

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3676823号
(P3676823)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl.⁷C08F 8/00
C08F 214/18

F I

C08F 8/00
C08F 214/18

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平10-526577	(73) 特許権者	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー
(86) (22) 出願日	平成8年11月26日(1996.11.26)		アメリカ合衆国 19898 デラウェア 州 ウィルミントン マーケット ストリ ート 1007
(65) 公表番号	特表2002-500685(P2002-500685A)		
(43) 公表日	平成14年1月8日(2002.1.8)	(74) 代理人	弁理士 谷 義一
(86) 国際出願番号	PCT/US1996/018963		
(87) 国際公開番号	W01998/023655	(74) 代理人	弁理士 阿部 和夫
(87) 国際公開日	平成10年6月4日(1998.6.4)		
審査請求日	平成15年7月24日(2003.7.24)	(72) 発明者	スグミゲル, ウォルター, ウェルナー. アメリカ合衆国 19807 デラウェア 州 ウィルミントン ハスレット ウェイ 7
(31) 優先権主張番号	08/755,946		
(32) 優先日	平成8年11月25日(1996.11.25)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された加工性を有するパーフルオロエラストマーおよびその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) パーフルオロオレフィン、(2) 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混合物からなる群から選択された15～50モル%のパーフルオロビニルエーテルおよび(3) 0.1～5モル%のニトリル含有フッ素化オレフィンおよびニトリル含有フッ素化ビニルエーテルからなる群から選択された硬化部位モノマーの共重合単位を含有するパーフルオロエラストマーであって、前記パーフルオロエラストマーは、i) イオン化した、またはイオン化可能な末端基、ii) 臭素含有末端基、およびiii) ヨウ素含有末端基からなる群から選択された官能基を実質的に含有しないことを特徴とする、パーフルオロエラストマー。

【請求項2】

A) a) パーフルオロオレフィンモノマー、b) 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、およびその混合物からなる群から選択された15～50モル%のパーフルオロビニルエーテルモノマーおよびc) 0.1～5モル%の硬化部位モノマーを含有するモノマー混合物を、4～10MPaの圧力で、過硫酸塩遊離基開始剤の存在下、i) モノマーと開始剤の供給比を、遊離基フラックスと重合速度の比、 R_i/R_p がキログラム当たり約10から50ミリモルになるように制御し、かつ、ii) 過硫酸塩開始剤のミリモルに基づいて、5モルパーセント未満の亜硫酸塩または亜硫酸塩の還元剤が重合混合物中に存在するように共重合させて、カルボキシル末端基、カルボン酸塩末端基、カルボキサミド末端基、およびその混合物からなる群から選択さ

10

20

れた複数のカルボニル含有官能基を有するパーフルオロエラストマーを重合混合物中に製造する工程、

B) 前記重合混合物から、複数のカルボニル含有官能基を有するパーフルオロエラストマーを単離する工程、および

C) 複数のカルボニル含有官能基を有する単離されたパーフルオロエラストマーを、少なくとも250℃の温度において、該パーフルオロエラストマーを少なくとも部分的に脱カルボキシル化するのに十分な時間加熱する工程

を具えることを特徴とする、パーフルオロエラストマーを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、すぐれた加工性をもち、硬化させたとき顕著な熱安定性および耐薬品性をもつパーフルオロエラストマーに関する。

発明の背景

パーフルオロエラストマー（エラストマー性パーフルオロポリマー）は、顕著な耐高温性と耐薬品性を示すポリマー材料である。結果としてこの組成物は、特に高温および／または腐食性薬品と遭遇するシステムの中のシールやガスケットとしての使用に適合する。パーフルオロポリマーの顕著な特性は、ポリマー骨格の主要部分、例えばテトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（アルキルビニル）エーテルを構成する共重合された過フッ素化モノマー単位の安定性と不活性性に大部分起因する。完全にエラストマー特性を発揮させるためにパーフルオロポリマーは一般に架橋すなわち硬化される。この目的で、低いパーセントの硬化部位モノマーは過フッ素化モノマー単位と共重合する。少なくとも1個のニトリル基を含む硬化部位モノマー、例えばパーフルオロ-8-シアノ-5-メチル-3, 6-ジオキサ-1-オクテンが特に好ましい。このような組成物は米国特許第4, 281, 092号、同第4, 394, 489号、および国際出願WO95/22575に記載されている。

最近開発された種類のカルボニル含有官能基をもつパーフルオロエラストマーは、1996年11月25日出願の、ケースAD-6425と指定されて出願され、「Fast-curing Perfluoroelastomer Compositions」という名称であるが、シリアルナンバーが不明である同時係属の米国特許出願に開示されている。これらポリマーは、カルボキシル基、カルボン酸塩の基、カルボキサミド基、およびその混合物を含むカルボニル含有官能基をもつことを特徴とする。好ましくはカルボニル含有官能基は、重合反応が過硫酸塩で開始する結果として生成され、およびその反応は亜硫酸塩または重亜硫酸塩の還元剤が存在せずに行われる。カルボニル含有パーフルオロエラストマーは顕著な硬化特性を示すが比較的高粘度のため、ある最終用途においては加工が困難である。カルボニル含有パーフルオロエラストマーの粘度を減ずる方法があれば、より広範囲の最終用途においてこれら材料の使用が可能となるであろう。

発明の概要

本発明は、(1) パーフルオロオレフィン、(2) 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混合物からなる群から選択された15～50モル%のパーフルオロビニルエーテルおよび(3) 0.1～5モル%のニトリル含有フッ素化オレフィンおよびニトリル含有フッ素化ビニルエーテルからなる群から選択された硬化部位モノマーの共重合単位を含有するパーフルオロエラストマーを提供するものであり、前記パーフルオロエラストマーは、i) イオン化した、またはイオン化可能な末端基、ii) 臭素含有末端基、およびiii) ヨウ素含有末端基からなる群から選択された官能基を実質的に含有しないことを特徴とする。

本発明はパーフルオロエラストマーの製造方法に関し、この方法は、

A) a) パーフルオロオレフィンモノマー、b) 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、およびその混合物からなる群から選択された15～50モル%のパーフルオロビニルエーテルモノマーおよびc) 0.1～5モル%の硬化部位モノマーを含有するモノマー混合物を、4～10MPaの圧力で、過硫酸

10

20

30

40

50

塩遊離基開始剤の存在下、i) モノマーと開始剤の供給比を、遊離基フラックスと重合速度の比、 R_i/R_p がキログラム当たり約10から50ミリモルになるように制御し、かつ、i i) 過硫酸塩開始剤のミリモルに基づいて、5モルパーセント未満の亜硫酸塩または重亜硫酸塩の還元剤が重合混合物中に存在するように共重合させて、カルボキシル末端基、カルボン酸塩末端基、カルボキサミド末端基、およびその混合物からなる群から選択された複数のカルボニル含有官能基を有するパーフルオロエラストマーを重合混合物中に製造する工程、

B) 前記重合混合物から、複数のカルボニル含有官能基を有するパーフルオロエラストマーを単離する工程、および

C) 複数のカルボニル含有官能基を有する単離されたパーフルオロエラストマーを、少なくとも250℃の温度において、該パーフルオロエラストマーを少なくとも部分的に脱カルボキシル化するのに十分な時間加熱する工程

を具えることを特徴とするものである。

さらに、本発明は上記の方法により製造されたパーフルオロエラストマーと硬化剤とを含む硬化性組成物に関する。

発明の詳細な説明

本発明の組成物は、存在するポリマー末端基の性質により分類できる数種類のパーフルオロエラストマーを含む。特にパーフルオロエラストマー組成物は、イオン化していない、またはイオン化することのできない末端基をもつことで特徴づけられる。イオン化していない、またはイオン化することのできない臭素化またはヨウ素化された末端基をもつパーフルオロエラストマーが知られている。しかし本発明のパーフルオロエラストマーは実質的に臭素化またはヨウ素化された末端基をもたない。

本発明の第1タイプのパーフルオロエラストマーには、a) イオン化した、またはイオン化可能な末端基、b) 臭素含有末端基、およびc) ヨウ素含有末端基からなる群から選択された末端基を実質的にもたないパーフルオロエラストマーが含まれる。この第1タイプのパーフルオロエラストマー組成物に関して、イオン化した、またはイオン化可能な末端基を実質的にもたないとは、存在するポリマー末端基の5%未満が、イオン化した、またはイオン化可能であることを意味する。イオン化した、またはイオン化可能な末端基の例には、カルボン酸末端基、カルボン酸塩末端基、スルホン酸末端基、およびスルホン酸塩末端基がある。臭素含有末端基およびヨウ素含有末端基を実質的にもたないとは、0.01重量パーセント未満のヨウ素または臭素が、ポリマー末端基中に存在することを意味する。

本発明の第2タイプのパーフルオロエラストマーには、いくつかのイオン化した、またはイオン化可能なカルボニル含有末端基が存在する種類のパーフルオロエラストマーが含まれる。イオン化した、またはイオン化可能なカルボニル含有末端基とは、それぞれカルボン酸塩末端基またはカルボン酸末端基を意味する。このような末端基が多量に存在するとポリマーの加工性にとって有害であるため、好ましくはイオン化した、またはイオン化可能なカルボニル含有末端基は80%以下である。しかし高いせん断の下ではカルボニル含有末端基が10%減少しても、ポリマーのレオロジーの改良になる。これらの組成物はさらにイオン化した、またはイオン化可能なカルボニル含有末端基以外には実質的にどのようなタイプのイオン化した、またはイオン化可能な末端基も存在しないことで特徴づけられる。どのような他のタイプのイオン化した、またはイオン化可能な末端基も実質的に存在しないとは、これら他のイオン化可能な、またはイオン化した末端基がポリマーのキログラム当たり0.75ミリモル以下であることを意味する。このような他のイオン化した、またはイオン化可能な末端基には、スルホン酸およびスルホン酸塩末端基がある。これらの非カルボキシルまたは非カルボン酸塩の基が有意な量で存在する場合には、ポリマーの粘度は増加し始め、ポリマーの加工を困難にする。本発明のパーフルオロエラストマーのこの第2種類は、イオン化した、またはイオン化可能なカルボニル含有官能基をもつパーフルオロエラストマーの部分的脱カルボキシル化により調製される。

本発明には、硬化剤と組み合わせた上述の2つのタイプのパーフルオロエラストマーを含

10

20

30

40

50

む硬化性組成物も含まれる。

本発明の組成物のさらなる種類は、実質的な濃度のカルボニル含有官能基を有するパーフルオロエラストマーを、硬化剤成分と組み合わせて、含有する硬化性パーフルオロエラストマー組成物を含み、その硬化剤は有機スズ化合物以外のものである。有機スズ化合物で硬化されたパーフルオロエラストマーは、1996年11月25日出願の、ケースAD-6425と指定されて出願され、「Fast-curing Perfluoroelastomer Compositions」という名称であるが、シリアルナンバーが不明である同時係属の米国特許出願に開示されている。

本発明は、加工性を改良したパーフルオロエラストマーの調製方法にも関する。この方法には、カルボキシルもしくはカルボン酸塩の末端基、またはカルボキシルもしくはカルボン酸塩のペンダント官能基をもつパーフルオロエラストマーの脱カルボキシル化による、ポリマー中のイオン化した、またはイオン化可能なカルボニル含有基の量の低減が含まれる。

パーフルオロエラストマーは少なくとも2種類の主の過フッ素化されたモノマーの共重合単位をもつポリマー組成物である。通常、主のコモノマーの1つはパーフルオロオレフィンであり、他の1つはパーフルオロビニルエーテルである。代表的な過フッ素化されたオレフィンには、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンがある。好適な過フッ素化されたビニルエーテルは、式



で表されるものである。

ただし、 R_f と R_f は炭素原子2～6個のそれぞれ異なる鎖状または枝分かれパーフルオロアルキレン基、 m と n は独立に0～10、 R_f は炭素原子1～6個のパーフルオロアルキル基である。

好ましい種類のパーフルオロ（アルキルビニル）エーテルには、式



で表される組成物がある。

ただし、 X は F または CF_3 、 n は0～5、 R_f は炭素原子1～6個のパーフルオロアルキル基である。

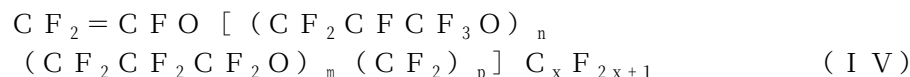
最も好ましいパーフルオロ（アルキルビニル）エーテルは、 n が0または1、 R_f が炭素原子1～3個を含むものである。このような過フッ素化されたエーテルの例にはパーフルオロ（メチルビニル）エーテルとパーフルオロ（プロピルビニル）エーテルがある。他の有用なモノマーには、式



で表される化合物がある。

ただし、 R_f は炭素原子1～6個のパーフルオロアルキル基、 $m=0$ または1、 $n=0\sim5$ 、 Z は F または CF_3 である。

この種類の好ましい材料は R_f が C_3F_7 であり、 $m=0$ 、 $n=1$ である。その他のパーフルオロ（アルキルビニル）エーテルモノマーには、式



で表される化合物がある。

ただし、 m と $n=1\sim10$ 、 $p=0\sim3$ 、 $x=1\sim5$ である。

この種類の好ましい化合物には $n=0\sim1$ 、 $m=0\sim1$ 、 $x=1$ のものがある。

有用なパーフルオロ（アルコキシビニル）エーテルの例には



がある。

ただし、 $n=1\sim5$ 、 $m=1\sim3$ 、好ましくは $n=1$ である。

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

好ましいコポリマーは、主モノマー単位としてテトラフルオロエチレンと、少なくとも1

10

20

30

40

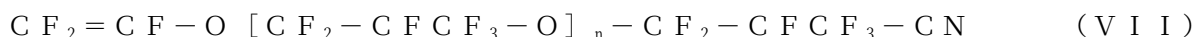
50

種類のパーフルオロ（アルキルビニル）エーテルとで構成される。このようなコポリマーにおいては、共重合した過フッ素化エーテル単位がそのポリマー中の全モノマー単位の約 15～50 モルパーセントを構成する。

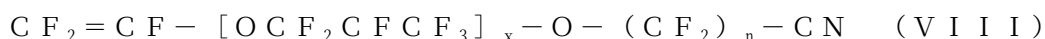
典型的には、パーフルオロポリマーはさらに少なくとも 1 種類の硬化部位モノマーの共重合単位を含み、通常その量は 0.1～5 モルパーセントである。この範囲は好ましくは 0.3～1.5 モルパーセントの間にある。2 種類以上の硬化部位モノマーが存在してもよいが、最も一般的には 1 種類の硬化部位モノマーが用いられ、それは少なくとも 1 つのニトリル置換基を含む。好適な硬化部位モノマーにはニトリル含有フッ素化オレフィンとニトリル含有フッ素化ビニルエーテルがある。有用なシアノー置換硬化部位モノマーには下記の式をもつものがある。



ただし、 $n=2\sim 12$ 、好ましくは $2\sim 6$ 、



ただし、 $n=0\sim 4$ 、好ましくは $0\sim 2$ 、および、



ただし、 $x=1\sim 2$ 、 $n=1\sim 4$ である。

式 (VIII) のものが好ましい。特に好ましい硬化部位モノマーはニトリル基とトリフルオロビニルエーテル基をもつ過フッ素化されたポリエーテルである。最も好ましい硬化部位モノマーは、



すなわち、パーフルオロ（8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサー-1-オクテン）または 8-CNVE である。

他の硬化部位モノマーには式 $\text{R}_1\text{CH}=\text{CR}_2\text{R}_3$ で表されるオレフィンがある。ただし、 R_1 と R_2 は独立に水素およびフッ素から選択され、そして R_3 は独立に水素、フッ素、アルキル、およびパーフルオロアルキルから選択される。そのパーフルオロアルキル基は炭素原子を約 12 個まで含むことができる。しかし、好ましくは炭素原子 4 個までのパーフルオロアルキル基である。さらに、硬化部位モノマーは好ましくは水素原子 3 個以下のものである。このようなオレフィンの例には、エチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、および 2-ヒドロペンタフルオロプロペンがある。

特に好ましいパーフルオロエラストマーは、テトラフルオロエチレン 53.0～79.9 モルパーセント、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル 20.0～46.9 モルパーセント、およびニトリル含有硬化部位モノマー 0.4～1.5 モルパーセントを含むものである。

本発明のパーフルオロエラストマー中に存在するいかなるカルボニル含有官能基も、ポリマー末端基として存在するか、あるいはフッ素化されたカルボニル含有コモノマーの共重合の結果として導入されるペンダントの官能基として存在する。カルボニル含有コモノマーとは、共重合可能な二重結合と、少なくとも 1 個のペンダントのカルボン酸基（その塩を含む）、ペンダントのカルボン酸エステル基、またはペンダントのカルボキサミド基とを有するフッ素化されたモノマーを意味する。このようなコモノマーは式 (X) および (XI) で表される化合物で代表される。



ただし、 $n=1\sim 4$ 、 $x=2\sim 5$ 、 $\text{X}=\text{CO}_2\text{H}$ 、 CO_2^- 、 CONH_2 、または CO_2CH_3 である。

選択されるカルボニル含有コモノマーにより、得られるポリマーはその鎖のいずれかの点、すなわち鎖末端、鎖内部、またはその両方にカルボキシル、カルボン酸塩、またはカルボキサミド（すなわちカルボン酸アミド）基をもつ。

カルボキシル、またはカルボン酸塩末端基をもつパーフルオロエラストマーは、バルク中、不活性溶媒の溶液中、水性懸濁液中、あるいは水性乳濁液中のいずれかにおいて遊離基

10

20

30

40

50

を生成する開始剤の存在下で、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の混合物を重合することにより調製することができる。パーフルオロエラストマーの重合技術については一般的に *Logothetis, Prog. Polym. Sci.* vol. 14, 252~296 (1989)、および、1996年11月25日出願の、ケースAD-6425と指定されて出願され、「Fast-curing Perfluoroelastomer Compositions」という名称であるが、シリアルナンバーが不明である同時係属の米国特許出願に記載されている。他のものの中、*Logothetis* の論文は還元剤なしで、過硫酸アンモニウムまたはカリウムなどの過硫酸塩により開始することを含む重合法について記載している。還元剤なしで過硫酸塩を用いて熱的に開始される遊離基重合では、イオン化してカルボン酸塩の基を形成するカルボン酸末端基を有するポリマーが生成される。還元剤には亜硫酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムなどの化合物がある。

1996年11月25日出願の、ケースAD-6425と指定されて出願され、「Fast-curing Perfluoroelastomer Compositions」という名称であるが、シリアルナンバーが不明である同時係属の米国特許出願に記載されているように、すぐれた硬化特性をもつカルボキシル化ポリマーは、パーフルオロオレフィンとパーフルオロビニルエーテルとを、還元剤なしで、滞留時間2~4時間で連続的に十分攪拌可能な反応器中の水性乳濁液中で、温度75℃~90℃、圧力2~8MPaで過硫酸アンモニウムにより共重合反応を開始させて、共重合することにより得ることができる。好ましくは滞留時間は3.0~3.7時間、温度は80℃~85℃、圧力は6.0~8.0MPaである。もし存在する還元剤の量が、過硫酸アンモニウムに基づいて、5モルパーセントを超える場合には、スルホン酸塩末端基の量がポリマーの加工性に有害な影響を与える水準に達する。さらに、開示された組成物で通常の高い硬化速度を得るには、重合反応混合物のpHは一般に3.5~7.0、好ましくは4.5~6.5である。好ましくはテトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(メチルビニル)エーテルモノマーであり、コンプレッサにより供給される。硬化部位モノマーが使用される場合には、好ましくは液体定量ポンプまたはコンプレッサにより供給される。この重合方法では、カルボキシル含有末端基、カルボン酸塩含有末端基、カルボキサミド末端基、またはその混合物のかなりの割合を有するパーフルオロエラストマーのコポリマー組成物が生成する。ニトリル含有パーフルオロエラストマー中に存在するカルボキシル、カルボン酸塩、およびカルボキサミド基の数は、カルボニル含量を表しており、生成した遊離基と重合速度の比に関係する。特に、過硫酸塩の熱分解速度論から計算された遊離基生成速度と重合速度の比は、ポリマーのカルボニル含量の尺度を提供する。過硫酸塩の熱分解速度については、F. A. Boveyらによる「*Bemulsion Polymerization*」(*Interscience Publishers, New York, 1955*)のなかに関連記事がある。85℃では1次分解速度係数は0.011/分である。85℃、滞留時間218分の連続攪拌槽型反応器の場合、供給される過硫酸塩の約70%が分解され、供給される過硫酸塩(ミリモル/時)の1.4倍に等しい硫酸塩遊離基の遊離基フラックス R_i (ミリモル/時)を生成する。現実の開始剤効率、ポリマーの状態と、含まれるモノマーの種類によりこの計算で想定されてものよりかなり小さい可能性がある。重合速度 R_p (kg/時)は容易に測定され、従って比 R_i/R_p は観察されたカルボン酸塩量との相関関係に対して計算されることができる。通常、本発明の目的では、比 R_i/R_p は約10~50ミリモル/kg、好ましくは20~40ミリモル/kgの範囲にあるべきである。

カルボニル含有官能基は、フッ素化されたカルボニル含有コモノマーを、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の主コモノマーと共重合させることにより導入してもよい。硬化部位モノマーも同様にポリマー中に共重合されてもよい。このような共重合は実質的に上述と同様に行うことができる。単独開始剤が過硫酸塩の場合も、カルボニル含有末端基が得られる。さらに亜硫酸塩または重亜硫酸塩還元剤が存在する場合、得られるコポリマーは、スルホン酸またはスルホン酸塩末端基と、カルボキシルまたはカ

10

20

30

40

50

ルボン酸塩末端基とを含むであろう。

ポリマーの乳濁液は反応器を出ると硫酸マグネシウムなどの多価金属塩の水溶液を用いて凝固される。凝固したポリマーを次いで脱イオン水で洗浄し、循環式エアオープンを用いて70～100℃で乾燥する。

イオン化した、またはイオン化可能な、カルボニル含有末端基を実質的に含まない本発明のパーフルオロエラストマーを製造するには、単離し、オープン乾燥した固体のカルボキシル化パーフルオロエラストマーを熱処理することによって上述のようなカルボキシル化パーフルオロエラストマーの脱カルボキシル化が好都合に行なわれる。ポリマーは完全に乾燥する必要はない。すなわちポリマーは脱カルボキシル化工程に先だって完全または部分的に乾燥すればよい。脱カルボキシル化を行うにはパーフルオロポリマーを十分に高い温度および十分に長い時間加熱し、全末端基を脱カルボキシル化し、イオン化することのできない置換基、例えばジフルオロメチル基、トリフルオロビニル基、またはカルボキサミド基に変換する。この結果ポリマー粘度が低下する。部分的に脱カルボキシル化されたパーフルオロエラストマーも有用な組成物であり、カルボキシル化されたパーフルオロエラストマーを一層短時間で熱処理することにより調製することができる。ポリマーを部分的に脱カルボキシル化するには、通常、数分間にわたる250℃～325℃の温度で十分である。従ってポリマーのクラム（crumb）またはシートを温度約250℃～325℃で循環式エアオープンを用いて処理することは、一部あるいは実質的に全てのカルボニル含有官能基を除去するには有効である。好ましくはポリマーは温度280℃～320℃で30分加熱される。温度が250℃より低い場合には脱カルボキシル化は極度に遅い。温度が325℃を超える場合にはポリマー中の硬化部位モノマーの量が熱処理によって減少することがある。最も低い温度では必要な加熱時間が最も高い温度の場合よりはるかに長く、典型的な加熱時間は約5分から約24時間にわたる。脱カルボキシル化は、加熱された押し出し機、圧縮成形用金型、あるいは慣用の他の加熱されたエラストマー加工装置において行ってもよい。その妥当な時間は、温度と所望する脱カルボキシル化の程度によるであろう。ポリマーの内部温度を増す他の方法を用いること、例えばマイクロ波照射に曝すこともできることは当業者には容易に理解できる。

予想に反し、このパーフルオロエラストマーは加熱処理によって分解せず、種々の硬化剤を用いた硬化に対しすぐれた応答性を保持する。例えばパーフルオロエラストマー中にニトリル含有硬化部位モノマー、例えば8-CNV Eの共重合単位が存在する場合には、加熱サイクルを適正に選択するならば、それらの濃度は本質的に影響しないことが分かった。

脱カルボキシル化工程は、脱カルボキシル化されていないポリマーと比べ、かなり低い体積粘性を有し、従って加工性の改良されたパーフルオロエラストマーを生成することになる。脱カルボキシル化されたポリマーの低体積粘性のもう1つの利点は、非脱カルボキシル化の形態で加工可能であったものよりも高分子量の脱カルボキシル化ポリマーを今では用いることができるということである。これらの一層高分子量のポリマーは最終製品の物理的特性（例えば引張強さ、圧縮永久歪、および高温時の低損失重量）を改良する。粘度低下は熱処理により起こるイオン性二官能価の減少と関係がある。例えば、完全脱カルボキシル化の場合、一般にムーニー粘度ML-10@121℃が25～40%減少する。

低体積粘性のパーフルオロエラストマーは、本発明の脱カルボキシル化または部分的に脱カルボキシル化されたパーフルオロエラストマー組成物の妥当な量を、第2のパーフルオロエラストマーと配合することによって調製することもできる。第2のパーフルオロエラストマーは、イオン化した、またはイオン化可能な末端基をもつパーフルオロエラストマーであってもよく、あるいは臭素含有基またはヨウ素含有基をもつパーフルオロエラストマーであってもよい。得られるパーフルオロエラストマーの配合組成物は、その純粋なパーフルオロエラストマー成分との中間の体積粘性をもつであろう。配合物はそのパーフルオロエラストマー成分の典型的な物理的特性を示すであろうが、それらは高められた加工性、例えば押し出し挙動および混合特性を示す。

本発明のパーフルオロエラストマーのカルボニル含量は、フーリエ変換赤外分析に基づく

10

20

30

40

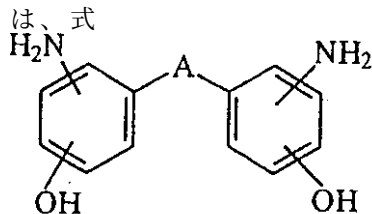
50

、積分吸光度対比法 (an integrated absorbance ratio method) により決定することができる。特に、ポリマー中のカルボキシル、カルボン酸塩、およびカルボキサミド基の総含量を、フーリエ変換 I R 分光計を用いて薄いポリマーフィルムの積分した (integrated) カルボニル吸光度 (すなわち領域 $1620 \sim 1840 \text{ cm}^{-1}$ 中の全ピークの総面積) を測定することによって決定する。異なるポリマー試料におけるカルボニルのレベルを比較するため、積分吸光度はカルボニルの積分吸光度と厚さバンドの積分吸光度 (the thickness band integrated absorbance) の比をとることによってポリマーフィルムの厚みの違いに対して標準化された。厚さバンドの成分吸光度は、領域 $2200 \sim 2740 \text{ cm}^{-1}$ 中の全ピークの総面積であった。後者の領域中のピークの積分吸光度はポリマーフィルムの厚さに比例している。ポリマーの積分吸光度比を既知のカルボキシルまたはカルボン酸塩 10 含量の標準ポリマーの積分吸光度比と比較することにより、積分吸光度比はポリマー中のカルボニル基濃度の計算に容易に用いることができる。このような標準は、1996 年 1 月 25 日出願の、ケース AD-6425 と指定されて出願され、「Fast-curing Perfluoroelastomer Compositions」という名称であるが、シリアルナンバーが不明である同時係属の米国特許出願に記載のように、完全に脱カルボキシル化するために加熱した本発明のポリマーから調製することもできる。次にパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのカルボニル含有化合物の既知量を、実質的に完全に脱カルボキシル化されたポリマーに加え、積分吸光度比対パーフルオロオクタン酸アンモニウム濃度の校正曲線を作る。

本発明のパーフルオロエラストマーには、ポリマーに硬化剤を加えた組成物が含まれる。通常、商業的に用いられる場合には、パーフルオロエラストマー組成物は、ポリマー成分、硬化剤、および任意の添加物からなるであろう。ポリマー成分は上述のタイプのパーフルオロエラストマーである。 20

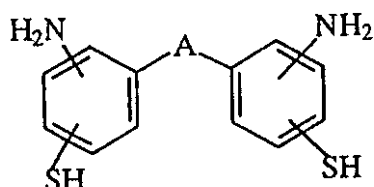
パーフルオロエラストマーがニトリル含有硬化部位モノマーの共重合単位をもつ場合、有機スズ化合物をベースにした硬化システムを利用することができる。好適な有機スズ化合物には、アリル、プロパルギル、トリフェニル、およびアレニルスズ硬化剤がある。テトラアルキルスズ化合物またはテトラアリールスズ化合物は、ニトリル置換硬化部位と組み合わせて使用される好ましい硬化剤である。採用される硬化剤の量は必然的に最終製品に求められる架橋度ならびにパーフルオロエラストマー中の反応性成分の種類および濃度によるであろう。一般には、硬化剤は約 $0.5 \sim 10 \text{ phr}$ を用いることができ、ほとんどの目的に対し $1 \sim 4 \text{ phr}$ で満足できる。ニトリル基は有機スズなどの硬化剤の存在下で三量化し、s-トリアジン環を形成し、それによりパーフルオロエラストマーを架橋すると考えられる。架橋は温度 275°C 以上でも熱的に安定である。脱カルボキシル化または部分的に脱カルボキシル化されたパーフルオロエラストマーは、慣用の有機スズ硬化剤処方に従って配合した場合、促進剤を加えないならば硬化速度は許容できないほど遅いことが分かった。特に有機または無機アンモニウム塩は並外れて効果的な促進剤であることが分かった。好ましい促進剤にはパーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロ酢酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、およびスルファミン酸アンモニウムがある。最も好ましくはパーフルオロオクタン酸アンモニウムである。これらの促進剤は、1996 年 1 月 25 日出願の、ケース DW-0006 と指定されて出願され、「Perfluoroelastomer Composition Having Enhanced Curing Performance」という名称であるが、シリアルナンバーが不明である同時係属の米国特許出願に開示されており、通常はパーフルオロエラストマー 100 部当たり $0.1 \sim 2.0$ 部の量、好ましくはパーフルオロエラストマー 100 部当たり $0.5 \sim 1.0$ 部の量が用いられる。パーフルオロエラストマー成分が複数のカルボニル含有官能基をもち、かつ硬化剤が有機スズ硬化剤である急速硬化パーフルオロエラストマー組成物については、1996 年 1 月 25 日出願の、ケース AD-6425 と指定されて出願され、「Fast-curing Perfluoroelastomer Compositions」という名称であるが、シリアルナンバーが不明である同時係属の米国特許出願に開示されている。 30 40 50

ニトリル含有硬化部位を有するパーフルオロエラストマーに有用な好ましい硬化システムは、式



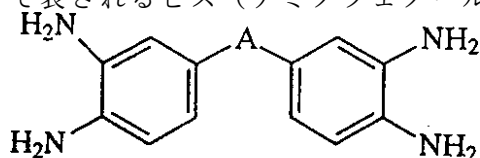
(XII)

および



(XIII)

で表されるビス（アミノフェノール）とビス（アミノチオフェノール）、および式



(XIV)

で表されるテトラアミンを使用する。

ただし、AはSO₂、O、CO、炭素原子1～6個のアルキル、炭素原子1～10個のパーフルオロアルキル、または2個の芳香環を連結する炭素－炭素結合である。上記の式XIIおよびXIII中のアミノおよびヒドロキシル基は、基Aに関して互換可能のメタおよびパラ位にある。好ましい硬化剤は、4，4′－[2，2，2－トリフルオロ－1－（トリフルオロメチル）－エチリデン]ビス（2－アミノフェノール）、4，4′－スルホニルビス（2－アミノフェノール）、3，3′－ジアミノベンジジン、および3，3′4，4′－テトラアミノベンゾフェノンからなる群から選択された化合物である。この最初のものが最も好ましく、ビス（アミノフェノール）AFと呼ばれる。この硬化剤はAngeloの米国特許第3，332，907号の開示に従って調製することができる。ビス（アミノフェノール）AFは、4，4′－[2，2，2－トリフルオロ－1－（トリフルオロメチル）エチリデン]ビスフェノール（すなわちビスフェノールAF）を、好ましくは硝酸カリウムとトリフルオロ酢酸を用いてニトロ化し、続いて好ましい溶媒としてエタノールと、触媒として炭素における触媒量のパラジウムを用いて接触水素化することにより調製することができる。硬化剤の量は所望する硬化物の特性を最適化するように選択すべきである。ポリマー中に存在する全硬化部位と反応するのに必要な量よりわずかに過剰の硬化剤が用いられる。典型的にポリマー100部当たり硬化剤0.5～5.0重量部が必要である。好ましくは1.0～2.0部の範囲でよい。

過酸化物も硬化剤として利用することができる。有用な過酸化物は硬化温度で遊離基を発生するものである。特に好ましくは50℃を超える温度で分解する過酸化ジアルキルまたはビス（ジアルキルペルオキシド）である。多くの場合、過酸化酸素に結合した第三級炭素原子をもつジターシャリブチルペルオキシドを用いるのが好ましい。このタイプのうちで最も有用な過酸化物には、2，5－ジメチル－2，5－ジ（ターシャリブチルペルオキ

10

20

30

40

50

シ) ヘキシシン-3 と、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ターシャリブチルペルオキシ) ヘキサンがある。他の過酸化物は、過酸化ジクミル、過酸化ジベンゾイル、過安息香酸ターシャリブチル、および炭酸ジ [1, 3-ジメチル-3- (ターブチルペルオキシ) -ブチル] などの化合物から選択することができる。一般にはパーフルオロエラストマー 100 部当たり過酸化物約 1~3 部が用いられる。通常、過酸化物硬化システムの一部として組成物に配合する他の材料には、有用な硬化が得られるように過酸化物と共働可能な多価不飽和化合物からなる助剤である。これらの助剤はパーフルオロエラストマー 100 部当たり 0.1 から 10 部の相当量を加えることができる。好ましくはパーフルオロエラストマー 100 部当たり 2~5 部の間である。助剤は下記の化合物のうちの 1 つまたは 2 以上であってもよい。この化合物は、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリ (メチルアリル)、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、N, N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリルリンアミド (phosphoramidate)、N, N, N', N'-テトラアルキルテトラフタルアミド、N, N, N', N'-テトラアリルマロンアミド、イソシアヌル酸トリビニル、2, 4, 6-トリビニルメチルトリシロキサン、およびシアヌル酸トリ (5-ノルボネン-2-メチレン) である。イソシアヌル酸トリアリルは特に有用である。

存在する硬化部位モノマーに応じて、複式の硬化システムも使うことができる。例えばニトリル含有硬化部位モノマーの共重合単位をもつパーフルオロエラストマーは、有機スズ硬化剤と組み合わせた過酸化物と助剤の混合物を含む硬化剤を用いて硬化することができる。通常、過酸化物 0.3~5 部、助剤 0.3~5 部および有機スズ硬化剤 0.1~10 部が使用される。

一般にパーフルオロエラストマーのコンパウンディングに使用されるカーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤、および加工助剤などの添加剤は、それらが意図する使用条件に対して適当な安定性を有するならば、本発明の組成物に混合することができる。特に、パーフルオロポリエーテルを混合することにより低温性能を向上することができる。

カーボンブラック充填剤は、組成物のモジュラス、引張強さ、伸び、硬さ、耐摩耗性、伝導率、および加工性をバランスさせる手段としてエラストマーに用いられる。パーフルオロエラストマー組成物においては、小粒径、高表面積のカーボンブラックが充填剤として選択されてきた。通常選ばれるグレードは、標準平均粒径約 14 nm の高強化ブラックで、ASTM D-1765 により No. 1 グループにおいて N110 と指定されている SAF カーボンブラックである。本発明の組成物において有用な具体的なカーボンブラックについては国際出願番号 WO 95/22575 に記載されているものである。これらの具体的なカーボンブラックは、ASTM D-3849 により判定される平均粒径が少なくとも約 100 nm から約 500 nm のものである。例には、N-991、N-990、N-908、および N-907 と指定される MT ブラック (ミディアムサーマルブラック) と、大粒径のファーンレスブラックがある。好ましくは MT ブラックである。使用する場合、通常は大粒径ブラック 1~70 phr で十分であり、この量は硬化時間を遅らせることはない。

さらに、組成物中にフルオロポリマー充填剤も存在し得る。通常はパーフルオロエラストマー 100 部当たりフルオロポリマー充填剤 1~50 部が用いられ、好ましくは少なくともパーフルオロエラストマー 100 部当たり約 5 部が存在する。フルオロポリマー充填剤は、パーフルオロエラストマー組成物の製造および硬化で使用される最も高い温度において固体である、微粉碎され、容易に分散するいかなる可塑性のフルオロポリマーでもよい。固体とは、フルオロプラスチックが部分的に結晶性の場合、パーフルオロエラストマーの加工温度より高い結晶融点をもつことを意味する。このような微粉碎された、容易に分散するフルオロプラスチックは一般にマイクロパウダーまたはフルオロ添加剤と呼ばれる。マイクロパウダーは通常は部分的に結晶性ポリマーである。

本発明の組成物に用いることのできるマイクロパウダーにはテトラフルオロエチレン (TFE) ポリマーとして知られるポリマー群をベースとするものがあるがこれに限定されない

10

20

30

40

50

。この群にはT F Eのホモポリマー（P T F E）、およびT F Eと、樹脂が溶融加工されないままであるような低濃度の少なくとも1種類の共重合可能の変性用モノマーとのコポリマー（変性P T F E）がある。変性用モノマーは、例えばヘキサフルオロプロピレン（H F P）、パーフルオロ（プロピルビニル）エーテル（P P V E）、パーフルオロブチルエチレン、クロロトリフルオロエチレン、またはポリマー分子中に側鎖を導入する別のモノマーであってもよい。ポリマー中のこのような共重合された変性剤の濃度は通常1モルパーセント未満である。本発明に用いることのできるP T F Eおよび変性P T F E樹脂には懸濁重合と乳化重合から誘導される両方のものがある。

マイクロパウダーの製造に用いられる高分子量P T F Eは、通常分子量を下げるために電離放射線に当てる。これはP T F Eが懸濁重合法により製造される場合、粉碎を容易にし、かつ砕け易くし、またはP T F Eが乳化重合法により製造される場合、フィブリル化を抑制し、かつデアグロメレーションを向上させる。米国特許第3, 956, 000号のなかでK u h l s等が開示しているような乳化重合法において、分子量を妥当に制御することによりT F Eを重合して直接にP T F Eマイクロパウダーにすることが可能である。米国特許第4, 879, 362号のなかでM o r g a nは、乳化（分散）重合法により製造する非溶融加工性、非フィブリル性の変性P T F Eについて開示している。このポリマーはエラストマー性組成物へのせん断混合を行った場合、フィブリル化せず小板（platelets）を形成する。

T F Eポリマーには、融点をP T F Eの融点よりかなり低い温度まで下げるのに十分な濃度の1または2以上のモノマーの共重合単位を有する溶融加工可能なT F Eのコポリマーも含まれる。このようなコポリマーは通常、溶融粘度が $0.5 \sim 60 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にあるが、この範囲から外れた粘度のものも知られている。パーフルオロオレフィンとパーフルオロ（アルキルビニル）エーテルは好ましいコポリマーである。ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロ（プロピルビニル）エーテルが最も好ましい。F E P（T F E／ヘキサフルオロプロピレンのコポリマー）およびP F A [T F E／パーフルオロ（プロピルビニル）エーテルのコポリマー]などの溶融加工可能なT F Eコポリマーは、もしそれらがパーフルオロエラストマーの加工温度に関して溶融温度における制限を満たすならば用いることができる。これらのコポリマーは、もし粒径が許容されるか、あるいはより大きな寸法の材料から出発して適切な粒径まで粉碎され得るならば、重合媒体から単離した粉末の形態で利用することができる。

本発明の硬化性組成物は、ガスケット、チューブ、およびシールの製造に有用である。このような製品は様々な添加剤を含む硬化性組成物の配合調合物を加圧下で成形し、部分硬化し、次いで後硬化工程を経ることにより製造される。硬化された組成物はすぐれた熱安定性と耐薬品性を有する。これらは半導体素子の製造用シールおよびガスケットなどの用途、および高温の自動車用途のシールに特に有用である。

ここで本発明はある具体例により説明されるが、ここで使われる部は注記しない限り全て重量部である。

実施例

試験方法

硬化特性

硬化特性を、モンサント振動ディスク型レオメーター（O D R）を用いてA S T M D 2 0 8 4に相当する条件下で測定した。下記の硬化パラメータが記録された。

$M_{\max}$: 最大トルク量、単位N・m

$M_{\min}$: 最大トルク量、単位N・m

$M_{\max} - M_{\min}$: 最大トルク量と最小トルク量の差、単位N・m

t_{s2} : $M_{\min}$ から $2.26 \text{ N} \cdot \text{m}$ 上昇するまでの時間（分）

t_{c90} : 最大トルクの90%に至るまでの時間（分）

応力／歪特性は、A S T M D 4 1 2に従って測定された。下記のパラメータが記録された。

M_{100} : 100%伸び時のモジュラス、単位M P a

T_B : 破断時の引張強さ、単位 MPa

E_B : 破断時の伸び、単位 %

オーリング試料の圧縮永久歪を、ASTM D 395 に従って測定した。

実施例 1

この実施例では、テトラフルオロエチレン (TFE) 約 54.8 wt. %、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE) 43 wt. %、およびパーフルオロ (8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサー-1-オクテン) (8-CNVE) 2.2 wt. % の共重合単位をもち、また固有粘度 0.53 (ポリマー 0.2 g を FC-437 60 wt. %、FC-75 40 wt. %、ジグリム 3 wt. % からなる混合溶媒 100 ml に 30

10

°C で溶かし、測定した) および積分吸光度比 0.46 をもつパーフルオロエラストマーのターポリマーを用いた。
パーフルオロエラストマーのターポリマーを、攪拌機を備えた連続反応器を用いて、85 °C、約 600 psi (4.1 MPa) で水性乳化重合を行って調製した。重合用界面活性剤は、パーフルオロオクタン酸アンモニウムであり、単独開始剤は過硫酸アンモニウムであった。TFE および PMVE モノマーをコンプレッサから供給し、液状の硬化部位モノマーの 8-CNVE を高圧計量ポンプから正確に供給した。緩衝塩のリン酸水素二ナトリウムを、過硫酸塩の分解により生成した酸度を中和し、PH の範囲を 4.5 ~ 6.5 の範囲に制御するために加えた。反応器から排出して、ポリマー乳濁液を硫酸マグネシウム水溶液で凝固した。凝固したポリマーを次いで脱イオン水で洗浄し、80 °C の循環式エアオープン中で、48 時間乾燥し、ポリマークラムを形成した。以後「ポリマークラム A」と

20

呼ぶ。ポリマークラム A はムーニー粘度 ($ML-10@121^\circ C$) 116 をもつ。
ポリマークラム A を、300 °C の循環式エアオープン中で、60 分間熱処理し、実質的に脱カルボキシル化された本発明のポリマーを生成した。このポリマーはムーニー粘度 ($ML-10@121^\circ C$) 69 をもち、これはポリマークラム A のムーニー粘度に比べて実質的な低下を示している。本発明の熱処理ポリマーの方がこのように低粘度であるため、熱処理されていないポリマークラム A より加工しやすい。

熱処理されたポリマーを次いでミディアムサーマルカーボンブラック (MT ブラック) 30 phr および硬化剤 2,2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン [ビス (アミノフェノール) AF] 1.0 phr とともにゴム用ロール機でコンパウンドし、本発明の硬化性組成物を生成する。硬化応答性を ASTM D 2084 に

30

比較例 A

熱処理していないポリマークラム A の試料を、実施例 1 に記載のようにカーボンブラックおよび硬化剤とコンパウンドした。硬化応答性は ASTM D 2084 に従って ODR により判定した。結果を表 I に示す。

40

熱処理し、実質的に脱カルボキシル化された実施例 1 のポリマーの硬化性組成物は、実施例 1 の組成物の低い t_{c90} 、高い $M_{max} - M_{min}$ 、および低い M_{min} により示されるように、熱処理していない比較試料と比べ速い硬化応答、高い硬化状態、および低い最小粘度を示すことが表 I に示すデータからわかる。

表 I

物理特性	実施例 1	比較例 1	
<u>ODR</u>			
$M_{\max}$ (N·m)	4.3	4.1	10
$M_{\min}$ (N·m)	0.3	0.7	
$M_{\max}-M_{\min}$ (N·m)	4.0	3.4	
$t_{\frac{1}{2}}$ (分)	4.2	4.5	
t_{90} (分)	7.8	12.0	
<u>応力／歪特性</u>			
<u>プレス硬化されたもの</u>			
M_{100} (MPa)	12.7	-	20
T_B (MPa)	15.9	-	
E_B (%)	187	-	
<u>後硬化されたもの</u>			
M_{100} (MPa)	14.8	-	30
T_B (MPa)	23.2	-	
E_B (%)	173	-	
<u>圧縮永久歪</u>			
プレス硬化されたもの (%)	37	-	40
後硬化されたもの (%)	20	-	

実施例 2

ポリマーケラム B は、わずかに高い R_i/R_p を用いたことを除いて実施例 1 におけるポリマーケラム A の調製に対する記載と実質的に同じように調製した。ポリマーケラム B はムーニー粘度 ($ML-10@121^\circ C$) 85、固有粘度 0.48、および吸光度比 0.430 をもった。ポリマーケラム B を $150^\circ C$ で、3 分間プレスし、ボイドのない厚さ 4 mm のシートにした。そのシートを次いで循環式エアオープンで様々な条件の下で熱処理し、そのポリマーを部分的に脱カルボキシル化した。このポリマーは $300^\circ C$ で、1 時間の熱

処理の結果、ムーニー粘度 $ML-10@121^\circ C$ は 58 まで減少した。
フーリエ変換赤外スペクトルを $150^\circ C$ で、2 分間プレスした薄いフィルム上で動かし、加熱時間と温度の関数としてカルボニル含有末端基濃度を測定した。表 I I のデータは積分吸光度比に及ぼす様々な熱処理の影響を示す。吸光度比は、表示された試料の吸光度比をポリマーケラム B の吸光度比で割ることによって残留カルボニル含有末端基の分率として表される。

表 I I

<u>エアオープン中の時間／温度</u> (厚さ 4 mm のポリマーシート)		<u>吸光度比</u>	<u>残留カルボキシルまたは カルボン酸塩末端基 の分率</u>
15 分	/255°C	0.430	1.00
30 分	/255°C	0.371	0.863
60 分	/255°C	0.255	0.592
15 分	/270°C	0.368	0.851
30 分	/270°C	0.197	0.459
60 分	/270°C	0.135	0.314
15 時間	/270°C	0.0322	0.0750
15 分	/280°C	0.250	0.582
30 分	/280°C	0.186	0.433
60 分	/280°C	0.0695	0.162
5 分	/300°C	0.427	0.994
10 分	/300°C	0.338	0.786
15 分	/300°C	0.211	0.491
30 分	/300°C	0.147	0.341
60 分	/300°C	0.0805	0.187

300°Cで熱処理した数種類の試料のレオロジー特性（表 I I）はローザンド式キャピラリレオメータを用いてせん断速度 1500 / 秒、90°Cで評価した。試料は上述の厚さ 4 mm のボイドのないシートから切り取った。評価の結果、表 I I I に示すように、その評価結果は、ポリマーの熱処理によってせん断応力およびせん断粘度がともに急激に減少することを示す。データはさらに、この効果が加熱時間によることを示す（表 I I I）。

10

20

30

40

表 I I I

<u>300℃エアオープン中の時間</u> (分)	<u>せん断応力 (kPa)</u>	<u>せん断粘度 (Pa·s)</u>
0	2151	1434
5	1200	800
10	705	470
15	606	404

10

実施例 3

パーフルオロエラストマーを、一層低い R_i/R_p を用いたことを除いて実施例 1 におけるパーフルオロエラストマーと実質的に同様に調製した。単離後、ポリマーケラムは 300℃の循環式エアオープン中で、60 分間熱処理し、実質的に脱カルボキシル化された本発明のポリマーを生成した。ムーニー粘度 ($ML-10@121^\circ C$) は 106、積分吸光度比は 0.32 であった。この実質的に脱カルボキシル化されたポリマーを表 I V にポリマー 1 と表示する。ポリマー 1 および加熱処理されていないパーフルオロエラストマー (ポリマー 2 と表示されている) に表 I V に示す添加剤をコンパウンドした。ODR 試験の試験片をコンパウンドした試料から調製した。表 I V の 200℃の ODR データが示すように、ポリマー 1 の硬化性組成物はテトラフェニルスズ硬化剤を用いて非常にゆっくり硬化した。加熱処理されていないポリマー 2 の試料はテトラフェニルスズを用いてよく硬化した。カルボン酸アンモニウム塩の供給源であるパーフルオロオクタン酸アンモニウムをポリマー 1 に加えると、硬化は満足し得るものとなった。すなわち硬化速度は驚くほど急激に増加した。さらに試料は硬化状態の増加を示した。

20

表 I V

成分	実施例 3 A	実施例 3 B	例 (比較例) 3 C	
ポリマー 1	100	100	-	
ポリマー 2	-	-	100	10
S R Fカーボンブラック	10	10	10	
テトラフェニルスズ	2	2	2	
パーフルオロオクタン酸 アンモニウム	-	1	-	
<u>ODR硬化応答 (200℃/24分)</u>				
$M_{\max}$ (N·m)	1.0	3.1	3.5	20
$M_{\min}$ (N·m)	0.48	0.70	1.0	
$M_{\max}-M_{\min}$ (N·m)	0.52	2.4	2.5	
ts_2 (分)	17.0	1.9	3.8	
tc_{50} (分)	18.0	3.1	8.1	
tc_{90} (分)	23.0	11.6	18.4	

実施例 4

テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、およびパーフルオロ (8-シアノ-5-メチル-3, 6-ジオキサー-1-オクテン) をモル比約 67. 2/32. 1/0. 7 の共重合単位を含むパーフルオロエラストマーを下記のように調製した。脱イオン水 20 リットル、過硫酸アンモニウム 93 g、リン酸水素二ナトリウム七水和物 810 g、およびパーフルオロオクタン酸アンモニウム (Fluorad (登録商標) FC-143、フッ素化された界面活性剤) 182 g からなる水溶液を、機械的に攪拌される、水ジャケットを備えたステンレススチール製の 5 リットルのオートクレーブに速度 688 ml/時 で注入した。同時にパーフルオロ (8-シアノ-5-メチル-3, 6-ジオキサー-1-オクテン) 22. 3 g/時 からなる第 3 の流れを計量した。ダイヤフラム式コンプレッサによりモノマーのテトラフルオロエチレン (363 g/時) とパーフルオロ (メチルビニル) エーテル (412 g/時) のガス状混合物を一定速度で供給した。反応の間、反応器を温度 85℃、圧力 6. 2 MPa (900 psi) に保ち、pH を 6. 6 に制御した。ポリマーラテックスを降下弁により連続的に取り出し、未反応モノマーを排出した。16 時間の操作で得られるラテックスを回収し、下記のようにポリマーを単離した。上記ラテックス 5 リットルを、硫酸マグネシウム・七水和物 225 g および脱イオン水 40 リットルからなる予熱 (90~95℃) した溶液に攪拌しながら加える。得られた凝固したクラムポリマーをろ過し、繰り返し水洗し、70℃ のエアオーブンで、48 時間乾燥した。乾燥したポリマーの重量は 9489 g であり、組成はパーフルオロ (メチルビニル) エーテル 42. 9 wt. %、パーフルオロ (8-シアノ-5-メチル-3, 6-ジオキサー-1-オクテン) 2. 2 wt. %、残りはテトラフルオロエチレンであった。ポリマーの固有粘度は、ヘプタフルオロ-2, 2, 3-トリクロロブタン、パーフルオロ (α -ブ

チルテトラヒドロフラン)、およびエチレングリコールジメチルエーテルの容量比60/40/3からなる溶媒100g当たりポリマー0.1gを含む溶液中で測定したとき0.74dl/gであった。

ポリマーを、Hg真空(760mmHg)において約30で作動する真空ポートと、直径約0.188インチのシングルホールダイを備えた30mm二軸スクリー押出機で押し出した。温度プロフィールは表Vに示した。

表V

押出機ゾーン

	温度
供給ゾーン	150
1	315
2	315
3	315
4	315

ダイ

加熱せず

手持ち式高温計で測定したポリマー熔融温度は320℃であった。ポリマーを秤量供給装置を用いて4.54kg/時の速度で押出機に供給した。スクリー速度は100rpmであった。積分吸光度比、ムーニー粘度、および融解レオロジーを測定した。結果を表VIに示す。

表VI

特性	押出前	押出後
吸光度比	0.39	0.21
ムーニー粘度	18	17
融解レオロジー (ローザンドキャピラリ@90℃)		
せん断粘度 (Pa·s)		
せん断速度 600/秒	1014	779
せん断速度 1500/秒	697	322

10

20

30

フロントページの続き

審査官 宮本 純

- (56)参考文献 特開平07-179508 (JP, A)
特開平04-020507 (JP, A)
特開平03-250008 (JP, A)
特開平03-247609 (JP, A)
特開昭61-098709 (JP, A)
特開昭55-098212 (JP, A)
特開昭59-109546 (JP, A)
特開昭62-104822 (JP, A)
特開昭59-080458 (JP, A)
欧州特許出願公開第00424555 (EP, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08F 8/00
C08F214/18 - 214/28
C08L 27/12 - 27/18