよびその組み合わせからなる群から選択される、または

(B) 臭素含有連鎖移動剤、ヨウ素含有連鎖移動剤、およびその組み合わせから誘導され、前記連鎖移動剤がジヨードメタン、ジプロモメタン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,4-ジプロモパーフルオロブタン、およびその組み合わせからなる群から選択され、

前記フッ素化モノマーがパーフルオロオレフィン、パーフルオロビニルエーテル、およびその組み合わせからなる群から選択され、

前記パーフルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレンであり、

前記パーフルオロビニルエーテルが、パーフルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロアルコキシビニルエーテル、およびその組み合わせからなる群から選択され、

前記フッ素プラスチックの融点が > 230 である、フッ素プラスチックと
 (b) 過酸化物硬化性フルオロエラストマーゴムと、を含む共硬化性ブレンド。

【請求項2】

(a) (i) 臭素原子、ヨウ素原子、およびその組み合わせと、(ii) フッ素化モノマーから誘導される単位とを含むフッ素プラスチックであって、(372 および5kgで測定した際に) 5以下のメルトフローインデックスを有し、および/または、100nmを超えるが500nmを越えない平均粒径を有するフッ素プラスチック、

(b) 過酸化物硬化性フルオロエラストマーゴム、

(c) 過酸化物硬化剤、ならびに、

(d) 架橋助剤

を含む組成物であって、

前記フッ素化モノマーがパーフルオロオレフィン、パーフルオロビニルエーテル、およびその組み合わせからなる群から選択され、さらに前記パーフルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレンである、組成物。

【請求項3】

(a) (i) 臭素原子、ヨウ素原子、およびその組み合わせと、(ii) フッ素化モノマーから誘導される単位とを含むフッ素プラスチックであって、(372 および5kgで測定した際に) 5以下のメルトフローインデックスを有し、かつ、100nmを超えるが500nmを越えない平均粒径を有するフッ素プラスチック、

(b) 過酸化物硬化性フルオロエラストマーゴム、

(c) 過酸化物硬化剤、ならびに、

(d) 架橋助剤

を含む組成物であって、

前記フッ素化モノマーがパーフルオロオレフィン、パーフルオロビニルエーテル、およびその組み合わせからなる群から選択され、さらに前記パーフルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレンである、組成物。

【請求項4】

請求項1に記載の共硬化性ブレンドから誘導される硬化された造形品。

【請求項5】

請求項2または3に記載の組成物から誘導される硬化された造形品。

【請求項6】

前記フッ素プラスチックがラテックスの形をとる；または、

コア・シェルポリマーの形をとり、そのコアがフッ素化モノマーから誘導される単位を含み、かつそのシェルが臭素原子、ヨウ素原子、またはその組み合わせを含む、請求項1に記載の共硬化性ブレンド。

【請求項7】

前記フッ素プラスチックがラテックスの形をとる；または、

コア・シェルポリマーの形をとり、そのコアがフッ素化モノマーから誘導される単位を含み、かつそのシェルが臭素原子、ヨウ素原子、またはその組み合わせを含む、請求項2または3に記載の組成物。

【請求項8】

(a) (i) 臭素原子、ヨウ素原子、およびその組み合わせと、(ii) フッ素化モノマーから誘導される単位を含むフッ素プラスチックであって、(372 および5kgで測定した際に) 5以下のメルトフローインデックスを有し、および/または100nmを超えるが500nmを越えない平均粒径を有するフッ素プラスチックを提供する工程と、

(b) 過酸化物硬化性フルオロエラストマーゴムを提供する工程と、

(c) 前記フッ素プラスチックおよび前記フルオロエラストマーゴムをブレンドする工程と、

を含む、フルオロポリマーブレンドを製造する方法であって、

過酸化物硬化剤をフッ素プラスチックとフルオロエラストマーとのブレンドに混合する

10

20

30

40

50

工程を含み、

前記ブレンドを硬化させる工程を含む、方法であって、

前記フッ素化モノマーがパーフルオロオレフィン、パーフルオロビニルエーテル、およびその組み合わせからなる群から選択され、さらに前記パーフルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレンである、方法。

【請求項 9】

(a) (i) 臭素原子、ヨウ素原子、およびその組み合わせと、(i i) フッ素化モノマーから誘導される単位を含むフッ素プラスチックであって、(3 7 2 および 5 k g で測定した際に) 5 以下のメルトフローインデックスを有し、かつ、1 0 0 n m を超えるが 5 0 0 n m を越えない平均粒径を有するフッ素プラスチックを提供する工程と、

(b) 過酸化物硬化性フルオロエラストマーゴムを提供する工程と、

(c) 前記フッ素プラスチックおよび前記フルオロエラストマーゴムをブレンドする工程と、

を含む、フルオロポリマーブレンドを製造する方法であって、

過酸化物硬化剤をフッ素プラスチックとフルオロエラストマーとのブレンドに混合する工程を含み、

前記ブレンドを硬化させる工程を含む、方法であって、

前記フッ素化モノマーがパーフルオロオレフィン、パーフルオロビニルエーテル、およびその組み合わせからなる群から選択され、さらに前記パーフルオロオレフィンが、テトラフルオロエチレンである、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマーは、商業的に有用な種類の材料である。フルオロポリマーとしては、例えば、架橋フルオロエラストマー、非架橋フルオロエラストマーゴム、および半結晶性プラスチックが挙げられる。フルオロポリマーは、高温および苛酷な化学環境に対して著しい耐性を示す。それらは特に、封止材、ガスケット、および高温および/または強い化学薬品にさらされるシステムにおける他の成形品として有用である。かかる部品は、とりわけ自動車、化学処理、半導体、航空宇宙産業、および石油産業で広く使用されている。

【0003】

【特許文献 1】米国特許第 3, 937, 690 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4, 035, 565 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4, 243, 770 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 5, 285, 002 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 5, 378, 782 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

一般に、本発明は、フッ素プラスチックと組み合わせて、過酸化物硬化性フルオロエラストマーゴムを含む共硬化性 (c o - c u r a b l e) ブレンド組成物を特徴とする。フッ素プラスチックは、(a) 少なくとも 1 つの臭素原子、ヨウ素原子、またはその組み合わせと、(b) 少なくとも 1 つのフッ素化モノマーから誘導される単位と、を含む。臭素および/またはヨウ素原子が存在することによって、フッ素プラスチックをフルオロエラストマーゴムと共硬化することが可能になり、その結果、引張り強さ、引裂き強度、低温収縮等の向上した物理的性質を有する硬化物品が得られる。一実施形態において、フッ素プラスチックは、(3 7 2 および 5 k g で測定した際に) 5 グラム以下 / 1 0 分のメルトフローインデックス (M F I) を有する。高温で応力下にある間、ブレンドの高分子量

10

20

30

40

50

(低MFI)フッ素プラスチック相はプラスチック相の流れを低減する。その他の実施形態において、フッ素プラスチックは、100nmを超えるラテックスの平均粒径を有する。その他の実施形態において、本発明は、(i)臭素原子、ヨウ素原子、またはその組み合わせ、(ii)フッ素化モノマーから誘導される単位を含むフッ素プラスチックを提供する工程であって、前記フッ素プラスチックが、(372 および5kgで測定した際に)5以下のメルトフローインデックスを有し、および/または100nmを超える平均粒径を有する工程と、過酸化物硬化性フルオロエラストマーゴムを提供する工程と、そのフッ素プラスチックおよびフルオロエラストマーゴムをブレンドする工程と、を含む、フルオロポリマーブレンドを製造する方法を提供する。ブレンドおよび物品の用途としては、例えば自動車および航空宇宙産業に関連する用途におけるOリング、ガスケット、管材料、および封止材が挙げられる。

10

【0005】

本発明の1つまたは複数の実施形態の詳細は、以下の説明で述べられる。本発明の他の特徴、目的、および利点は、明細書および特許請求の範囲から明らかであるだろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

このフッ素プラスチックは、臭素原子、ヨウ素原子、およびその組み合わせ、および少なくとも1つのフッ素化モノマーから誘導される単位を含む。さらに、フッ素プラスチックは、5以下のメルトフローインデックスおよび/または100nmを超えるラテックスの粒径を有する。臭素およびヨウ素原子によって、フルオロエラストマーゴムと合わせた場合に、フッ素プラスチックは硬化反応に関与することが可能となる。フッ素プラスチックは、約0.001モル%~約15モル%、好ましくは約0.01~10モル%の様々な量で、少なくとも1つのエチレン不飽和を含有する1種または複数種のモノマーを有する、わずかに変性したテトラフルオロエチレンポリマー(約5モルパーセント(モル%)未満のコモノマー)、またはテトラフルオロエチレンコポリマー(少なくとも約5モル%のコモノマー)で形成することができる。フッ素プラスチックの融点は、約150~325、さらに好ましくは約200~325、最も好ましくは約230~315の範囲である。この高い融点は、硬化ブレンドの高温性能特性を高める。

20

【0007】

フッ素プラスチックに適したモノマーの例としては、オレフィン、フルオロオレフィン、およびパーフルオロオレフィン(例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロピレン、フッ化ビニリデン、およびエチレン)および式 $CF_2 = CF(O CF_2 CF(CF_3))_m(O(CF_2)_n)_pOR_f$ (式中、 $m = 0 \sim 2$ 、 $n = 0 \sim 6$ 、 $p = 0 \sim 6$ 、および R_f は、 $C_1 \sim C_6$ パーフルオロアルキル基である)のパーフルオロビニルエーテルが挙げられる。具体的な例としては、パーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE; $m = 0$ 、 $n = 0$ 、 $p = 0$ 、 $R_f = CF_3$)、パーフルオロメトキシプロピルビニルエーテル(PMPVE; $m = 0$ 、 $n = 3$ 、 $p = 1$ 、 $R_f = CF_3$)、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE-1; $m = 0$ 、 $n = 0$ 、 $p = 0$ 、 $R_f = CF_2CF_2CF_3$)、パーフルオロプロピルビニルエーテル-2(PPVE-2; $m = 1$ 、 $n = 0$ 、 $p = 0$ 、 $R_f = CF_2CF_2CF_3$)、およびその組み合わせが挙げられる。パーフルオロアルコキシビニルエーテルもまた、単独で、または他のフッ素化モノマーと組み合わせて含まれることができる。好ましいモノマーとしては、パーフルオロオレフィンおよびパーフルオロビニルエーテルが挙げられる。

30

40

【0008】

臭素およびヨウ素原子は、いくつかの方法でフッ素プラスチックに組み込むことができる。一実施形態において、フッ素化モノマーを、臭素もしくはヨウ素含有モノマー、例えばプロモトリフルオロエチレン(BTFE)、臭素もしくはヨウ素含有パーフルオロビニルエーテル、4-プロモパーフルオロビニルブテンおよび4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロ-1-ブテンと共重合させる。その他の実施形態において、臭素またはヨウ素含有連鎖移動剤の存在下にて、フッ素化モノマーを重合させる。有用な連鎖移動剤と

50

しては、ジヨードメタン、ジプロモメタン、ジプロモパーフルオロメタン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、および1,4-ジプロモパーフルオロブタンが挙げられる。

【0009】

目的の結果を達成するために、有効量の硬化部位モノマーがフッ素プラスチックにおいて使用される。この量を増加して、フルオロエラストマーとの結合を高め、この量を低減して、フッ素プラスチックの変性を最小限に抑える。フッ素プラスチックにおける硬化部位モノマーの量は、好ましくは少なくとも約0.001モル%、さらに好ましくは少なくとも約0.01モル%の範囲である。フッ素プラスチックにおける硬化部位モノマーの量は、好ましくは約5モル%未満、さらに好ましくは約2モル%未満の範囲である。

【0010】

フッ素プラスチックは、非テロゲン性(non-teleogenic)フッ素含有界面活性剤の存在下で水性乳化重合によって重合することが好ましい。重合後、ポリマー粒径は通常、約100~500nmの範囲である(または約100~250nmの範囲でさえある)。

【0011】

重合全体を通して連続的に、またはプレチャージでのバルク添加として、またはさらに好ましくはコア・シェル法によって、連鎖移動剤および/または硬化部位モノマーを組み込むことによって、臭素および/またはヨウ素を本発明のフッ素プラスチックに組み込むことができる。他の有用なコア・シェル重合法は、最初に、フッ素化モノマー含有組成物の少なくとも80重量パーセント(重量%) (好ましくは、少なくとも90重量%)を重合させ、その後臭素および/またはヨウ素供給源を反応器内に導入し、フッ素化ポリマーと共重合させる、乳化重合を含む。最終結果は、そのコアが主に、フッ素化モノマーから誘導された単位を含有し、シェルが、ヨウ素および/またはヨウ素含有硬化部位を含有する、コア・シェル構造を有し得るフッ素プラスチックである。

【0012】

フッ素プラスチックをフルオロエラストマーゴムおよび硬化剤組成物と合わせて、硬化性ブレンドを形成することができる。ブレンド中のフッ素プラスチックの量は通常、ブレンドの全重量を基準として、約1~50重量%、好ましくは約5~50重量%、さらに好ましくは約10~30重量%である。フッ素プラスチックは、示差走査熱量測定によりはっきりと分かる融点を有することによって、フルオロエラストマーと区別される。

【0013】

フルオロエラストマーゴムは、臭素および/またはヨウ素原子を含むことが好ましい。適切なフルオロエラストマーゴムの例は、(特許文献1)、(特許文献2)および(特許文献3)に記載されている。

【0014】

有用な硬化剤としては、過酸化物が挙げられる。有用な過酸化物の例としては、ジアルキル過酸化物が挙げられ、ジ-t-ブチル過酸化物が特に好ましい。具体的な例としては、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3および2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキサンの例として挙げられる。有用な過酸化物の他の例としては、ジクミルペルオキシド、過酸化ジベンゾイル、過安息香酸t-ブチル、およびジ[1,3-ジメチル-3-(t-ブチルパーオキシ)-ブチル]カーボネートが挙げられる。

【0015】

1種または複数種の助剤(coagulant)を過酸化物と合わせてもよい。例としては、トリアリルシアヌレート;トリアリルイソシアヌレート;トリ(メタリル)-イソシアヌレート;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;N,N-ジアリルアクリルアミド;ヘキサリルホスホルアミド;N,N,N',N'-テトラリルテレフタルアミド;N,N,N',N'-テトラリルマロンアミド;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;およびトリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0016】

硬化性ブレンドは充填剤を含有して、硬化性ブレンドおよび硬化されたブレンドのどちらの物理的性質も改善することもできる。適切な充填剤の例としては、補強剤（例えば、サーマルカーボンブラックまたは非黒色顔料）、シリカ、グラファイト、粘土、タルク、珪藻土、硫酸バリウム、酸化チタンおよびその組み合わせが挙げられる。組成物に単独で、または1種または複数種の充填剤と組み合わせて添加してもよい他の成分としては、例えば、酸化金属、可塑剤、潤滑剤、緩染剤、加工助剤、顔料、およびその組み合わせが挙げられる。

【0017】

このように、本発明は、(i) 臭素原子、ヨウ素原子、またはその組み合わせ、(ii) フッ素化モノマーから誘導される単位を含むフッ素プラスチック、過酸化物硬化性フルオロエラストマーゴム、過酸化物硬化剤、任意に助剤、任意に1種または複数種の充填剤または添加剤を含む組成物であって、前記フッ素プラスチックが、5以下のMFIを有し、および/または100nmを超える平均粒径を有する組成物を提供する。

10

【0018】

本発明の共硬化性ブレンドを調製するのに好ましい方法は、所望の比でのフルオロエラストマーおよびフッ素プラスチックラテックスの共凝固(co-coagulation)による方法である。ラテックスのブレンディングによって、フルオロエラストマーゴムおよびフッ素プラスチックが完全かつ均一に混合された、実質的に均一なブレンドが形成されることから、ラテックスのブレンディングが好ましい。

20

【0019】

フルオロエラストマーゴムおよびフッ素プラスチックラテックスは、水性乳化重合技術を用いて製造することが好ましい。この目的に適した重合開始剤としては、過マンガン酸塩開始剤が挙げられ、過マンガン酸カリウムが特に好ましく、過硫酸塩開始剤が挙げられ、過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウムが特に好ましい。(特許文献4)および(特許文献5)に記載のように、開始系の一部として、スルフィン酸塩も使用することができる。フッ素プラスチックは反応物を均一に、またはコア・シェル材料として組み込むことによって製造することができ、実質的な量の臭素/ヨウ素含有モノマーまたは連鎖移動剤を添加する前に、組成物の少なくとも75%が重合される。

【0020】

塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム等の塩の添加を含む方法、および超音波および凍結凝固などの塩を含まない方法などの公知の方法によって、ラテックスを凝固することもできる。

30

【0021】

硬化前に、好ましくは、ゴムストック中に細粉固体を粉砕することによって、凝固され、洗浄かつ乾燥した硬化性ブレンドを硬化剤と合わせる。しかしながら、バンバリーミキサーなどの他の従来のゴム混合装置も使用することができる。早すぎる硬化または「スコーチ」を防ぐために、混合中の温度は約120°Cを超える温度に上げるべきではない。

【0022】

成形および硬化プロセスは通常、金型、例えば流し込成形金型またはトランスファー成形用金型で配合ブレンドを圧縮成形し、続いてオープン硬化させることを含む。配合ブレンドの圧縮成形(プレス加硫)は通常、約95°C~約230°C、好ましくは約150°C~約205°Cの温度で5分~約5時間、通常5分~30分間行われる。約500kPa~約15,000kPa、好ましくは約4,000kPa~約8,000kPaの圧力が、金型内の配合混合物にかけられる。次いで、成形された加硫物を通常、試料の断面厚に応じて、約150°C~約260°C、通常約232°Cで約2時間~30時間以上の間、後硬化(オープン硬化)する。厚い部分に関しては、後硬化中の温度は通常、その範囲の下限から、選択される所望の最高温度まで徐々に上げられる。薄い断面、例えば5mm未満については、加硫物または硬化シート部分を所望の最大温度のオープン内に入れる。

40

【0023】

50

ここで、本発明は以下の実施例によってさらに説明されるだろう。

【実施例】

【0024】

示される結果は、別段の指定がない限り、以下の試験法を用いて得られた。試験結果は以下の表に示す。

【0025】

試験法

メルトフローインデックス(MFI)：メルトフローインデックスは、ゴットフェルトタイプ(Goettfert Type)011メルトインデクサーで測定される。測定は、DIN 53735に従って5kgおよび372で行った。

10

【0026】

粒径：重合されたラテックス中のポリマー粒子の平均粒径は、ISO 13321に従って、マルバーン・ゼータサイザー(Malvern zeta sizer)100HSで測定された。

【0027】

融点：ASTM D 4591-01

【0028】

PPVE-1の重量%：本明細書に記載のポリマー中のポリプロピルビニルエーテル(PPVE)含有率は、ニコレ(Nicolet)DX 510 FT-IR分光計を使用して赤外分光法によって決定された。PPVEは 993 cm^{-1} で赤外バンドから決定され、 993 cm^{-1} 吸光度と 2365 cm^{-1} 吸光度との比 $\times 0.95$ として計算された。

20

【0029】

BTFEの重量%：リガク(Rigaku)3370波長分散形X線蛍光分光計、真空雰囲気、および直径20mmの測定領域を用いて、XRF(蛍光X線)により半定量的に試料を分析した。臭素の重量パーセント分析は、検量法を用いて行った。各試料を3回スキャンし、その平均を計算した。校正標準のうちの1つも既知の試料として分析し、校正曲線を確認した。次いで、BTFE重量パーセントを臭素重量パーセントから計算した。

【0030】

硬化レオロジー：ASTM D 5289-93aに従って、177、予熱なし、経過時間12分、および弧0.5度にてアルファテクノロジーズ・可動ダイレオメーター(Alpha Technologies Moving Die Rheometer)(MDR)2000モデルを使用して、未硬化の配合試料について試験を行った。プラトーまたは最大トルク(M_H)が得られない場合に、指定の時間の間に得られた最小トルク(M_L)および最高トルクの両方を測定した。トルクが M_L を2単位を超えて増加する時間(「 t_{s2} 」)、トルクが $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ に等しい値に達する時間(「 t'_{50} 」)、およびトルクが $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ に達する時間(「 t'_{90} 」)もまた測定した。

30

【0031】

プレス加硫：物理的性質の決定のために、別段の指定がない限り、約6.9メガパスカル(MPa)で177にて10分間加圧することによって、 $150 \times 150 \times 2.0\text{ mm}$ の試料シートを作製した。

40

【0032】

後硬化：後硬化した試料シートを空气中232で16時間熱にさらした。試験前に、試料を周囲温度に戻した。

【0033】

物理的性質：ASTM D 412-92を用いて、後硬化したシートからASTMダイDで切断された試料について、破断点引張強さ、破断点伸び、100%伸び率におけるモジュラスを決定した。

【0034】

50

硬度：タイプA₂ ショア・デュロメーター (Type A₂ Shore Durometer) で ASTM D 2240 - 85 法を用いて、試料を測定した。その単位は、ショアAスケールでのポイントで報告される。

【0035】

圧縮永久ひずみ：ASTM 395 - 89 法B、200 で70時間、たわみ25%を用いて、リング試料を測定した。リングは断面厚3.5mmを有した。その結果は、元のたわみのパーセンテージとして報告される。

【0036】

引裂き強度：後硬化したシートからASTMダイCで切断された試料について、ASTM D 624 - 00を用いて引裂き強度を決定した。その単位は、kN/mで報告される。

10

【0037】

収縮の温度 (TR)：低温での収縮 (TR - 10) は、ASTM D 1329 - 88 (1993に再承認された) に従って冷却媒体としてエタノールを用いて決定した。その単位は、摂氏 () で報告される。破断伸びの50%で決定された。

【0038】

材料および製造

フルオロエラストマーA：フッ化ビニリデン (VDF) 63.8モル%、テトラフルオロエチレン (TFE) 16.0モル%、パーフルオロメトキシプロピルビニルエーテル (PMPVE) 19.8モル%、BTFE 0.4モル%の共重合単位を有するフルオロポリマーを水性乳化重合によって製造した。

20

【0039】

フッ素プラスチックB：TFE 98.6モル%、PPVE - 1 1.4モル%の共重合単位を有するフルオロポリマーを水性乳化重合によって製造した。230rpmの攪拌器を備えた40Lステンレス鋼反応器に、脱イオン水29L、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム (APFO) の30重量%溶液150gを装入した。そのシステムをガス抜きした後、反応器を63 に加熱し、エタンを0.11バールに達するまで導入し、続いてPPVE - 1 200gを装入した。圧力13バールに達するまで、TFEを反応器に導入した。水50gに溶解した重合開始剤ペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS) 1.2gを導入して、重合を開始した。TFEおよび更なるPPVE - 1を1:0.041の比で供給することによって、圧力を一定に維持した。TFEの総量が7.0kgに達するまで、重合を続けた。次いで、TFEの供給を閉じることによって、重合を止め、反応器をガス抜きし、排出した。固形分20.1%の分散液36.5kgを得た。このポリマーは表1に示す特性を有した。

30

【0040】

フッ素プラスチックC：TFE 98.4モル%、PPVE - 1 1.6モル%、BTFE 0.001モル%の共重合単位を有するフルオロポリマーを水性乳化重合によって製造した (「フッ素プラスチックBの製造」を参照)。この手順は、TFEの総量が6.3kgに達し、BTFE 5gが反応器に装入されたことを除いては、フッ素プラスチックBと同一であった。TFEの総量が7.0kgに達するまで、重合を続けた。次いで、TFEの供給を閉じることによって、重合を止め、反応器をガス抜きし、排出した。固形分20.2%の分散液36.8kgを得た。このポリマーは表1に示す特性を有した。

40

【0041】

フッ素プラスチックD：TFE 98.3モル%、PPVE - 1 1.6モル%、BTFE 0.06モル%の共重合単位を有するフルオロポリマーを水性乳化重合によって製造した (「フッ素プラスチックBの製造」を参照)。この手順は、BTFE 25gが反応器に装入されたことを除いては、フッ素プラスチックCと同一であった。固形分20.1%の分散液36.6kgを得た。このポリマーは表1に示す特性を有した。

【0042】

フッ素プラスチックE：TFE 98.4モル%、PPVE - 1 1.5モル%、BTF

50

E0.13モル%の共重合単位を有するフルオロポリマーを水性乳化重合によって製造した(「フッ素プラスチックBの製造」を参照)。この手順は、BTFE50gが反応器に装入されたことを除いては、フッ素プラスチックCと同一であった。固形分19.9%の分散液36.8kgを得た。このポリマーは表1に示す特性を有した。

【0043】

フッ素プラスチックF:TFE98.0モル%、PPVE-1 1.7モル%、BTFE0.33モル%の共重合単位を有するフルオロポリマーを水性乳化重合によって製造した(「フッ素プラスチックBの製造」を参照)。この手順は、BTFE100gが反応器に装入されたことを除いては、フッ素プラスチックCと同一であった。固形分20.2%の分散液36.8kgを得た。このポリマーは表1に示す特性を有した。

10

【0044】

実施例1~4

フルオロエラストマーAのラテックス(固形分30重量%)をフッ素プラスチックC(固形分20.2重量%)とブレンドした。ブレンドの比は、固形分に基づいて80:20重量%(A:C)であった。ラテックスのブレンドをMgCl₂・6H₂O溶液(脱イオン水2500g中にMgCl₂60g)で凝固させ、熱水(70℃)で洗浄し、130℃で16時間乾燥させた。標準法を用いて、2本ロールミルでブレンド125gをTAIC-DLC-A(ハーウィック社(Harwick)から市販のトリアリルイソシアヌレート、72重量%)3.5g、ヴァロックス(Varox)DBPH-50(R.T.ヴァンダービルト(Vanderbilt)社から市販の2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキサン)2.5g、UPS-1(米国ジンク社(Zinc Corp. of America)から市販の酸化亜鉛)3gと配合した。未硬化の配合試料について、硬化レオロジー試験を実施した。配合混合物のシートおよびリングをプレス加硫し、続いて後硬化した。後硬化した試料を様々な特性について試験した。すべての試験結果が表2に含まれる。実施例2~4については、ブレンドの比および試験法は実施例1と同一であった。実施例2については、フルオロエラストマーAのラテックス(固形分30重量%)をフッ素プラスチックD(固形分20.1重量%)とブレンドした。実施例3については、フルオロエラストマーAのラテックス(固形分30重量%)をフッ素プラスチックE(固形分19.9重量%)とブレンドした。実施例4については、フルオロエラストマーAのラテックス(固形分30重量%)をフッ素プラスチックF(固形分20.2重量%)とブレンドした。

20

30

【0045】

比較例1

フルオロエラストマーAのラテックス(固形分30重量%)をフッ素プラスチックB(固形分20.1重量%)とブレンドした。ブレンドの比および方法は実施例1と同一であった。すべての試験結果は表2に含まれる。

【0046】

【表 1】

表 1 : フッ素プラスチックの特性

	B	C	D	E	F
粒径 (nm)	128	112	110	112	109
メルトフローインデックス (g/10分, 372°C, 5kg)	2.1	1.8	2.4	2.7	2.3
融点 (°C)	304	307	306	308	306
XRF による Br 重量%	0	0.007	0.050	0.100	0.256
Br 重量%から計算された BTFE 重量%	0	0.014	0.100	0.200	0.512
IR による PPVE-1 重量%	3.6	4.1	4.2	3.9	4.4

10

【 0 0 4 7 】

20

【表 2】

表 2 : ブレンドの特性

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例-1
フッ素プラスチック中の Br 重量%	0.007	0.050	0.100	0.256	0.00
硬化レオロジー					
M_L (dN-m)	4.0	3.5	4.0	4.1	4.3
M_H (dN-m)	15.0	16.5	18.2	19.6	15.7
$M_H - M_L$ (dN-m)	11.0	13.0	14.2	15.5	11.4
t_{s2} (分)	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
t' 50 (分)	0.7	0.7	0.7	0.6	0.7
t' 90 (分)	1.6	1.4	1.4	1.3	1.5
物理的性質					
引張り強さ (MPa)	7.6	10.2	9.7	10.4	7.5
伸び (%)	210	250	200	175	165
100%モジュラス (MPa)	1.7	1.9	2.8	3.3	3.0
硬度 (ショア A ₂)	60	59	63	61	58
引裂き強度					
ダイ C, kN/m	10.5	12.4	13.7	12.4	10.5
圧縮永久ひずみ、 方法 B、0 リング					
200°Cで 70 時間	17.8	24.4	21.0	26.3	21.9
収縮の温度 (°C)					
TR-2	-44	-45	-48	-47	-43
TR-10	-37	-37	-38	-38	-36
TR-30	-32	-31	-33	-33	-30
TR-50	-24	-23	-28	-27	-19
TR-70	-10	-12	-16	-18	-6

【 0 0 4 8 】

この結果から、対照のブレンド実施例を他の実施例を比較すると、架橋密度 ($M_H - M_L$)、引張り強さ、伸び、引裂き強度、および低い収縮温度を含む、1つまたは複数の特性が改善されたことが示されている。

【 0 0 4 9 】

本発明の多くの実施例が記述されている。それにもかかわらず、本発明の精神および範囲から逸脱することなく種々の修正を加えることができることは理解されよう。したがって、他の実施形態は、特許請求の範囲の範囲内である。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (74)代理人 100120134
弁理士 大森 規雄
- (74)代理人 100104282
弁理士 鈴木 康仁
- (72)発明者 ウォーム, アラン ティ.
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
- (72)発明者 コッジオ, ウィリアム ディー.
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
- (72)発明者 カウルバック, ラルフ
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
- (72)発明者 クルース, フレデリック
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

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開2002-097329(JP,A)
特開平11-315180(JP,A)
特開2001-011272(JP,A)
特開2002-356597(JP,A)
特表2003-522232(JP,A)
特表2004-528452(JP,A)

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