

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6371295号
(P6371295)

(45) 発行日 平成30年8月8日(2018.8.8)

(24) 登録日 平成30年7月20日(2018.7.20)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 L 27/12 (2006.01) C O 8 L 27/12
C O 8 K 5/07 (2006.01) C O 8 K 5/07
C O 8 K 5/10 (2006.01) C O 8 K 5/10
C O 8 K 5/14 (2006.01) C O 8 K 5/14
C O 8 K 5/3492 (2006.01) C O 8 K 5/3492

請求項の数 9 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-541814 (P2015-541814)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成25年11月1日(2013.11.1)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2015-533924 (P2015-533924A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成27年11月26日(2015.11.26)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/067964		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02014/071129		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成26年5月8日(2014.5.8)		ム センター
審査請求日	平成28年10月31日(2016.10.31)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	61/722, 516		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成24年11月5日(2012.11.5)	(74) 代理人	100123582
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 三橋 真二
前置審査		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶媒を含むペルオキシド硬化性フルオロポリマー組成物及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性組成物であって、

第 1 の溶解度パラメータを有する非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーであって、前記硬化性組成物の重量に対して 60 重量パーセント～97.5 重量パーセント存在する非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーと、

$9.6 \text{ (MPa)}^{1/2} \sim 26 \text{ (MPa)}^{1/2}$ の溶解度パラメータを有して、アセトン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸 tert-ブチル、又は炭酸ジメチルのうちの少なくとも 1 つを含む溶媒であって、前記硬化性組成物の重量に対して 1 重量パーセント～39 重量パーセント存在する、溶媒と、

アシルペルオキシドと、を含む、硬化性組成物。

【請求項 2】

前記溶解度パラメータが、 $13.7 \text{ (MPa)}^{1/2} \sim 21.9 \text{ (MPa)}^{1/2}$ である、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーが、前記硬化性組成物の重量に対して 60 重量パーセント以上 80 重量パーセント未満の範囲で存在する、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

10

20

前記非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーが、前記硬化性組成物の重量に対して 80 重量パーセント超 97.5 重量パーセント以下の範囲で存在する、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

架橋剤を更に含み、前記架橋剤が、トリ(メチル)アリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリ(メチル)アリルシアヌレート、ポリ-トリアリルイソシアヌレート、キシリレン-ビス(ジアリルイソシアヌレート)、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、フタル酸ジアリル、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、垂リン酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、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、又は $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{f1}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (式中、 R_{f1} は、1~8 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンである)である、請求項 1~4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 6】

25 で 100 ポアズ~24,000 ポアズの範囲の粘度を有する、請求項 1~5 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記溶媒が、30~200 の範囲の沸点を有する、請求項 1~6 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

前記溶媒が、アセトン、4-メチル-2-ペンタノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸 tert-ブチル、又は炭酸ジメチルのうちの少なくとも 1 つを含む、請求項 1~7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 9】

硬化フルオロエラストマーを作製する方法であって、
請求項 1~8 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を準備することと、
硬化温度で前記硬化性組成物を加熱して、硬化フルオロエラストマーを作製することと、
を含み、前記組成物を加熱する前に、最初に溶媒を除去することを含まない、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

(関連出願の相互参照)

本願は、米国仮出願第 61/722,516 号(2012 年 11 月 5 日出願)に対する優先権を主張し、その開示全体を参照により本明細書に援用する。

【背景技術】

【0002】

フッ化ビニリデン(VDF)及びヘキサフルオロプロピレン(HFP)のコポリマー、並びにテトラフルオロエチレン(TFE)、フッ化ビニリデン(VDF)、及びヘキサフルオロプロピレン(HFP)のコポリマーを含むフルオロエラストマーは、例えば、優れた機械的特性、耐熱性、耐候性、及び耐化学性を有することが知られている。このような有益な特性により、フルオロエラストマーは、例えば、O-リング、シール、ホース、スキッド材、及びコーティング(例えば、自動車用の金属ガスケットコーティング)として有用なものになる。フルオロエラストマーを作製するために用いられるコポリマーの多くは、エラストマーを作製するために用いられる他の材料(例えば、シリコンエラストマーのためのシリコン)に比べて比較的高い粘度を有する。フルオロエラストマーのためのいくつかの比較的低粘度のフルオロポリマー組成物が報告されている(例えば、米国特許出願公開第 2010/0286329 号(Fukushira)を参照のこと)。また、米国特許第 6,410,630 号(Hoover)には、ハイソリッドフルオロエラストマー組成物が報告されている。

40

【0003】

ポリマーを架橋して硬化フルオロエラストマーを作製するためにペルオキシドが用いら

50

れている。ペルオキシド硬化性フルオロポリマーは、典型的に、臭素又はヨウ素硬化部位又は末端基を有する。最近、特定のペルオキシドが、非晶質フルオロポリマーの硬化速度を増大させることが示された（米国特許出願公開第2012/0088884号（Fukushira））。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

本開示は、例えば、硬化フルオロエラストマーを作製するのに有用な、非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマー及び溶媒の硬化性組成物を提供する。硬化性組成物は、以下の予想外の特性、（１）組成物における高重量パーセントの非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーを考慮して予想外に低い粘度、又は（２）組成物中に存在する溶媒を考慮して予想外の硬化能、のうちの少なくとも１つを有する。

【0005】

１つの態様では、本開示は、第１の溶解度パラメータを有する非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーと、第２の溶解度パラメータを有する溶媒と、ペルオキシドと、を含む硬化性組成物を提供する。非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーは、硬化性組成物の重量に対して６０重量パーセント～９７．５重量パーセント存在し、溶媒は、硬化性組成物の重量に対して１重量パーセント～３９重量パーセント存在する。第１の溶解度パラメータから第２の溶解度パラメータを引いた絶対値は、 $8.2(\text{MPa})^{1/2}$ 以下である。

【0006】

別の態様では、本開示は、非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマー、溶媒、及びペルオキシドを含む硬化性組成物を提供する。非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーは、硬化性組成物の重量に対して６０重量パーセント～９７．５重量パーセント存在する。溶媒は、 $9.6(\text{MPa})^{1/2} \sim 26(\text{MPa})^{1/2}$ の範囲の溶解度パラメータを有し、硬化性組成物の重量に対して１重量パーセント～３９重量パーセント存在する。

【0007】

別の態様では、本開示は、硬化フルオロエラストマーを作製する方法を提供する。方法は、本明細書に開示する硬化性組成物を準備することと、硬化温度で前記硬化性組成物を加熱して、硬化フルオロエラストマーを作製することと、を含む。

【0008】

典型的に、ペルオキシド硬化性ポリマーが溶媒に溶解しているとき、ポリマーを硬化させようとする前に乾燥によって溶媒を除去するが、その理由は、典型的な炭化水素溶媒が、例えば、水素引き抜きによってラジカルと反応する場合があるためである。更に残留溶媒が架橋に干渉する恐れがある。驚くべきことに、本明細書に開示する硬化性組成物は、溶媒を除去することなく硬化し得る。

【0009】

したがって、別の態様では、本開示は、硬化フルオロエラストマーを作製する方法を提供する。方法は、本明細書に開示する硬化性組成物を準備することと、最初に溶媒を除去することなく硬化温度で硬化性組成物を加熱して、硬化フルオロエラストマーを作製することと、を含む。

【0010】

本出願では、

「a」、「an」、及び「the」等の用語は、１つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般部類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも１つ」と同じ意味で使用される。

【0011】

リストの前の語句「のうちの少なくとも１つを含む」は、リストの中の項目のいずれか１つ、及びリストの中の２つ以上の項目の任意の組み合わせを含むことを指す。リストの前の語句「少なくとも１つの」は、リストの中の項目のいずれか１つ、又はリストの中の

10

20

30

40

50

2 つ以上の項目の任意の組み合わせを指す。

【 0 0 1 2 】

用語「溶媒」とは、沸点を有し、かつ 2 5 で非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーを少なくとも部分的に溶解させることができる均質な液体材料（2 つ以上の材料の組み合わせを含む）を指す。

【 0 0 1 3 】

用語「硬化」及び「硬化性」は、網目構造ポリマーを形成するために、通常、架橋分子又は基を介して、共有化学結合によってポリマー鎖を互いにつなぎ合わせる。したがって、本開示では、用語「硬化」及び「架橋」は、互換的に用いることができる。硬化又は架橋ポリマーは、一般的に、不溶性であることを特徴とするが、適切な溶媒の存在下で膨潤性であり得る。

【 0 0 1 4 】

全ての数値範囲は、特に明記しない限り、その端点及び端点間の非整数値を含む。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

硬化フルオロエラストマーを作製するために、溶媒から非晶質フルオロポリマーを取り出すことが有用であり得る。例えば、時にフルオロエラストマーゴムと呼ばれる、非硬化非晶質フルオロポリマーを溶媒に溶解させ、基材にコーティングし得る。これら溶液の典型的な非晶質ポリマー含量は、溶液の重量に対して 2 0 重量% ~ 5 0 重量% であり得る。これら溶液中のフルオロポリマー含量がより高い（例えば、少なくとも 6 0 重量% のフルオロポリマー）ことが、コーティング厚さを増大させ、揮発性有機化合物（VOC）を低減するために望ましいことがある。塗料、シーリング材、及びコーキング材に関する揮発性有機化合物（VOC）の次第に厳しくなる規制は、その処方が、光化学反応によって地表面のオゾンに影響を与える溶媒の使用を最小化することを要求している。しかし、5 0 重量% を超えるフルオロポリマーを含有する溶液を作製することは困難である。その理由は、濃度が増大するにつれてこのような溶液の粘度が急速に増大するため、また、特定の溶媒に対する非晶質フルオロポリマーの溶解度が限られているためである。

【 0 0 1 6 】

非晶質フルオロポリマーの溶液の粘度は、一般的に、非晶質フルオロポリマーの分子量が増大するにつれて増大する。したがって、比較的低い分子量を有する非晶質フルオロポリマーが、より高いフルオロポリマー含量及び / 又はより低い溶液粘度を有する溶媒を作製するために有用であり得る。しかし、非晶質フルオロポリマーの分子量が低すぎる場合、硬化が困難になる。分子量と硬化とのバランスを見出すことは、困難であり得る。また、上述の通り、ペルオキシドと共に溶媒に溶解している非晶質フルオロポリマーを硬化させることが望ましい場合、溶媒は、典型的に、ポリマーを硬化させようとする前に乾燥によって除去されるが、その理由は、典型的な炭化水素溶媒が、例えば、水素引き抜きによってラジカルと反応し得るためである。更に残留溶媒が、硬化又は架橋反応に干渉する恐れがある。

【 0 0 1 7 】

本開示に係る硬化性組成物は、特定の溶媒中に比較的高重量パーセントの非晶質フルオロポリマーを含む。非晶質フルオロポリマーは、硬化性組成物の重量に対して 6 0 重量% ~ 9 7 . 5 重量% の非晶質フルオロポリマーの範囲で存在する。いくつかの実施形態では、非晶質フルオロポリマーは、硬化性組成物の重量に対して 8 0 重量% では存在しない。例えば、特定の実施形態では、非晶質フルオロポリマーは、硬化性組成物の重量に対して 6 0 重量% 以上 8 0 重量% 未満の範囲で存在する。これら実施形態では、溶媒は、硬化性組成物の重量に対して 1 9 重量% ~ 3 9 重量% の範囲で存在し得る。これら実施形態の一部では、非晶質フルオロポリマーは、硬化性組成物の重量に対して、6 0 重量% から 7 9 重量%、7 8 重量%、7 7 重量%、7 6 重量%、7 5 重量% 以下、又は 7 5 重量% 未満の範囲で存在し得る。他の実施形態では、非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーは、硬化性組成物の重量に対して 8 0 重量パーセント超 9 7 . 5 重量パーセント以下の範囲で

存在する。これら実施形態では、溶媒は、硬化性組成物の重量に対して1%～19%の範囲で存在し得る。これら実施形態の一部では、非晶質フルオロポリマーは、硬化性組成物の重量に対して81重量%～97.5重量%、81重量%～95重量%、80重量%超90重量%以下、又は90重量%超97.5重量%以下の範囲で存在し得る。

【0018】

本明細書に開示する硬化性組成物では、非晶質フルオロポリマー(a)と溶媒(b)との間の溶解度パラメータの差の絶対値は、 $8.2(\text{MPa})^{1/2}(4(\text{cal/cc})^{1/2})$ 以下であり得る。換言すれば、 $|a - b| \leq 8.2(\text{MPa})^{1/2}$ である。いくつかの実施形態では、フルオロポリマー(a)と溶媒(b)との間の溶解度パラメータの差の絶対値は、 $6.1(\text{MPa})^{1/2}(3(\text{cal/cc})^{1/2})$ 以下、又は $4.1(\text{MPa})^{1/2}(2(\text{cal/cc})^{1/2})$ 以下である。Myers and Abu-Isa, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 32, 3515～3539(1986)において、78/22のモル比でVDF及びHFPを含むフルオロポリマーの溶解度パラメータは、 $8.7(\text{cal/cc})^{1/2}(17.8(\text{MPa})^{1/2})$ であると報告されている。本願の目的のために、非晶質フルオロポリマーの溶解度パラメータは、 $17.8(\text{MPa})^{1/2}$ であると考えられ、溶媒は、 $9.6(\text{MPa})^{1/2} \sim 26(\text{MPa})^{1/2}$ 、いくつかの実施形態では、 $11.7(\text{MPa})^{1/2} \sim 23.9(\text{MPa})^{1/2}$ 、いくつかの実施形態では、 $13.7(\text{MPa})^{1/2} \sim 21.9(\text{MPa})^{1/2}$ の範囲の溶解度パラメータを有する。

【0019】

本開示を実施するのに有用な溶媒は、沸点を有し、かつ必要に応じて、加熱又は減圧による通常の乾燥手順を用いて、本明細書に開示する硬化性組成物から作製される硬化フルオロエラストマーから除去され得る。これら特徴により、溶媒とイオン性液体(例えば、国際公開第2012/006487号(Fukushira)に開示されているもの)とは区別され、本開示を実施するのに有用な溶媒は、イオン性液体を含まない。本明細書に開示する硬化性組成物の前述の実施形態のいずれかを含むいくつかの実施形態では、溶媒は、30～200の範囲の沸点を有する。溶媒の沸点が30未満である場合、例えば、コーティングプロセス中に一定の固形分含量を維持することが困難である。溶媒の沸点が200超である場合、必要に応じて、フルオロポリマーを硬化させた後に、溶媒を除去することが困難であり得る。本開示を実施するのに有用な溶媒の例としては、ケトン、エステル、カーボネート、及びギ酸塩、例えば、酢酸tert-ブチル、4-メチル-2-ペンタノン、酢酸n-ブチル、酢酸エチル、2-ブタノン、ギ酸エチル、酢酸メチル、シクロヘキサノン、炭酸ジメチル、アセトン、及びギ酸メチルが挙げられる。いくつかの実施形態では、溶媒は、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸tert-ブチル、又は炭酸ジメチルのうちの少なくとも1つを含む。いくつかの実施形態では、溶媒は、酢酸エチル又は酢酸メチルのうちの少なくとも1つを含む。本明細書に開示する硬化性組成物の実施形態のいずれかを含むいくつかの実施形態では、溶媒は、アルコールではない。アルコールは、ペルオキシド硬化にとって特に有害である傾向がある。

【0020】

本開示を実施するのに有用な溶媒は、そのオゾン影響に基づいて選択することができる。VOCのオゾン影響は、オゾン(グラム)/VOC(グラム)の単位でオゾン生成能(maximum incremental reactivity)(MIR)値として計算され、報告された。(William P. L. Carter, "UPDATED MAXIMUM INCREMENTAL REACTIVITY SCALE AND HYDROCARBON BIN REACTIVITIES FOR REGULATORY APPLICATIONS"(Revised January 28, 2010)を参照のこと)。特定の溶媒は、無視できるほどの光化学反応性しか有しないことが見出されており、40 CFR

Part 51, 100(s) (2009年1月21改正)にVOC除外物として列挙されている。いくつかの実施形態では、本開示を実施するのに有用な溶媒は、オゾン（グラム）／溶媒（グラム）の単位で測定される最大オゾン生成能（MIR）スケールにおいて0.35以下の計算オゾン影響値を有する。これら実施形態の一部では、ポリマー含量が高くかつオゾン影響が低い本開示に係る硬化性組成物は、地表のオゾンを低くすることができる。

【0021】

本開示を実施するのに有用ないくつかの溶媒を、以下の表に示す。溶媒の溶解度パラメータ、沸点、及びMIR値を要約する。また、表は、比較のためにアルコール溶媒も含む。

【0022】

【表1】

溶媒	溶解度パラメータ		沸点 (°C)	MIR (O ₃ g／溶媒g)
	(cal/cc) ^{1/2}	MPa ^{1/2}		
酢酸tert-ブチル (TBA)	7.7	15.8	98	0.18
4-メチル-2-ペンタノン (MIBK)	8.4	17.2	117	3.88
酢酸n-ブチル (BA)	8.5	17.4	126	0.83
非晶質フルオロポリマー	8.7	17.8	計測不能	計測不能
酢酸エチル (EA)	9.1	18.6	77	0.63
2-ブタノン (MEK)	9.3	19.0	80	1.48
ギ酸エチル (EF)	9.4	19.2	54	0.48
酢酸メチル (MA)	9.6	19.6	57	0.072
シクロヘキサノン	9.9	20.3	156	1.35
炭酸ジメチル (DMC)	9.9	20.3	90	0.059
アセトン	10.0	20.5	56	0.36
ギ酸メチル	10.2	20.9	32	0.057
IPA	11.5	23.5	82.5	0.61
エタノール	12.8	26.1	78	1.53
炭酸プロピレン (PC)	13.3	27.3	242	0.28
メタノール	14.5	29.7	65	0.67

*O₃（グラム）／VOC（グラム）の単位の最大オゾン生成能（MIR）スケールにおける計算オゾン影響値 (William P. L. Carter, 「UPDATED MAXIMUM INC REMENTAL REACTIVITY SCALE AND HYDROCARBON BIN REACTIVITIES FOR REGULATORY APPLICATIONS」(2010年1月28日改訂))

【0023】

また、本開示に係る硬化性組成物は、ペルオキシドを含む。典型的に、本開示を実施するのに有用なペルオキシドは、アシルペルオキシドである。アシルペルオキシドは、アルキルペルオキシドよりも低温で分解する傾向があり、より低温で硬化することができる。これら実施形態の一部では、ペルオキシドは、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジ(2-フェノキシエチル)ペルオキシジカーボネート、ジ(2,4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルエチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン

、ニコハク酸ペルオキシド、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(4-メチルベンゾイル)ペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、又は*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートである。いくつかの実施形態では、ペルオキシドは、ジアシルペルオキシドである。これら実施形態の一部では、ペルオキシドは、ベンゾイルペルオキシド又は置換ベンゾイルペルオキシド(例えば、ジ(4-メチルベンゾイル)ペルオキシド、又はジ(2,4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド)である。ペルオキシドは、組成物を硬化させるのに有効な量で硬化性組成物中に存在する。いくつかの実施形態では、ペルオキシドは、硬化性組成物の重量に対して0.5重量%~10重量%の範囲で組成物中に存在する。いくつかの実施形態では、ペルオキシドは、硬化性組成物の重量に対して1重量%~5重量%の範囲で組成物中に存在する。

10

【0024】

ペルオキシド硬化フルオロエラストマーでは、多くの場合、架橋剤を含むことが望ましい。架橋剤は、例えば、最終硬化組成物における機械的強度を強化するために有用であり得る。したがって、いくつかの実施形態では、本開示に係る硬化性組成物は、架橋剤を更に含む。当業者は、所望の物性に基づいて従来の架橋剤を選択することができる。有用な架橋剤の例としては、トリ(メチル)アリルイソシアヌレート(TMAIC)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリ(メチル)アリルシアヌレート、ポリ-トリアリルイソシアヌレート(ポリ-TAIC)、キシリレン-ビス(ジアリルイソシアヌレート)(XBD)、N,N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、フタル酸ジアリル、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、及び $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{f1}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (式中、 R_{f1} は、1~8個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンである)が挙げられる。架橋剤は、典型的に、硬化性組成物の重量に対して1重量%~10重量%の量で存在する。いくつかの実施形態では、架橋剤は、硬化性組成物の重量に対して2重量%~5重量%の範囲で存在する。

20

【0025】

本開示を実施するのに有用な非晶質フルオロポリマーは、少なくとも2つの主要モノマーに由来する1つ以上の共重合単位を含んでよい。主要モノマーの好適な候補の例としては、ペルフルオロオレフィン(例えば、テトラフルオロエチレン(TFE)及びヘキサフルオロプロピレン(HFP)、又は式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{R}_f$ (式中、 R_f は、フッ素又は1~8個、いくつかの実施形態では1~3個の炭素原子を有するペルフルオロアルキルである)の任意のペルフルオロオレフィン)、ペルフルオロビニルエーテル(例えば、ペルフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)及びペルフルオロアルコキシアルキルビニルエーテル(POVE))、ハロゲン化フルオロオレフィン(例えば、トリフルオロクロロエチレン(CTFE))、オレフィン等の水素含有モノマー(例えば、エチレン及びプロピレン)、及び部分的にフッ素化されているオレフィン(例えば、フッ化ビニリデン(VDF)、ペンタフルオロプロピレン及びトリフルオロエチレン)が挙げられる。当業者は、フルオロエラストマーを形成するのに適切な量の特定の共重合単位を選択することができる。いくつかの実施形態では、非フッ素化オレフィンモノマーに由来する重合単位は、フルオロポリマーの25モルパーセント以下、いくつかの実施形態では、10モルパーセント以下又は3モルパーセント以下で非晶質フルオロポリマー中に存在する。いくつかの実施形態では、PAVE又はPOVEモノマーのうちの少なくとも1つに由来する重合単位は、フルオロポリマーの50モルパーセント以下、いくつかの実施形態では、30モルパーセント以下又は10モルパーセント以下で非晶質フルオロポリマー中に存在する。

30

40

【0026】

非晶質フルオロポリマーが全ハロゲン化、いくつかの実施形態では全フッ素化されているとき、典型的に、その共重合単位の少なくとも50モルパーセント(モル%)が、TFE及び/又はCTFE(任意でHFPを含む)に由来する。非晶質フルオロポリマーの共

50

【 0 0 2 7 】

20

30

【 0 0 2 8 】

40

【 0 0 2 9 】

50

れるエマルション又は懸濁液を連続的に除去する。いくつかの実施形態では、前述の成分を攪拌反応器に供給し、規定の時間、設定温度でそれらを反応させることによるか、又は成分を反応器に仕込み、所望量のポリマーが形成されるまでモノマーを反応器に供給して一定の圧力を維持することによるバッチ若しくは半バッチ重合が実施される。重合後に、減圧での蒸発によって、反応器廃液ラテックスから未反応モノマーを除去する。非晶質フルオロポリマーは、凝固によってラテックスから回収することができる。

【0030】

一般に、重合は、過硫酸アンモニウム等のフリーラジカル反応開始剤系の存在下で実施される。重合反応は、連鎖移動剤及び錯化剤等の他の成分を更に含んでよい。重合は、一般的に、10 ~ 100 の範囲、又は30 ~ 80 の範囲の温度で実施される。重合圧力は、通常、0.3 MPa ~ 3.0 MPa の範囲であり、いくつかの実施形態では2 MPa ~ 20 MPa の範囲である。

【0031】

乳化重合を実施するとき、全フッ素化又は部分フッ素化乳化剤が有用であり得る。一般的に、これらフッ素化乳化剤は、ポリマーに対して約0.02重量% ~ 約3重量%の範囲で存在する。フッ素化乳化剤を用いて作製したポリマー粒子は、典型的に、動的光散乱技術によって測定したとき、約10ナノメートル(nm) ~ 約300nmの範囲、いくつかの実施形態では約50nm ~ 約200nmの範囲の平均直径を有する。

【0032】

好適な乳化剤の例としては、式 $[R_f - O - L - COO^-]_i X^{i+}$ (式中、Lは、直鎖状の部分フッ素化若しくは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、直鎖状の部分フッ素化若しくは全フッ素化脂肪族基、又は1つ以上の酸素原子によって中断される直鎖状の部分フッ素化若しくは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)を有する、全フッ素化及び部分フッ素化乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許出願公開第2007/0015864号(Hinzterら)を参照のこと)。また、好適な乳化剤の更なる例としては、式 $CF_3 - (OCF_2)_m - O - CF_2 - X$ (式中、mは、1 ~ 6の値を有し、Xは、カルボン酸基又はその塩を表す)及び式 $CF_3 - O - (CF_2)_3 - (OCF(CF_3)) - CF_2)_z - O - L - Y$ (式中、zは、0、1、2又は3の値を有し、Lは、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-$ 、及び $-CF_2CF_2-$ から選択される二価連結基を表し、Yは、カルボン酸基又はその塩を表す)を有する全フッ素化ポリエーテル乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許出願公開第2007/0015865号(Hintzerら)を参照のこと)。他の好適な乳化剤としては、式 $R_f - O(CF_2CF_2O)_mCF_2COOA$ (式中、 R_f は、 $C_nF_{(2n+1)}$ であり、nは1 ~ 4であり、Aは、水素原子、アルカリ金属、又は NH_4 であり、mは1 ~ 3の整数である)を有する全フッ素化ポリエーテル乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許出願公開第2006/0199898号(Funaki; Hiroshi)を参照のこと)。また、好適な乳化剤としては、式 $F(CF_2)_nO(CF_2CF_2O)_mCF_2COOA$ (式中、Aは、水素原子、アルカリ金属、又は NH_4 であり、nは3 ~ 10の整数であり、mは0又は1 ~ 3の整数である)を有する全フッ素化乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許出願公開第2007/0117915号(Funaki; Hiroshi)を参照のこと)。更に好適な乳化剤としては、米国特許第6,429,258号(Morganら)に記載されているフッ素化ポリエーテル乳化剤、並びに全フッ素化又は部分フッ素化アルコキシ酸及びその塩類が挙げられ、ペルフルオロアルコキシのペルフルオロアルキル成分は、4 ~ 12個の炭素原子、又は7 ~ 12個の炭素原子を有する。(例えば、米国特許第4,621,116号(Morgan)を参照のこと)。また、好適な乳化剤としては、式 $[R_f - (O)_t - CHF - (CF_2)_n - COO^-]_i X^{i+}$ (式中、 R_f は、任意で1つ以上の酸素原子によって中断される部分フッ素化又は全フッ素化脂肪族基を表し、tは0又は1であり、nは0又は1であり、 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)を有する部分フッ素化ポリエーテル乳化剤が挙げられる。(例えば、米国特許出願公開第20

10

20

30

40

50

07/0142541号(Hintzerら)を参照のこと)。更に好適な乳化剤としては、米国特許出願公開第2006/0223924(Tsuda; Nobuhikoら)号、同第2007/0060699号(Tsuda; Nobuhikoら)、同第2007/0142513号(Tsuda; Nobuhikoら)、及び同第2006/0281946号(Morita; Shigeruら)に記載されている乳化剤を含有する全フッ素化又は部分フッ素化エーテルが挙げられる。アンモニウムペルフルオロオクタノエート(APFO)及びアンモニウムペルフルオロノナノエート等、6~20個の炭素原子を有するフルオロアルキル、例えば、ペルフルオロアルキルカルボン酸、及びその塩類(例えば、米国特許第2,559,752号(Berry)を参照のこと)も有用であり得る。

10

【0033】

必要に応じて、乳化剤は、米国特許第5,442,097号(Obermeierら)、同第6,613,941号(Felixら)、同第6,794,550号(Hintzerら)、同第6,706,193号(Burkardら)、及び同第7,018,541号(Hintzerら)に記載されている通り、フルオロポリマーラテックスから除去又は再生することができる。

【0034】

いくつかの実施形態では、重合プロセスは、乳化剤なしで(例えば、フッ素化乳化剤なしで)実施してよい。乳化剤なしで作製されるポリマー粒子は、典型的に、動的光散乱技術によって測定したとき、約40nm~約500nmの範囲、典型的には約100nm~約400nmの範囲の平均直径を有し、懸濁重合では、典型的に、数ミリメートル以下の粒径が生じる。

20

【0035】

いくつかの実施形態では、水溶性反応開始剤が、重合プロセスを開始させるために有用であり得る。過硫酸アンモニウム等のペルオキシ硫酸の塩類は、典型的に、単独で、あるいは時に亜硫酸水素塩若しくはスルフィン酸塩(米国特許第5,285,002号(Grootaert)及び同第5,378,782号(Grootaert)に開示されている)又はヒドロキシメタンスルフィン酸のナトリウム塩(商品名「RONGALIT」として販売(BASF Chemical Company(New Jersey, USA))等の還元剤の存在下で適用される。これら反応開始剤及び乳化剤の大部分は、これらが最も効率的となる最適なpH範囲を有する。この理由のために、バッファが時に有用である。バッファとしては、リン酸、酢酸若しくは炭酸バッファ、又は任意の他の酸若しくは塩基(例えば、アンモニア若しくはアルカリ金属水酸化物)が挙げられる。反応開始剤及びバッファの濃度範囲は、水性重合媒体に基づいて0.01重量%~5重量%で変動し得る。

30

【0036】

ペルフルオロ硬化性非晶質フルオロポリマーは、典型的に、クロロ、ブロモ、又はヨード硬化部位を含む。本明細書に開示する硬化性組成物のいくつかの実施形態では、非晶質フルオロポリマーは、ブロモ又はヨード硬化部位を含む。これら実施形態の一部では、非晶質フルオロポリマーは、ヨード硬化部位を含む。硬化部位は、フルオロポリマー鎖の末端に化学的に結合しているヨード、ブロモ、又はクロロ基であってよい。非晶質フルオロポリマー中の元素ヨウ素、臭素、又は塩素の重量パーセントは、約0.2重量%~約2重量%、いくつかの実施形態では、約0.3重量%~約1重量%の範囲であってよい。非晶質フルオロポリマーに硬化部位末端基を組み込むために、ヨード連鎖移動剤、ブロモ連鎖移動剤、又はクロロ連鎖移動剤のうちのいずれか1つを重合プロセスで用いてよい。例えば、好適なヨード連鎖移動剤としては、3~12個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル又はクロロペルフルオロアルキル基と1又は2つのヨード基とを含む。ヨードペルフルオロ化合物の例としては、1,3-ジヨードペルフルオロプロパン、1,4-ジヨードペルフルオロブタン、1,6-ジヨードペルフルオロヘキサン、1,8-ジヨードフルオロオクタン、1,10-ジヨードペルフルオロデカン、1,12-ジヨードペルフルオロ

40

50

ドデカン、2 - ヨード - 1 , 2 - ジクロロ - 1 , 1 , 2 - トリフルオロエタン、4 - ヨード - 1 , 2 , 4 - トリクロロペルフルオロブタン及びこれらの混合物が挙げられる。好適なブロモ連鎖移動剤としては、3 ~ 12 個の炭素原子を有するペルフルオロアルキル又はクロロペルフルオロアルキル基と1又は2個のヨード基とを含む。

【0037】

また、クロロ、ブロモ、及びヨード硬化部位モノマーは、重合反応に硬化部位モノマーを含ませることによって非晶質フルオロポリマーに組み込むことができる。硬化部位モノマーの例としては、式 $CX_2 = CX(Z)$ (式中、各Xは、独立して、H又はFであり、Zは、I、Br、又は $R_f - Z$ (式中、Zは、I又はBrであり、 R_f は、任意でO原子を含有する全フッ素化又は部分フッ素化アルキレン基である) である) のものが挙げられる。更に、非フッ素化ブロモ又はヨード置換オレフィン、例えば、ヨウ化ビニル及びヨウ化アリルを使用することができる。いくつかの実施形態では、硬化部位モノマーは、 $CH_2 = CHI$ 、 $CF_2 = CHI$ 、 $CF_2 = CFI$ 、 $CH_2 = CHCH_2I$ 、 $CF_2 = CFCF_2I$ 、 $CH_2 = CHCF_2CF_2I$ 、 $CF_2 = CFCF_2CH_2I$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_2I$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_6CH_2CH_2I$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2I$ 、 $CF_2 = CFCF_2OCH_2CH_2I$ 、 $CF_2 = CFCF_2O(CF_2)_3OCH_2CF_2I$ 、 $CH_2 = CHBr$ 、 $CF_2 = CHBr$ 、 $CF_2 = CFBr$ 、 $CH_2 = CHCH_2Br$ 、 $CF_2 = CFCF_2Br$ 、 $CH_2 = CHCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2 = CFCF_2Cl$ 、 $CF_2 = CFCF_2Cl$ 、又はこれらの混合物である。

【0038】

硬化部位及び/又は硬化部位モノマーを有する連鎖移動剤を、バッチ投入又は連続供給によって反応器に供給してよい。連鎖移動剤及び/又は硬化部位モノマーの供給量は、モノマー供給量と比較して相対的に少ないので、少量の連鎖移動剤及び/又は硬化部位モノマーを反応器へ連続供給することは、制御が困難である。1種以上のモノマー中のヨウ素連鎖移動剤のブレンドによって、連続供給を実現することができる。このようなブレンドに有用なモノマーの例としては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)及びペルフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)が挙げられる。

【0039】

例えば、反応開始剤の濃度及び活性、各反応性モノマーの濃度、温度、連鎖移動剤の濃度、並びに溶媒を、当該技術分野において既知の技術を用いて調整することにより、非晶質フルオロポリマーの分子量を制御することができる。いくつかの実施形態では、本開示を実施するのに有用な非晶質フルオロポリマーは、10,000グラム/モル~200,000グラム/モルの範囲の重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、重量平均分子量は、少なくとも15,000、20,000、25,000、30,000、40,000、又は50,000グラム/モル、100,000、150,000、160,000、170,000、180,000、若しくは190,000グラム/モル以下である。本明細書に開示する非晶質フルオロポリマーは、典型的に、分子量及び組成の分布を有する。重量平均分子量は、例えば、ゲル透過クロマトグラフィー(即ち、サイズ排除クロマトグラフィー)によって、当業者に既知の技術を使用して測定できる。

【0040】

本開示を実施するのに有用な非晶質フルオロポリマーは、ASTM D1646 - 06 TYPE Aに準拠して、100で0.1~100(ML 1+10)の範囲のムーニー粘度を有し得る。いくつかの実施形態では、本開示を実施するのに有用な非晶質フルオロポリマーは、ASTM D1646 - 06 TYPE Aに準拠して、100で0.1~20、0.1~10、又は0.1~5(ML 1+10)の範囲のムーニー粘度を有する。

【0041】

得られるフルオロポリマーラテックスを凝固させるために、フルオロポリマーラテックスの凝固に一般的に使用される任意の凝固剤を使用してよく、これは、例えば、水溶性塩

(例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム又は硝酸アルミニウム)、酸(例えば、硝酸、塩酸又は硫酸)、又は水溶性有機液体(例えば、アルコール又はアセトン)であり得る。添加される凝固剤の量は、フッ素化エラストマーラテックス100質量部当たり0.001~20質量部の範囲、例えば、0.01~10質量部の範囲であってよい。あるいは又は更に、フッ素化エラストマーラテックスは、凝固のために凍結させてよい。

【0042】

凝固した非晶質フルオロポリマーは、濾過によって回収し、水で洗浄してよい。洗浄水は、例えば、イオン交換水、純水、又は超純水であってよい。洗浄水の量は、非晶質フルオロポリマーの1~5倍の質量であってよく、それによって、非晶質フルオロポリマーに付着している乳化剤の量は、1回の洗浄によって十分に減少し得る。

10

【0043】

本開示に係る硬化性組成物は、溶媒、非晶質フルオロポリマー、ペルオキシド、及び任意で上記架橋剤を配合することによって調製することができる。配合は、例えば、ロールミル(例えば、2本ロールミル)、密閉式ミキサー(例えば、Banburyミキサー)、又は他のゴム混合装置で実施してよい。有効に硬化し得るように、硬化性組成物全体に均一に成分及び添加剤を分布させるために十分に混合することが、典型的に、望ましい。組成物は、1つ又はいくつかの工程で実施してよい。例えば、架橋剤等の特定の成分は、使用直前に非晶質フルオロポリマー、溶媒、及びペルオキシドの混合物に配合してよい。また、溶媒は、第2の工程で、非晶質フルオロポリマー、ペルオキシド、及び任意で架橋剤の混合物に配合してよい。混合中の組成物の温度を、硬化を開始させるほど十分な高さまで上昇させないことが典型的には望ましい。例えば、組成物の温度は、約50以下に維持してよい。

20

【0044】

また、本開示に係る硬化性組成物は、溶媒、非晶質フルオロポリマー、ペルオキシド、及び任意で上記架橋剤を合わせ、必要に応じて、溶液が形成されるまで混合物を振盪又は攪拌することによって作製することができる。溶媒の量は、組成物の重量に対して39重量%超であってよい。このような場合、溶媒は、本明細書に開示する硬化性組成物が得られるまで、加熱及び/又は減圧によって除去してよい。

【0045】

いくつかの実施形態では、本開示に係る硬化性組成物は、組成物中の非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーの高重量パーセントを考慮して、予想外に低い粘度を有する。いくつかの実施形態では、硬化性組成物は、25で100ポアズ~24,000ポアズの範囲の粘度を有する。いくつかの実施形態では、硬化性組成物は、25で1,000ポアズ~10,000ポアズの範囲の粘度を有する。これら範囲の粘度により、硬化性組成物を、例えば、コーキング材として容易に用いることができるようになる。本開示に係る硬化性組成物の予想外に低い粘度は、以下の実施例に示す。例えば、75重量%の非晶質フルオロポリマーと21重量%の酢酸ブチルとを含む、実施例1及び2の硬化性組成物は、それぞれ、1,800及び2,217ポアズの粘度を有する。80重量%の非晶質フルオロポリマーと、16重量%の溶媒(DMC、酢酸メチル、酢酸tert-ブチル、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、MEK、及びMIBKを含む)とを含む実施例3~10の硬化性組成物は、1,109ポアズ~5,682ポアズの粘度を有する。更に、硬化性組成物の重量に対して80重量パーセント超97.5重量パーセント以下の範囲の非晶質フルオロポリマーを有する硬化性組成物の場合、組成物は、溶媒に応じて、25で4500ポアズ~24,000ポアズの範囲の粘度を有する。酢酸メチル及び酢酸エチルでは、硬化性組成物の重量に対して少なくとも90重量%の非晶質フルオロポリマーを有する硬化性組成物は、15,000ポアズ未満の粘度を有し得る。

30

40

【0046】

多くの実施形態では、本開示に係る硬化性組成物は、硬化性組成物中に存在する溶媒を考慮して、予想外の硬化能を有する。非晶質フルオロポリマーの硬化は、デルタトルク又

50

はタンデルタを測定することによって、ASTM D 5289 - 07に準拠して密閉式ねじり剪断ロータレス硬化計において評価することができる。デルタトルクは、最大トルクと最小トルクとの差であり、硬化フルオロエラストマーの架橋密度に関連する。デルタトルクが高いことは、フルオロエラストマーが、より架橋している又は架橋密度がより高いことを示す。タンデルタは、損失弾性率(G'')を貯蔵弾性率(G')で除することによって計算される($\tan \delta = G'' / G'$)。タンデルタが高いことは、フルオロエラストマーが、より流体であることを示し、タンデルタが低いことは、フルオロエラストマーが、より弾性であることを示す。いくつかの実施形態では、本明細書に開示する硬化性組成物は、ASTM D 5289 - 07に準拠して密閉式ねじり剪断ロータレス硬化計によって測定したとき、130 で12分間において、少なくとも0.4 dNm又は0.5 dNmのデルタトルクを有する。いくつかの実施形態では、130 で12分間におけるデルタトルクは、少なくとも1.0 dNm又は少なくとも2.0 dNmである。いくつかの実施形態では、本明細書に開示する硬化性組成物は、ASTM D 5289 - 07に準拠して密閉式ねじり剪断ロータレス硬化計によって測定したとき、130 で12分間後、0.3未満のタンデルタを有する。いくつかの実施形態では、130 で12分間後のタンデルタは、0.2又は0.1未満である。本開示に係る硬化性組成物は、組成物の重量に対して50重量%のフルオロポリマーと40重量%超の溶媒とを含む例示的实施例5及び10を考慮して、密閉式ねじり剪断ロータレス硬化計によって測定したとき、130 で硬化する。

10

【0047】

20

多くの実施形態では、本開示に係る硬化性組成物は、良好な貯蔵安定性も有する。例えば、以下の実施例11に示す通り、硬化性組成物は、ASTM D 5289 - 07に準拠して密閉式ねじり剪断ロータレス硬化計によって測定したとき、室温で314日間後にも流体であり、更に130 で容易に硬化した。したがって、多くの実施形態では、本開示に係る硬化性組成物は、貯蔵安定性であり、更に、予想外に、ペルオキシド分解温度以上で硬化可能である。

【0048】

本開示に係る硬化性組成物を用いて、O-リング等の最終物品及び/又はそれから最終形状を作製できる予成形物(例えば、それからリングが切断されるチューブ)等の最終物品を含む様々な物品の形態の硬化フルオロエラストマーを作製することができる。物品を形成するために、硬化性組成物は、スクリュタイプ押出成形機又はピストン押出成形機を使用して押出加工することができる。押出成形又は予成形硬化性組成物は、周囲気圧でオープン内にて硬化させることができる。

30

【0049】

あるいは、硬化性組成物は、射出成形、トランスファー成形、又は圧縮成形を使用して物品へ成形することができる。硬化性組成物の射出成形は、例えば、押出成形スクリュにおいて硬化性組成物を碎き捏ね、加熱チャンバにそれを回収し、そこから水圧ピストンを用いて中空型穴に射出することによって実施することができる。加硫後、次いで、物品を型から取り出してよい。射出成形プロセスの利点としては、成形サイクルが短いこと、予成形の準備がほとんど又は全く無いこと、除去するバリがほとんど又は全く無いこと、及びスクラップ発生率が低いことが挙げられる。硬化性組成物の粘度は比較的低いので、シリンダー、パレル及びスクリュの温度は、低くてよく、充填又は射出時間が最小化され得る。

40

【0050】

また、本開示に係る硬化性組成物を用いて、現場硬化ガスケット(cure-in-place gaskets)(CIPG)又は現場成形ガスケット(form-in-place gaskets)(FIPG)を調製することができる。硬化性組成物のピース又はスレッドをノズルから基材表面上に堆積させることができる。所望のガスケットパターンに成形した後、硬化性組成物を、例えば、周囲圧力のオープン内で加熱しながら現場硬化させてよい。

【0051】

50

また、本開示に係る硬化性組成物は、フルオロエラストマーコーキング材として有用であり得、これは、例えば、様々な基材の空隙を埋めるため、様々な基材をコーティングするため、様々な基材に接着するため、様々な基材を封止するため、及び様々な基材を、例えば、化学的浸透、腐食、及び磨耗から保護するために有用であり得る。フルオロエラストマーコーキング材は、スチール又はコンクリート容器の目地材、煙ダクト伸縮継手の封止材、工業用オープンの扉パッキンシーリング材、燃料電池のシーリング材又はガスケット、及びフルオロエラストマーコーキング材を（例えば、金属に）固着させるための接着剤として有用であり得る。いくつかの実施形態では、硬化性組成物は、手で分注し、周囲気圧で加熱によって硬化させてよい。

【0052】

10

本開示に係る硬化フルオロエラストマーを作製する方法のいくつかの実施形態では、硬化性組成物は、硬化温度で硬化性組成物を加熱する前に、基材上に配置される。

【0053】

硬化性組成物の上記実施形態のいずれかでは、硬化温度は、ペルオキシドの分解温度に基づいて選択してよい。例えば、ペルオキシドの10時間半減期温度を超える（いくつかの実施形態では、少なくとも10、20、30、40、又は少なくとも50 超える）温度を選択してよい。いくつかの実施形態では、硬化温度は、100 超である。いくつかの実施形態では、硬化温度は、120 ~ 180 の範囲である。硬化時間は、ペルオキシド硬化性非晶質フルオロポリマーの組成、及び硬化フルオロエラストマーの断面厚さによって、少なくとも5、10、15、20、又は30分間、24時間以下であってよい。

20

【0054】

便利なことに、本開示に係る硬化性組成物は、溶媒が存在しても予想外に硬化可能であるので、硬化フルオロエラストマーを作製するために硬化性組成物を硬化させる前に、溶媒除去工程は必須ではない。したがって、本開示に係る硬化フルオロエラストマーを作製する方法のいくつかの実施形態では、最初に溶媒を除去することなく、硬化温度における硬化性組成物の加熱が実施される。多くの無溶媒フルオロエラストマーコーティングでは、乾燥工程が硬化工程の前である。この工程により、プロセスの時間及びコストが増すことがある。このような乾燥工程は、典型的に、ペルオキシドの10時間半減期温度を下回る温度で実施される。例えば、乾燥は、ペルオキシドの10時間半減期温度を少なくとも20、25、又は30 下回る温度で実施してよい。したがって、本開示に係る硬化フルオロエラストマーを作製する方法のいくつかの実施形態では、2つの異なる温度における硬化性組成物の加熱、及び/又はペルオキシドの10時間半減期温度を下回る温度における硬化性組成物の加熱は避ける。

30

【0055】

いくつかの実施形態では、本開示に開示する方法によって調製される硬化フルオロエラストマーは、溶媒を含有する。溶媒と硬化フルオロエラストマーとの相溶性により、そして、硬化性組成物及び硬化性組成物から作製される硬化フルオロエラストマーのいくつかの実施形態では、溶媒の低オゾン影響により、硬化フルオロエラストマー中の残留溶媒を使用前に除去する必要はない。他方、本明細書に開示する硬化フルオロエラストマーを作製する方法のいくつかの実施形態では、硬化フルオロエラストマーを、溶媒を除去するのに十分な温度で後硬化させる。硬化フルオロエラストマーは、フルオロエラストマーの化学組成及びサンプルの断面厚さによって、例えば、約120 ~ 300 の温度、いくつかの実施形態では、約150 ~ 250 の温度で、約30分間~約24時間以上、オープン内で後硬化し得る。

40

【0056】

意図した使用条件で適切な安定性を有する限り、カーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤、及び典型的にフルオロポリマーの配合において利用される加工助剤等の添加剤を硬化組成物中へ組み込んでよい。特に、ペルフルオロポリエーテルを組み込むことにより、低温性能を強化することができる。例えば、米国特許第5,268,405号

50

(O j a k a a r ら)を参照のこと。組成物の弾性率、引張り強度、伸び、硬度、磨耗耐性、伝導率、及び加工性のバランスをとるための手段として、カーボンブラック充填剤をフルオロポリマーで使用してよい。好適な例としては、MTブラック(ミディアムサーマルブラック)及び大粒径ファーンズブラックが挙げられる。使用する場合、フルオロポリマー100部当たり(phr)1~100部の大粒径ブラックの充填剤で一般に十分である。

【0057】

また、フルオロポリマー充填剤が硬化性組成物中に存在してよい。一般に、1~100 phrのフルオロポリマー充填剤が使用される。フルオロポリマー充填剤は、微粉化することができ、硬化性組成物の製造及び硬化において使用される最高温度で、固体として容易に分散させることができる。固体であるとは、充填剤材料が、部分的に結晶質である場合、硬化性組成物の加工温度を超える結晶融解温度を有することを意味する。フルオロポリマー充填剤を組み込むための1つの方法は、ラテックスをブレンドすることである。この手順は、様々な種類のフルオロポリマー充填剤を用い、米国特許第6,720,360号(Grootaertら)に記載されている。

【0058】

あるいは、本明細書に開示する硬化性組成物の実施形態のいずれかを含むいくつかの実施形態では、本開示に係る硬化性組成物は、充填剤を含まないか、又は硬化性組成物の重量に対して5重量%、2重量%、又は1重量%未満の充填剤しか含有しない。例えば、本開示に係る硬化性組成物は、無機充填剤を含まなくてよい。本明細書に開示する硬化性組成物において充填剤を避けることの1つの利点は、可視光透過性硬化フルオロエラストマーを得ることができる点である。1つには、溶媒と硬化フルオロエラストマーとの相溶性により、本明細書に開示する硬化性組成物から調製される硬化フルオロエラストマーは、比較的高い可視光及び赤外光透過率を有し得る。いくつかの実施形態では、本明細書に開示する方法によって調製される硬化フルオロエラストマーは、少なくとも約70パーセント(いくつかの実施形態では、少なくとも約75又は80パーセント)の平均可視光透過率を有する。いくつかの実施形態では、本明細書に開示する方法によって調製される硬化フルオロエラストマーは、360nm~1100nmの範囲において、少なくとも約70パーセント(いくつかの実施形態では、少なくとも約75又は80パーセント)の平均透過率を有する。硬化フルオロエラストマーが充填剤を含まない実施形態でさえも、有用な機械的特性が得られる。例えば、以下の実施例34を参照のこと。

【0059】

また、化合物の特性を強化するために、従来の補助剤を本明細書に開示する硬化性組成物に組み込んでよい。例えば、化合物の硬化及び熱安定性を促進するために酸受容体を用いてよい。好適な酸受容体としては、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、二塩基性亜リン酸鉛、酸化亜鉛、炭酸バリウム、水酸化ストロンチウム、炭酸カルシウム、ハイドロタルサイト、アルカリステアレート、シュウ酸マグネシウム、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。酸受容体は、非晶質フルオロポリマー100重量部当たり、約1~約20重量部の範囲の量で用いてよい。しかし、燃料電池のシーリング材又はガスケット等のいくつかの用途は、金属イオンが燃料電池のプロトン交換膜性能を劣化させるので、金属含量が低い必要がある。したがって、いくつかの実施形態では、硬化性組成物は、このような補助剤を含まないか、又は硬化性組成物の重量に対してこのような補助剤を0.5重量%未満しか含まない。更に、硬化性組成物の上述の実施形態のうちのいずれかを含むいくつかの実施形態では、硬化性組成物は、シランを含まないか、又は1%未満若しくは0.5%未満のシランしか含まない。このようなシランとしては、アミノシラン又はアミノシランに由来するシッフ塩基が挙げられる。いくつかの実施形態ではこのような補助剤を含まないにもかかわらず、上に論じた通り、また以下の実施例に示す通り、硬化性組成物について望ましい硬化特性がみられる。

【0060】

本開示の一部の実施形態

第1の実施形態では、本開示は、

第1の溶解度パラメータを有する非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーであって、硬化性組成物の重量に対して60重量パーセント～97.5重量パーセント存在する非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーと、

第2の溶解度パラメータを有する溶媒であって、硬化性組成物の重量に対して1重量パーセント～39重量パーセント存在する溶媒と、

ペルオキシドと、を含み、

第1の溶解度パラメータから第2の溶解度パラメータを引いた絶対値が、 $8.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である、硬化性組成物を提供する。

【0061】

10

第2の実施形態では、本開示は、第1の溶解度パラメータから第2の溶解度パラメータを引いた絶対値が、 $4.1 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下である、第1の実施形態に記載の硬化性組成物を提供する。

【0062】

第3の実施形態では、本開示は、

硬化性組成物の重量に対して60重量パーセント～97.5重量パーセント存在する非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーと、

$9.6 \text{ (MPa)}^{1/2} \sim 26 \text{ (MPa)}^{1/2}$ の範囲の溶解度パラメータを有し、かつ硬化性組成物の重量に対して1重量パーセント～39重量パーセント存在する溶媒と、ペルオキシドと、を含む、硬化性組成物を提供する。

20

【0063】

第4の実施形態では、本開示は、溶媒の溶解度パラメータが、 $13.7 \text{ (MPa)}^{1/2} \sim 21.9 \text{ (MPa)}^{1/2}$ の範囲である、第3の実施形態に記載の硬化性組成物を提供する。

【0064】

第5の実施形態では、本開示は、非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーが、硬化性組成物の重量に対して80重量パーセントでは存在しない、第1～第4の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0065】

第6の実施形態では、本開示は、非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーが、硬化性組成物の重量に対して60重量パーセント以上80重量パーセント未満の範囲で存在する、第1～第5の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

30

【0066】

第7の実施形態では、本開示は、非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーが、硬化性組成物の重量に対して80重量パーセント～97.5重量パーセントの範囲で存在する、第1～第5の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0067】

第8の実施形態では、本開示は、架橋剤を更に含む、第1～第7の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0068】

40

第9の実施形態では、本開示は、架橋剤が、トリ(メチル)アリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリ(メチル)アリルシアヌレート、ポリ-トリアリルイソシアヌレート、キシリレン-ビス(ジアリルイソシアヌレート)、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、フタル酸ジアリル、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、又は $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_{f1}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (式中、 R_{f1} は、1～8個の炭素原子を有するペルフルオロアルキレンである)である、第1～第8の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0069】

第10の実施形態では、本開示は、架橋剤が、1重量パーセント～10重量パーセント

50

の範囲で硬化性組成物中に存在する、第8又は第9の実施形態に記載の硬化性組成物を提供する。

【0070】

第11の実施形態では、本開示は、非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーが、プロモ又はヨード硬化部位を含む、第1～第10の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0071】

第12の実施形態では、本開示は、非晶質ペルオキシド硬化性フルオロポリマーが、ヨード硬化部位を含む、第11の実施形態に記載の硬化性組成物を提供する。

【0072】

第13の実施形態では、本開示は、25 で100ポアズ～24,000ポアズの範囲の粘度を有する、第1～第12の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0073】

第14の実施形態では、本開示は、25 で1,000ポアズ～10,000ポアズの範囲の粘度を有する、第1～第13の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0074】

第15の実施形態では、本開示は、ペルオキシドが、アシルペルオキシドである、第1～第14の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0075】

第16の実施形態では、本開示は、ペルオキシドが、ジアシルペルオキシドである、第1～第15の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0076】

第17の実施形態では、本開示は、ペルオキシドが、0.5重量パーセント～10重量パーセントの範囲で硬化性組成物中に存在する、第1～第16の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0077】

第18の実施形態では、本開示は、溶媒が、30 ～200 の範囲の沸点を有する、第1～第17の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0078】

第19の実施形態では、本開示は、ASTM D 5289-07に準拠して密閉式ねじり剪断ロータレス硬化計によって測定したとき、130 で12分間において、0.5 dNm超のデルタトルクを有する、第1～第18の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0079】

第20の実施形態では、本開示は、ASTM D 5289-07に準拠して密閉式ねじり剪断ロータレス硬化計によって測定したとき、130 で12分間後に、0.3未満のタンデルタを有する、第1～第19の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0080】

第21の実施形態では、本開示は、溶媒が、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸tert-ブチル、又は炭酸ジメチルのうちの少なくとも1つを含む、第1～第20の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0081】

第22の実施形態では、本開示は、溶媒が、酢酸エチル又は酢酸メチルである、第21の実施形態に記載の硬化性組成物を提供する。

【0082】

第23の実施形態では、本開示は、溶媒が、オゾン(グラム)/溶媒(グラム)の単位

10

20

30

40

50

で測定される最大オゾン生成能スケールにおいて、0.35以下の計算オゾン影響値を有する、第1～第21の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を提供する。

【0083】

第24の実施形態では、本開示は、硬化フルオロエラストマーを作製する方法であって、

第1～第23の実施形態のいずれか1つに記載の硬化性組成物を準備することと、硬化温度で硬化性組成物を加熱して、硬化フルオロエラストマーを作製することと、を含む、方法を提供する。

【0084】

第25の実施形態では、本開示は、硬化性組成物を加熱する前に、最初に溶媒除去することを含まない、第24の実施形態に記載の方法を提供する。

10

【0085】

第26の実施形態では、本開示は、硬化温度が、100 超である、第24又は第25の実施形態に記載の方法を提供する。

【0086】

第27の実施形態では、本開示は、硬化温度が、少なくともペルオキシドの10時間半減期温度である、第24～第26の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0087】

第28の実施形態では、本開示は、硬化性組成物が、硬化性組成物を加熱する前に基材上に配置される、第24～第27の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

20

【0088】

第29の実施形態では、本開示は、硬化フルオロエラストマーが、360ナノメートル～1100ナノメートルの範囲において、少なくとも70パーセントの平均光透過率を有する、第24～第28の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0089】

第30の実施形態では、本開示は、硬化フルオロエラストマーが、溶媒を含む、第24～第29の実施形態のいずれか1つに記載の方法を提供する。

【0090】

第31の実施形態では、本開示は、第24～第30の実施形態のいずれか1つに記載の方法によって作製される硬化フルオロエラストマーを提供する。

30

【0091】

以下の具体的であるが非限定的な実施例は、本開示を例示するためのものである。これら実施例では、全ての量は、重量部又はゴム100重量部当たりの重量部(phr)で表される。略記としては、グラムのg、分のmin、毎分回転数のrpmが挙げられる。

【実施例】

【0092】

試験方法

ムーニー粘度

1分間の予熱及び100 における10分間の測定(ML1+10)で大きなロータを用いて、MV 2000機器(Alpha Technologies(Akron, Ohio, USA)から入手可能)によって、ASTM D1646-06 TYPE Aに準拠して、ポリマーのムーニー粘度を測定した。結果は、ムーニー単位で報告する。

40

【0093】

溶液のDMA粘度

ASTM D 6204-07に準拠して、動的機械分析機(DMA)RPA 2000機器(Alpha Technologies(Akron, Ohio, USA)から入手可能)を用いて、ポリマーの溶媒溶液粘度を測定した。1.0%の歪み及び0.2～200rad/秒の周波数()で見かけ粘度を測定した。これら測定の温度は、25であった。5g～7gの溶液をポリエステルテレフタレート(PET)フィルム上に置き、溶液を-40 の冷凍庫で10分間冷却して、サンプルをダイ間で押したときにサンプ

50

ルがあふれるのを防ぐために初期粘度を増大させた。

【0094】

溶液のブルックフィールド粘度

ASTM D 2196 - 05 に準拠して、ブルックフィールド粘度計 DV - II (Brookfield Engineering Laboratories, Inc. (Middleboro, MA, USA) から入手可能) を用いて、ポリマーの溶媒溶液粘度を測定した。LV 4 スピンドルを 0.3 rpm で用いた。

【0095】

硬化レオロジー

ASTM D 5289 - 07 に対応する条件下で、Moving Die Rheometer (MDR、密閉式ねじり剪断ロータレス硬化計) モードの RPA 2000 機器 (Alpha Technologies (Akron, Ohio, USA) から入手可能) を用いて硬化特性を測定した。周波数は、100 cpm (10.47 rad / 秒) であり、歪みは、0.5 度 (6.98 %) であった。以下のパラメーターを記録した。

ML : dNm の単位の最小トルクレベル

MH : dNm の単位の最大トルクレベル

デルタトルク : 最大トルク (MH) と最小トルク (ML) との差

ts2 : 2 dNm 増大するまでの分

t'50 : 50 % のデルタトルクに達するまでの分 (50 % 硬化時間)

t'90 : 90 % のデルタトルクに達するまでの分 (90 % 硬化時間) 。

【0096】

MDR 試験後、同じ周波数、歪み、及び温度でタンデルタを測定した。試験後、成形したサンプルは、透明であった。

【0097】

機械的特性

ASTM D 412 - 06 a に準拠して、T 2000 張力計 (Alpha Technologies (Akron, Ohio, USA) から入手可能) を用いて破断点引っ張り強度及び破断点伸びを測定した。機械的特性用のダンベルを ASTM Die D に従って切断した。

【0098】

非晶質フルオロポリマー A ~ D の調製

非晶質フルオロポリマー A を、以下の通り調製した。80 リットルの反応器に 52 kg の水、40 g の過硫酸アンモニウム (APS、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)、及び 160 g のリン酸一水素カリウム (K_2HPO_4) 50 % 水溶液を仕込んだ。反応器を排気し、真空を破り、25 psi (0.17 MPa) になるまで窒素で加圧した。この真空及び加圧を 3 回繰り返した。酸素を除去した後、反応器を 80 に加熱し、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、1, 4 - ジョードオクタフルオロブタン、及び 2 - トリフルオロメチル - 3 - エトキシデカフルオロヘキサン (3M Company (St. Paul, MN) から商品名「NOVEC HFE - 7500」として市販) のブレンドで 74 psi (0.51 MPa) に加圧した。ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、1, 4 - ジョードオクタフルオロブタン、及び「NOVEC HFE - 7500」のブレンドを調製するために、1 リットルのステンレススチール製のシリンダーを排気し、 N_2 で 3 回パージした。1, 4 - ジョードオクタフルオロブタン及び「NOVEC HFE - 7500」をシリンダーに添加した後、添加される 1, 4 - ジョードオクタフルオロブタンの量に基づいて HFP を添加した。次いで、ブレンドを反応器に取り付け、 N_2 ブランケットを使用して供給した。ブレンドは、89.9 重量 % の HFP と、非晶質フルオロポリマー A ~ D についての表 1 に従って様々な重量 % の 1, 4 - ジョードオクタフルオロブタン及び「NOVEC HFE - 7500」とを含有していた。次いで、反応器にフッ化ビニリデン (VDF) と、ヘキサフルオロプロピレン (HFP)、1, 4 - ジョードオクタフルオロブタン、及び「NOVEC HFE 7500」の上記ブレンドとを仕込み、反応器の圧力を 22

0 p s i (1 . 5 2 M P a) にした。V D F と、H F P 、 1 , 4 - ジョードオクタフルオロブタン、及び「NOVEC HFE 7500」のブレンドとの全事前充填量は、それぞれ、800 g 及び1536 g であった。反応器を450 r p m で撹拌した。重合反応でモノマーが消費されることにより反応器の圧力が低下するので、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 、 1 , 4 - ジョードオクタフルオロブタン、及び「NOVEC HFE 7500」のブレンドと、V D F とを反応器へ連続的に供給して、圧力を220 p s i (1 . 5 2 M P a) に維持した。ブレンドとV D F との比は、重量比で0 . 6 5 1 であり、重合のために乳化剤は使用しなかった。6 . 2 時間後に、モノマー及びブレンドの供給を停止させ、反応器を冷却した。得られた分散体は、固形分含量が29 . 7 重量%であり、p H は3 . 6 であった。分散体の粒径は、323 n m であり、分散体の総量は、約76 . 5 k g であった。

10

【0099】

凝固のために、1 重量部の NH_4OH と25 重量部の脱イオン水との混合物19 . 5 4 g を942 グラムの上記のように調製したラテックスに添加した。混合物のp H は、6 . 7 であった。この混合物を5 重量%の MgCl_2 水溶液2320 m L に添加した。チーズクロスを通して凝固物を濾過し、穏やかに絞って余分な水を除去することによって、クラムを回収した。クラムを凝固用容器へ戻し、脱イオン水で合計3 回すすいだ。最後のすすぎ及び濾過の後で、クラムを130 のオープン内で16 時間乾燥させた。上記「ムーニー粘度」において記載した通り、ムーニー粘度を測定した。中性子放射化分析 (N A A) によってヨウ素及び臭素含量を測定した。ムーニー粘度、並びにヨウ素及び臭素含量を表1 に示す。

20

【0100】

非晶質フルオロポリマー E

非晶質フルオロポリマー E は、3 M C o m p a n y から「E - 18894」として市販されている。フルオロポリマーは、100 で測定された36 ムーニー粘度を有し、テトラフルオロエチレン (T F E) 、ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 、及びフッ化ビニリデン (V D F) のターポリマーであり、65 . 7 重量%がフッ素である。

【0101】

【表2】

30

表1

非晶質 フルオロポリマー	ブレンド中の1, 4- ジョードオクタフルオロブタン、及び NOVEC HFE 7500 (重量%) (それぞれ同じ重量%)	100℃における ムーニー粘度	ヨウ素含量 (重量%)	臭素含量 (重量%)
A	2.2	2.1	0.58	なし
B	3.7	0.1	1.0	なし
C	1.0	20.6	0.26	なし
D	2.0	3.0	0.53	なし
E	N/A	36	0.15	0.36

40

【0102】

実施例1

「非晶質フルオロポリマー A ~ D の調製」に記載した通り調製した非晶質フルオロポリマー A と、2 p h r のベンゾイルペルオキシド (B P O 、 A l d r i c h (M i l w a u k e e , W I) から商品名「LUPEROX A98」として入手可能) とを配合することによって、15 c m (6 インチ) の2 本ロールミルを用いて、硬化性組成物を調製した

50

。次いで、ガラスジャーにおいて、0.6 gのトリアリルイソシアヌレート（TAIC）補助剤（98%、Nippon Kasei（日本）から商品名「TAIC」として入手）と共に、20.4 gの配合した非晶質フルオロポリマーA及びBPOを5.68 gの酢酸ブチルに溶解させることによって、75重量%溶液を作製した。ガラスジャーを振盪器上で16時間振盪し、ポリマーを溶解させた。溶液の処方を、ゴム100当たりの部（phr）に基づいて表2に要約する。溶液の粘度を「溶液のDMA粘度」に記載の通り測定したところ、25 及び200 rad/秒における溶液の粘度は、1,800ポアズであった。サンプルを、「硬化レオロジー」に記載の通り硬化させた。結果を表3に示す。

【0103】

実施例（EX）2及び例示的实施例（IE）1

表2中のペルオキシドをベンゾイルペルオキシド（BPO）の代わりに用いたことを除いて、実施例1の方法に従って実施例2及び例示的实施例1の硬化性組成物を調製し、試験した。2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド（CBPO）は、3B Scientific Corp.（Libertyville, IL）から入手可能であり、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペルオキシ）-ヘキサ（DBPH）は、商品名「LUPEROX 101」としてAldrich（Milwaukee, WI）から入手可能である。「溶液のDMA粘度」に記載の通り溶液の粘度を測定し、「硬化レオロジー」に記載の通りサンプルを硬化させた。結果を表3に示すが、この結果は、ベンゾイルペルオキシド（BPO）を用いたときに硬化が著しく改善されたことを示す。実施例2では、サンプルを150 及び177 で硬化させたが、150 及び177 における硬化レオロジーデータは、表3には記載していない。その理由は、硬化が速すぎて、サンプルが硬化計のダイの穴に流れなかったためである。

【0104】

【表3】

表2

	実施例1	実施例2	例示的实施例1
処方（phr）			
非晶質フルオロポリマーA	100	100	100
TAIC	3	3	3
酢酸ブチル	28.4	28.4	28.4
ベンゾイルペルオキシド（BPO）	2	0	0
2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド（CBPO）	0	2	0
2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペルオキシ）-ヘキサ（DBPH）	0	0	2
ポリマーの重量%	75	75	75

【0105】

【表 4】

表 3

実施例	ペルオキシド	200rad/秒における 溶液の粘度 (ポアズ)	硬化レオロジーMDR					
			デルタトルク (dNm)			タンデルタ		
			130℃	150℃	177℃	130℃	150℃	177℃
実施例 1	BPO	1, 800	1. 7	1. 6	1. 5	0. 069	0. 063	0. 034
実施例 2	CBPO	2, 217	0. 5	NA	NA	0. 068	NA	NA
例示的 実施例 1	DBPH	1, 639	0. 0	0. 3	0. 6	5. 330	0. 179	0. 318

10

【0106】

実施例 3～10 及び例示的实施例 2～4

表 4 に示す様々な溶媒を用い、フルオロポリマー含量が 80 重量%であったことを除いて、実施例 1 の方法に従って実施例 3～10 及び例示的实施例 2～4 の硬化性組成物を調製し、試験した。

【0107】

非晶質フルオロポリマーを溶媒に完全に溶解させ、結果を表 4 に要約する。25～40 の様々な温度で、実施例 8 (溶媒：酢酸ブチル) の「溶液の DMA 粘度」及び「溶液のブルックフィールド粘度」を測定し、結果を表 5 に要約する。DMA 粘度 () は、200rad/秒及び歪み 1% で測定し、ブルックフィールド粘度は、LV4 スピンドルを用いて 0.3rpm で測定した。

20

【0108】

【表 5】

表 4

実施例	溶媒			ポリマー %	200rad/秒に おける溶液の粘度 (ポアズ)	130℃における 硬化レオロジー	
	溶媒	沸点 (℃)	溶解度 パラメータ (MPa ^{1/2})			デルタトルク (dNm)	タンデルタ
実施例 3	DMC	90	20. 3	80	4, 213	4. 5	0. 065
実施例 4	MA	57	20. 9	80	1, 719	4. 1	0. 085
実施例 5	TBA	98	15. 8	80	4, 102	3. 1	0. 055
実施例 6	アセトン	56	20. 5	80	1, 109	3. 0	0. 081
実施例 7	EA	77	18. 6	80	3, 714	5. 8	0. 069
実施例 8	BA	126	17. 4	80	5, 682	3. 1	0. 136
実施例 9	MEK	80	19. 0	80	1, 311	0. 7	0. 096
実施例 10	MIBK	117	17. 2	80	2, 025	1. 3	0. 091
例示的 実施例 2	メタノール	65	29. 7	80	4, 269	0. 3	0. 344
例示的 実施例 3	エタノール	78	26. 1	80	N/D	NT	NT
例示的 実施例 4	IPA	82	23. 5	80	N/D	NT	NT

30

DMC=炭酸ジメチル、MA=酢酸メチル、TBA=酢酸tert-ブチル、EA=酢酸エチル、BA=酢酸ブチル、MEK=2-ブタノン、MIBK=4-メチル-2-ペンタノン、IPA=2-プロパノール、N/D=溶解せず、NT=試験せず

40

【0109】

【表 6】

表 5 実施例 8

	25℃	26℃	28℃	30℃	35℃	36℃	40℃
DMA 粘度	2131	NT	NT	1441	1125	NT	844
ブルックフィールド粘度	1140	960	820	NT	NT	780	600

NT=試験せず

【0110】

10

実施例 11

フルオロポリマー含量(%)が60であったことを除いて、実施例1の方法に従って実施例11の硬化組成物を調製し、試験した。「硬化レオロジー」に記載の通りサンプルを硬化させた。また、ジャー内に室温で保管した同じ硬化性組成物について、314日間後に再度「硬化レオロジー」を測定した。結果を表6に示す。

【0111】

【表 7】

表 6

20

実施例	溶媒	ポリマー%	200rad/秒における 溶液の粘度 (ポアズ)	130℃における硬化レオロジー	
				デルタトルク (dNm)	タンデルタ
例示的 実施例 5	BA	50	N/A	0.0	—
実施例 11	BA	60	332	0.4	0.147
実施例 11	BA	60	N/A	0.4*	0.225*
実施例 12	BA	65	554	0.4	0.188
実施例 13	BA	70	721	1.0	0.082
実施例 14	BA	75	1,800	2.7	0.069
実施例 8	BA	80	5,682	3.1	0.136
実施例 15	BA	85	10,700	2.5	0.124
実施例 16	BA	90	20,120	7.1	0.049
実施例 17	BA	95	23,950	10.5	0.045
実施例 4	MA	80	1,719	4.1	0.085
実施例 18	MA	85	5,100	5.7	0.094
実施例 19	MA	90	8,371	7.4	0.056
例示的 実施例 6	なし	100	25,330	11.1	0.047

*室温で314日間後に測定

BA=酢酸ブチル、MA=酢酸メチル、NA=該当なし

30

【0112】

実施例 12 ~ 17 及び例示的実施例 5 ~ 8

フルオロポリマー含量(%)が異なっていたことを除いて、実施例1の方法に従って実施例12~15及び例示的実施例5~8の硬化性組成物を調製し、試験した。フルオロポリマー含量(%)が異なっていたことを除いて、実施例4の方法に従って実施例16及び17の硬化性組成物を調製し、試験した。結果を表6に要約する。

【0113】

フルオロポリマー含量が増大するにつれて、溶液の粘度が増大した(表7)。フルオロポリマー含量が60%よりも低いとき(例示的実施例5)、硬化は困難である。25及び200rad/秒において歪み1.0%でDMAによって粘度を測定した。

40

50

【 0 1 1 4 】

【表 8】

表 7

ポリマー（重量％）	溶媒	
	BA	MA
50	NA	NT
60	332	NT
65	554	NT
70	721	NT
75	1,800	NT
80	5,682	1719
85	10,700	5100
90	20,120	8371
95	23,950	NT
100	25,330	

NT＝試験せず、NA＝該当なし

【 0 1 1 5 】

実施例 20～28 及び例示的实施例 7～9

ベンゾイルペルオキシド（BPO）及び補助剤TAICの量が異なっていたことを除いて、実施例 1 の方法に従って実施例 20～28 及び例示的实施例 7～9 の硬化性組成物を調製し、試験した。結果を表 8 にまとめる。

【 0 1 1 6 】

【表 9】

表 8

実施例	溶媒	ポリマー %	ペルオキシド	補助剤	200rad/秒に おける溶液の粘度 (ポアズ)	130℃における硬化レオロジー	
			BPO (%)	TAIC (phr)		デルタトルク (dNm)	タンデルタ
実施例 20	BA	75	0.5	3	1,406	0.7	0.164
実施例 21	BA	75	1	3	1,441	1.4	0.081
実施例 1	BA	75	2	3	1,800	2.7	0.069
実施例 22	BA	75	3	3	1,719	1.8	0.065
実施例 23	BA	75	5	3	1,856	1.4	0.062
実施例 24	BA	75	10	3	4,331	1.8	0.061
例示的 実施例 7	BA	75	0.2	3	1,238	0.1	0.500
実施例 25	BA	75	2	1	1,552	0.4	0.124
実施例 26	BA	75	2	2	1,719	0.9	0.082
実施例 1	BA	75	2	3	1,800	2.7	0.069
実施例 27	BA	75	2	5	1,585	2.8	0.079
実施例 28	BA	75	2	10	2,107	4.2	0.092
例示的 実施例 8	BA	75	2	0.2	1,519	0.0	NA
例示的 実施例 9	BA	75	2	0.5	1,663	0.0	NA

BA＝酢酸ブチル、BPO＝ベンゾイルペルオキシド、TAIC＝トリアリルイソシアヌレート

【 0 1 1 7 】

実施例 29～31

実施例 29 では、非晶質フルオロポリマー A の代わりに非晶質フルオロポリマー B を用いたことを除いて、実施例 1 の方法に従って硬化性組成物を調製し、試験した。実施例 30 では、非晶質フルオロポリマー A の代わりに非晶質フルオロポリマー B を用いたことを除いて、実施例 16 の方法に従って溶液を調製し、試験した。実施例 31 では、非晶質フルオロポリマー A の代わりに非晶質フルオロポリマー C を用いたことを除いて、実施例 1 の方法に従って溶液を調製し、試験した。結果を表 9 にまとめる。

【0118】

【表 10】

表 9

実施例	非晶質 フルオロポリマー	溶媒	ポリマー %	200rad/秒に おける溶液の粘度 (ポアズ)	130℃における 硬化レオロジー	
					デルタトルク (dNm)	タンデルタ
実施例 29	B	BA	75	601	0.7	0.108
実施例 30	B	MA	90	9,480	4.4	0.067
実施例 31	C	BA	75	3,770	1.9	0.169

BA=酢酸ブチル、MA=酢酸メチル

【0119】

例示的实施例 10

例示的实施例 10 では、ガラスジャーにおいて、溶媒としての 95 g の酢酸エチル（沸点：77）に、100 g の非晶質フルオロポリマー D と共に 2 g のベンゾイルペルオキシド（BPO）及び 3 g のトリアリルイソシアヌレート（TAIC）を溶解させることによって、50 重量% 非晶質フルオロポリマー溶液を調製した。ガラスジャーを振盪器上で 16 時間振盪し、ポリマー、BPO、及び TAIC を溶解させた。「溶液のブルックフィールド粘度」は、100 rpm で LV4 スピンドルを用いて 7.8 ポアズであった。また、「溶液の DMA 粘度」に記載の通り溶液の粘度を測定した。しかし、粘度が低すぎて「溶液の DMA 粘度」によって粘度を測定することができなかった。「硬化レオロジー」に記載の通りサンプルを硬化させたが、溶媒が多すぎたので硬化しなかった。結果を表 10 に示す。

【0120】

実施例 32

43.7 g の例示的实施例 10 の溶液のサンプルをポリ（エチレンテレフタレート）（PET）フィルム上にコーティングし、PET シート上のコーティング溶液を 50 のオーブンで 10 分間乾燥させて、溶媒を蒸発させた。乾燥させた後、コーティング溶液の重量は、30.9 g であり、コーティング溶液の計算非晶質フルオロポリマー含量値は、70.7% であった。コーティング溶液を PET フィルムから除去して、溶液の粘度及び硬化を測定した。「溶液の DMA 粘度」に記載の通り粘度を測定し、「硬化レオロジー」に記載の通りサンプルを硬化させた。結果を表 10 に示す。

【0121】

実施例 33

16.7 g の例示的实施例 10 の溶液のサンプルを PET フィルム上にコーティングし、PET シート上のコーティング溶液を 50 のオーブンで 10 分間及び 23 で 16 時間乾燥させて、溶媒を蒸発させた。乾燥させた後、コーティング溶液の重量は、8.6 g であり、コーティング溶液の計算非晶質フルオロポリマー含量値は、97.3% であった。コーティング溶液を PET フィルムから除去して、溶液の粘度及び硬化を測定した。「溶液の DMA 粘度」に記載の通り粘度を測定し、「硬化レオロジー」に記載の通りサンプルを硬化させた。結果を表 10 に示す。

【0122】

実施例 3 4

実施例 3 4 では、ガラスジャーにおいて、114 g の M E K に、50 g の非晶質フルオロポリマー E と共に 1 g のベンゾイルペルオキシド (B P O) 及び 1.5 g のトリアリルイソシアヌレート (T A I C) を溶解させることによって、30 重量 % 非晶質フルオロポリマー溶液を調製した。ガラスジャーを振盪器上で 16 時間振盪し、ポリマー、B P O 及び T A I C を溶解させた。「溶液のブルックフィールド粘度」は、100 r p m で L V 4 スピンドルを用いて 3.4 ポアズであった。溶液 (60.7 g) を P E T フィルムにコーティングし、P E T シート上のコーティング溶液を 50 のオープンで 30 分間乾燥させた。乾燥させた後、コーティング溶液の重量は、22 g であり、コーティング溶液の計算非晶質フルオロポリマー含量値は、82.5 % であった。乾燥した溶液を P E T フィルムから除去して、溶液の粘度及び硬化を測定した。「溶液の D M A 粘度」に記載の通り粘度を測定し、「硬化レオロジー」に記載の通りサンプルを硬化させた。

10

【 0 1 2 3 】

乾燥した溶液を 130 で 10 分間更に硬化させた。硬化した「乾燥溶液」をフィルムとして P E T フィルムから除去したが、硬化フィルムの厚さは、0.34 mm であった。硬化フィルムは、透明であった。A S T M D i e D に従って、機械的特性の試験のために 3 つのダンベルを硬化フィルムから切断した。「機械的特性」に記載の通り、破断点引っ張り強度及び破断点伸びを測定した。破断点引っ張り強度は、7.6 M P a (1,096 p s i) であり、破断点伸びは、623 % であった。

20

【 0 1 2 4 】

【 表 1 1 】

表 1 0

実施例	非晶質 フルオロポリマー	溶媒	ポリマー %	200rad/秒に おける溶液の粘度 (ポアズ)	130℃における 硬化レオロジー	
					デルタトルク (dNm)	タンデルタ
例示的 実施例 1 0	D	E A	50	—	0.0	—
実施例 3 2	D	E A	70.7	1,940	1.6	0.092
実施例 3 3	D	E A	97.3	13,030	7.6	0.131
実施例 3 4	E	M E K	82.5	4,657	2.8	0.167

30

【 0 1 2 5 】

実施例 3 5

例示的実施例 1 0 の溶液を P E T フィルムにコーティングし、P E T シート上のコーティング溶液を 50 のオープンで 10 分間乾燥させて、溶媒を蒸発させた。この時間及び温度で乾燥させた後、実施例 3 2 の計算非晶質フルオロポリマー含量値は、70.7 % であった (上記実施例 3 2 を参照のこと) 。実施例 3 5 の乾燥溶液を 130 で 10 分間更に硬化させた。硬化した「乾燥溶液」をフィルムとして P E T フィルムから除去したが、硬化フィルムの厚さは 0.3 mm であった。硬化フィルムは、透明であり、良好な機械的特性を示した。E 2 0 U V - V I S 分光計 (P a r k i n E l m e r (W a l t h a m , M A) から入手可能) を用いて透過率を試験した。360nm ~ 1100nm のフィルムの平均透過率は、81 % であった。

40

【 0 1 2 6 】

本開示の種々の修正及び変更は、本開示の範囲及び趣旨を逸脱しなければ当業者によって行われてよく、また本開示は、本明細書に記載された例示的な実施形態に不当に限定されるべきではないと理解されるべきである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/3415	(2006.01)	C 0 8 K 5/3415
C 0 8 K	5/524	(2006.01)	C 0 8 K 5/524
C 0 8 J	3/24	(2006.01)	C 0 8 J 3/24 C E W Z

(74)代理人 100202418

弁理士 河原 肇

(74)代理人 100098486

弁理士 加藤 憲一

(72)発明者 福士 達夫

アメリカ合衆国, ミネソタ 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

審査官 中西 聡

(56)参考文献 特開2012-017431(JP, A)
特表2010-539295(JP, A)
特開平02-261850(JP, A)
特開昭62-263272(JP, A)
特開2005-220161(JP, A)
特表2012-530804(JP, A)
特開平04-275342(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)