

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-526690  
(P2006-526690A)

(43) 公表日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int.CI.

C08L 27/12 (2006.01)  
C08K 3/00 (2006.01)

F 1

C08L 27/12  
C08K 3/00

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-513265 (P2006-513265)  
 (86) (22) 出願日 平成16年4月22日 (2004.4.22)  
 (85) 翻訳文提出日 平成18年1月26日 (2006.1.26)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2004/012609  
 (87) 國際公開番号 WO2004/108821  
 (87) 國際公開日 平成16年12月16日 (2004.12.16)  
 (31) 優先権主張番号 10/455,577  
 (32) 優先日 平成15年6月5日 (2003.6.5)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国、ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 葉  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (74) 代理人 100122297  
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】常温収縮フルオロエラストマー物品

## (57) 【要約】

約  $10^7$  ~ 約  $10^8$  を中心とする分子量を有する第1のフルオロターポリマーを含むフルオロエラストマー組成物を含有する常温収縮物品。前記フルオロエラストマー組成物中に含有された第2のフルオロターポリマーが、 $10^4$  を中心とする分子量を有する。前記第1のフルオロターポリマーが前記第2のフルオロターポリマーと組み合わさり、混合ターポリマーを提供する。前記フルオロエラストマー組成物の他の成分には、加工助剤、充填剤、油、および硬化剤がある。前記フルオロエラストマー組成物が高温において硬化した時に、21%以下の永久歪値を有する常温収縮物品を提供する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびニフッ化ビニリデンを含み、約 $10^7$ ～約 $10^8$ を中心とする第1の分子量を有する第1のターポリマーと、

テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびニフッ化ビニリデンを含み、約 $10^4$ を中心とする第2の分子量を有し、前記第1のターポリマーと組み合わされて混合ターポリマーを提供する、第2のターポリマーと、

前記混合ターポリマー100部当たり約0.5部～約2部の量の加工助剤と、

前記混合ターポリマー100部当たり約2部～約15部の量の充填剤と、

前記混合ターポリマー100部当たり10部以下の量の油と、

硬化剤と、

を含むフルオロエラストマー組成物を含有し、

前記フルオロエラストマー組成物が高温において硬化した時に21%以下の永久歪値を有する常温収縮物品を提供する、常温収縮物品。

**【請求項 2】**

約420%～約620%の伸びを有する、請求項1に記載の常温収縮物品。

**【請求項 3】**

前記伸びが約500%～約550%である、請求項2に記載の常温収縮物品。

**【請求項 4】**

前記混合ターポリマーが、前記第1のターポリマー70重量%と前記第2のターポリマー30重量%とを組み合わせることによって形成される、請求項1に記載の常温収縮物品。

**【請求項 5】**

前記加工助剤がワックスおよびアミンからなる群から選択される、請求項1に記載の常温収縮物品。

**【請求項 6】**

前記ワックスの1つがカルナバワックスである、請求項5に記載の常温収縮物品。

**【請求項 7】**

前記アミンの1つがステアリルアミン、好ましくはアーミン(ARMEN)18Dである、請求項5に記載の常温収縮物品。

**【請求項 8】**

前記充填剤が補強充填剤である、請求項1に記載の常温収縮物品。

**【請求項 9】**

前記補強充填剤が、金属酸化物およびカーボンブラックおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項8に記載の常温収縮物品。

**【請求項 10】**

前記油の前記量が、前記混合ターポリマー100部当たり約7部以下である、請求項1に記載の常温収縮物品。

**【請求項 11】**

前記油の前記量が、前記混合ターポリマー100部当たり約5部以下である、請求項1に記載の常温収縮物品。

**【請求項 12】**

前記油がハロカーボン油である、請求項1に記載の常温収縮物品。

**【請求項 13】**

前記ハロカーボン油がクロロトリフルオロエチレンである、請求項12に記載の常温収縮物品。

**【請求項 14】**

前記フルオロエラストマー組成物が、前記混合ターポリマー100部当たり約2部～約10部の少なくとも1つの酸受容体をさらに含む、請求項1に記載の常温収縮物品。

**【請求項 15】**

10

20

30

40

50

前記酸受容体が、金属酸化物および金属水酸化物およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項14に記載の常温収縮物品。

【請求項16】

前記フルオロエラストマー組成物が、前記混合ターポリマー100部当たり前記硬化剤を2.0部の量で含有する、請求項1に記載の常温収縮物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生物化学剤による攻撃および汚染を抑える高可撓性フルオロエラストマー組成物から形成された耐久性常温収縮物品に関する。より詳しくは本発明は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびニフッ化ビニリデンのモノマーを含有するフッ素化ターポリマー組成物を提供する。前記フッ素化ターポリマー組成物は、選択された条件下で硬化して分子量が様々である広範囲のターポリマーを提供する。分子量が異なる2つ以上のターポリマーを含有する多峰性混合ターポリマーを調合して、例えば、引張、伸びおよび永久歪などの常温収縮製品の性質を満たすことができる。10

【背景技術】

【0002】

多数の製品用途のためにエラストマー材料が開発されている。高弾性チューブ状構造物を提供する常温収縮材料として一般に公知である材料の群が、信号および電流搬送ワイヤーおよびケーブルの保護および修復のために、特に重要である。通常の常温収縮製品は典型的に、可撓性チューブの内側から除去するように設計された支持コアー上に膨張状態で保持された、E P D Mゴムなどのエラストマーの可撓性チューブを含む。支持コアーは、要求あり次第つぶれてチューブを収縮させ、保護を必要とするワイヤーまたはケーブルと接触する。通常の常温収縮製品は、現在用いられているエラストマーの固有の性質のため、攻撃的な汚染化学的・生物学的材料に対するバリアとして高温において使用できないので、制限がある。20

【0003】

生物学的・化学的危険を抑えるための解決策は、フルオロエラストマーと呼ばれる群に属するフッ素含有エラストマーを使用することにある。多くの調査者は、耐薬品性がフルオロエラストマーの性質であることを確認した。例えば、特許文献1には、すぐれた耐熱性および耐薬品性などの通常のフルオロエラストマーと共に利点を有するフルオロエラストマーが記載されている。同じフルオロエラストマーがさらに、引張強さおよび伸び、圧縮永久歪、弾性反撥レジリエンス、加工性、および亀裂の形成および成長に対する耐性などのすぐれた機械的性質を示す。30

【0004】

特許文献2は、抽出燃料油に浸漬される時に高度に耐抽出性である、燃料ホース、弁およびOリングなどの高い耐薬品性および耐溶剤性を必要とする物品を製造するために使用できる加硫性フッ素含有エラストマー組成物に言及する。このフッ素含有エラストマー組成物は、複数のピークを示す分子量分布を有する。特許文献3によれば、高フッ素含有量を有するフルオロエラストマーは、燃料に対するすぐれた耐透過性を有する。前記フルオロポリマーは、耐薬品性または蒸気不浸透バリアとして役立つ。40

【0005】

いくつかの場合、フルオロエラストマー組成物は、分子量の二峰性または多峰性分布を有するように使用されている。特許文献1には、比( $h_2 / h_1$ )が0.8~4.0の範囲である二峰性分子量分布を有するフルオロエラストマーが記載されている。比 $h_2 / h_1$ は、加工性、機械的性質、圧縮永久歪および亀裂の形成および成長に対する耐性のバランスに影響を及ぼす。典型的なフルオロエラストマーは、より高分子量の成分およびより低分子量の成分からなる、二峰性分子量分布を有する。これらの2つの成分の重量平均分子量( $M_w$ )は、それぞれ、より高分子量の成分およびより低分子量の成分に相応する、 $50 \sim 250 \times 10^4$ および $5 \sim 50 \times 10^4$ の範囲である。50

## 【0006】

多峰性分子量分布の値は、成形物品の機械的性質に寄与する高分子量分画および組成物の加工性に寄与する低分子量分画を有するフッ素含有エラストマーに関して特許文献2にさらに記載されている。1つの実施態様において、エラストマー中の10,000以下の分子量( $M_1$ )を有する分画の含有量は好ましくは、15重量%より小さい。エラストマー中の2,000,000以上の分子量( $M_{2,000}$ )を有するポリマー分画の含有量は好ましくは、4~10重量%の範囲である。

## 【0007】

特許文献4は、2つ以上の不連続な分子量範囲を有するター・ポリマーを意味する用語「多峰性ター・ポリマー(multimodal terpolymer)」を明確にする。  
多峰性ター・ポリマーは、比較的低分子量成分(A)、比較的高分子量成分(B)および場合により超高分子量成分(C)を有する。二峰性ター・ポリマー組成物は、最高535%の伸びの値を有することが示される。

## 【0008】

フルオロエラストマーは目的の特定の性質を有するが、常温収縮用途、特に、それらを実用にならなくする、裂けによる不良をおこさずに有意な時間にわたって膨張状態を維持することができるフルオロエラストマーを必要とする用途において、このような材料の有用性を裏づけるためにさらに開発が必要とされている。

【特許文献1】米国特許第4,690,994号明細書

10

【特許文献2】米国特許第5,218,026号明細書

20

【特許文献3】米国特許第6,489,420号明細書

【特許文献4】米国特許第6,242,548号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、危険な生物化学剤を含有する環境に存在する汚染物質による攻撃を抑える常温収縮製品に適した機械的性質を有するフルオロエラストマー組成物を提供する。フッ素官能性ポリマー材料は化学攻撃を抑えることが知られているが、例えば、米国特許第5,080,942号明細書に開示された公知のエチレン、プロピレンジエンモノマー(EPM)のター・ポリマーの使用と同様な、保護常温収縮カバーとしての可撓性フルオロポリマーまたはフルオロエラストマー等の使用についての具体的な記載はない。EPMター・ポリマーを用いる常温収縮物品が、予備伸長チューブ(PSI)として記載されている。常温収縮または予備伸長チューブをパッケージングするための現行のやり方は、内部プラスチックコアを利用し、それが、使用前の予備伸長状態において弾性スリーブを保持する。コア構造物が破損する場合があり、PSIの内側から抜く間にそれをつぶれさせる。

30

## 【0010】

予備伸長チューブは、ワイヤーまたはケーブルの部分の保護および修復のために用いられてもよい。それらはしばしば、PSIを保持する支持コアに接続ケーブルを通すなどの手順を用いて、電気接続部を保護するために用いられる。支持コアは、ケーブルの外径より大きい内径を有する。ケーブル接続部の周りに正確に配置されるとき、コアのつぶれおよび除去により、伸長されたエラストマーチューブをその元のサイズに近づけて、元の状態に回復させ、元の状態に回復されたチューブが、ケーブルの接続部分の上の保護カバーとしてぴったりと合う。

40

## 【0011】

米国特許第5,080,942号明細書に記載された常温収縮チューブは、様々な用途を満足させるために、機械的性質、特に伸びおよび永久歪のパーセントの所望のバランスを有する。好ましくは常温収縮用途に適したエラストマーは、約60ショアーAより小さい硬度、70Kg/cm<sup>2</sup>(1000psi)より大きな引張強さ、300%より大きな伸びおよび21%以下の永久歪を有する。EPM常温収縮チューブによって保護された

50

電気ケーブル接続部は、通常の環境下で電気信号または電源の保全性を維持するために十分な絶縁を有する。熱、油浸、または攻撃的な生物化学剤への暴露などの悪条件下で、E P D Mの保護カバーが膨張または劣化することがあり、下にある構造物が攻撃を受けやすく、破損の恐れがある状態にする。

#### 【0012】

本発明は、常温収縮物品中のE P D Mターポリマーの代替物として硬化フルオロエラストマー組成物を提供する。先述のように、フルオロエラストマーは、環境の攻撃に対する著しい耐性を提供する。常温収縮用途においてのフルオロエラストマーの好ましい使用は、フルオロエラストマーの耐薬品性と公知の常温収縮エラストマーの機械的性質とを組合せせる材料を発見するか、または開発することに依存する。常温収縮物品に適したフルオロエラストマーは、硬度、引張強さ、伸びおよび永久歪などの性質のバランスを有する。

#### 【0013】

先述のように、好適に配合される時に、E P D Mなどの非フッ素化ポリマーと同様な機械的性質を有するように思えるテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびニフッ化ビニリデンモノマーのターポリマーを用いてフルオロエラストマー材料を調製することができる。米国特許第5,110,645号明細書には、フッ素化ターポリマー100部と、過酸化物開始剤0.5部と、イソシアヌレート硬化剤1.5部と、炭素充填剤10部と、可塑剤10部とを含むフルオロエラストマーが記載されている。可塑剤は、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーとして記載されている。160において10分間、および180において4時間、硬化した後、チューブおよびシートの形状の物品が、53の硬度、100Kg/cm<sup>2</sup>(1400psi)の引張強さ、約500%の伸びおよび13%の永久歪を有しているとして記載された。試験手順は説明に含まれていなかった。本発明の材料を試験するための手順を用いて、参考文献(米国特許第5,110,645号明細書)に示された永久歪の低い値を再現することはできなかった。永久歪の測定値(比較例C4を参照)は、13%よりも25%に近かった。米国特許第5,110,645号明細書の可塑化ターポリマーは、防腐剤および滅菌流体による攻撃を抑えるが、にもかかわらず、永久歪値が一貫して21%の所望の値を超える場合、常温収縮製品に適していないと結論された。

#### 【0014】

本発明によるフルオロエラストマー組成物は、常温収縮用途のためのコポリマー・可塑化ターポリマー組成物を使用しない。代わりに、フッ素化ターポリマーが代替の可塑剤、加工助剤、および充填剤と組み合わされて硬化性組成物の物理的性質を改良し、永久歪などの常温収縮の必要条件を満たす物品に形成できることが発見された。適した充填剤の例には、補強剤(例えばサーマルグレードカーボンブラックまたは非黒色顔料)、シリカ、黒鉛、粘土、タルク、ケイソウ土、硫酸バリウム、酸化チタン、ウォラストナイトおよびそれらの組合せがある。単独でまたは1つ以上の充填剤と組み合わせて組成物に添加されてもよい他の成分には、例えば、潤滑剤、硬化促進剤、顔料、およびそれらの組み合わせがある。

#### 【0015】

より詳しくは本発明は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびニフッ化ビニリデンを含む第1のターポリマーを含むフルオロエラストマー組成物を含有する常温収縮物品を提供する。第1のターポリマーは、約10<sup>7</sup>~10<sup>8</sup>を中心とする第1の分子量を有する。フルオロエラストマー組成物中に含有される第2のターポリマーは、10<sup>4</sup>を中心とする第2の分子量を有する、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびニフッ化ビニリデンのターポリマーである。第1のターポリマーが第2のターポリマーと組み合わせり、混合ターポリマーを提供する。フルオロエラストマー組成物の他の成分には、混合ターポリマー100部当たり約0.5部~約2部の量において添加された加工助剤、混合ターポリマー100部当たり約2部~約15部の量の充填剤、混合ターポリマー100部当たり10部以下の量の油、および硬化剤がある。フルオロエラストマー組成物は、高温において硬化した時に約21%以下の永久歪値を有する常温収縮

10

20

30

40

50

物品を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

必要に応じて、本発明の詳細な実施態様が本願明細書に開示されている。しかしながら、開示された実施態様は、様々な形態および別の形態において具体化されてもよい本発明を例示するにすぎないことが理解されなければならない。本願明細書に開示された組成および性能の基準の詳細は、限定的であるとして解釈されるべきでなく、クレームのための基礎としておよび本発明を様々に使用する当業者を教示するための代表的な基礎として解釈されるべきである。

【0017】

E P D M ターポリマーなどのエラストマーは、常温収縮製品の必要条件を満たす機械的性質を有する。公知の常温収縮製品は、電気ワイヤーおよびケーブルの接続および分岐部分のための保護カバーとして用いられるチューブ状構造物である。導入する前に、常温収縮チューブが支持コアの周りに膨張され、長時間、膨張状態に保持される。支持コアの設計により、要求あり次第それがつぶれ、常温収縮チューブの内側から除去することを可能にし、このチューブは、ケーブル接続部の周りに収縮する時にその元の寸法に回復する。

【0018】

E P D M ターポリマーゴムなどの有用な常温収縮エラストマーは、伸びおよび永久歪の望ましい性質を有する。永久歪の測定は、長時間、伸長状態に保持された後に材料がほとんどその元の寸法まで回復する能力の指標を提供する。弾性回復は、常温収縮用途のための重要な性質である。例えば、E P D M ターポリマーゴムを用いて製造された常温収縮チューブの代表的な性質としては、伸び > 300 % および 21 % 以下の永久歪が挙げられる。

【0019】

エラストマー E P D M ゴムは、常温収縮用途の必要を満たす機械的性質を有するが、燃料油および化学的・生物学的危険を通り抜けることによって高温または攻撃に曝される場合、制限がある。フルオロエラストマーは、熱および環境的に危険な材料による攻撃および損傷を抑えることが知られているが、常温収縮用途についてフルオロエラストマーの好みの使用を示す証拠はない。市販のフルオロエラストマーについて報告された機械的性質としては、約 430 % の伸びおよび約 30 % ~ 約 50 % の永久歪が挙げられる。永久歪値は、常温収縮の必要条件を満たすエラストマーの必要とされる、前に示された所望の最大値 21 % を超える。

【0020】

高架橋密度を有する高分子量フルオロエラストマーの使用により、調合物に応じて、約 23 % ~ 30 % の範囲に永久歪を低減する。分子量および架橋密度の増加により、永久歪を改良する。破断点伸びの低下とともににより硬質になるので、分子量および架橋密度の変化もまた、フルオロエラストマーの伸びに悪影響を及ぼす。選択された材料をフルオロエラストマー調合物に添加することにより、有益な性質の調節を達成し、エラストマーの伸びの低下を克服することによって常温収縮エラストマーを提供する。

【0021】

本発明による常温収縮製品に使用するために適したフルオロエラストマー組成物は、主成分としてターポリマー組成物を有する。本願明細書において混合ターポリマーとも称されるターポリマー組成物は、分子量の多峰性分布を有する。これは、混合ターポリマーが分子量の差によって互いに区別され得る多数のフルオロターポリマーを含有することを意味する。好ましくは混合ターポリマーは、約  $10^7$  ~ 約  $10^8$  を中心とする第 1 の分子量を有する第 1 のターポリマーを約  $10^4$  を中心とする第 2 の分子量を有する第 2 のターポリマーと混合することによって生じた分子量の二峰性分布を有する。第 1 のターポリマーは、最高  $10^8$  である場合がある高分子量を有するように選択され、第 2 のターポリマーは、比較的低分子量を有する。好ましいターポリマーは、テトラフルオロエチレン、ヘキ

10

20

30

40

50

サフルオロプロピレンおよびニフッ化ビニリデンコモノマーの組合せの共重合から得られる。異なる分子量のターポリマーの調製は、3つのモノマーの相対濃度および重合条件に依存する。

#### 【0022】

本発明によるフルオロポリマーの調製方法には、例えば、モノマーのフリーラジカル重合がある。概して所望のオレフィンモノマーを水性コロイド分散系中で共重合させることができ。水性乳化重合および懸濁重合を通常の定常条件において行なうことができ、そこにおいて、モノマー、水、界面活性剤、緩衝液および触媒が最適圧力および温度条件下で攪拌型反応器に連続的に供給され、他方、得られたエマルションまたは懸濁液が連続的に除去される。米国再発行特許第36,794号明細書に記載されているような別の合成には、バッチまたは半バッチ重合プロセスを使用して成分を攪拌型反応器中に供給し、特定の時間にわたって、調整温度において反応させることができ、または成分を反応器中に供給して、所望の量のポリマーが形成されるまで一定のモノマー圧力を維持してもよい。  
10

#### 【0023】

ムーニー(Mooney)粘度は、分子量の大きさに相応する便利な測定値を提供する。この測定値は、低分子量の第2のターポリマーガムと混合して所望の混合ターポリマーガムを形成するための適した高分子量の第1のターポリマーガムの選択のために使用できる。どんなフルオロターポリマーも、混合ターポリマーが約55～約60のムーニー粘度を有するならば、常温収縮用途に使用するために選択することができる。  
20

#### 【0024】

混合ターポリマーは、常温収縮の必要条件を満たすように調合されたフルオロエラストマーの主成分を提供する。以下の表1には、高温において架橋した後に常温収縮チューブの必要条件を満たす硬化性調合物が記載されている。調合物中の他の成分は、混合ターポリマー100部当たり約10部の量の二酸化チタン顔料のルチル形態および混合ターポリマー100部当たり約3部の量のカーボンブラックなどの充填剤約15%までを含有する。カーボンブラックは、大きな粒子サイズのサーマルタイプ、微細強化炉銘柄および導電性カーボンブラックと呼ばれる材料など、事実上どんな商業銘柄から成ってもよい。商品名N990MTブラック(MT Black)およびN110SAFブラック(SAF Black)の好ましいカーボンブラックが、マサチューセッツ州、ビレリカのキャボット・コーポレーション(Cabot Corporation, Billerica, MA)から入手可能である。  
30

#### 【0025】

混合ターポリマー100部当たり約10部以下、好ましくは7部以下の量において添加されたプロセス油は、硬化フルオロエラストマーの硬度を低減する可塑剤として作用し、常温収縮物品の伸びの必要条件を満たす。クロロトリフルオロエチレン(CTFE)などのハロカーボンモノマーのポリマーは、ターポリマー組成物を軟化させるために適した高温安定性油を提供する。好ましい油は、ニュージャージー州、リバーエッジのハロカーボン・プロダクツ・コーポレーション(Halocarbon Products Corporation, River Edge, NJ)から入手可能なハロカーボン(HALOCARBON)95FLUIDである。  
40

#### 【0026】

本発明の好ましい使用は、約2部以下の混合ターポリマー100部当たり約2部以下の量において添加された、加工助剤を必要とする。加工助剤は、永久歪を21%以下まで低下させるように思われる。適した加工助剤には、ニューヨーク州、ウエスト・バビロンのストラール・ピッチャ社(Strahl & Pittsch Inc., West Babylon, NY)から入手可能なカルナバワックスおよびイリノイ州、シカゴのアクゾ・ノーベル・サーフェス・ケミストリーLLC(Akzo Nobel Surface Chemistry LLC, Chicago, IL)から入手可能なアーミン(ARMEN)18Dとして示されるステアリルアミンなどがある。カルナバワックスの量を  
50

添加して永久歪の値が最小になるように思われる。永久歪の最低値は、混合ターポリマー 100 部当たりカルナバワックス約 1.5 部の濃度に対してであるように思われる。

#### 【0027】

フルオロエラストマー調合物は、混合ターポリマー 100 部当たり 2.0 部の量の硬化剤または硬化剤の混合物を用いて硬化されてもよい（例えば米国特許第 5,216,085 号明細書を参照のこと）。乳化重合によって得られたフルオロエラストマーガムは、例えば、ジアミン、ポリヒドロキシ化合物またはフルオロ脂肪族スルホンアミドなどの求核試薬の使用を必要とする従来の方法を用いて硬化されてもよい。例えば、本発明のフルオロエラストマーは、芳香族ポリヒドロキシ架橋剤、第四ホスホニウム塩促進剤およびフルオロ脂肪族スルホンアミドなどの硬化剤を用いて架橋されてもよい。フルオロエラストマー組成物は、混合ターポリマー組成物と配合された硬化剤を含有する。特に有用なポリヒドロキシ架橋剤には、4,4'-チオジフェノール、イソプロピリデン（4-ヒドロキシベンゼン）、およびヘキサフルオロイソプロピリデン（4-ヒドロキシベンゼン）などがある。

#### 【0028】

フルオロエラストマー調合物の硬化は、酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムなどの酸受容体を添加することによって促進されてもよい。水酸化カルシウム化合物が、混合ターポリマー 100 部当たり約 6 部の量において、酸化マグネシウムが混合ターポリマー 100 部当たり約 3 部の量において添加されてもよい。本発明による組成物の硬化プロファイルは、圧力を適用する間、調合物を 30 分間、160 において加熱して硬化フルオロエラストマーのシートを形成する工程を有する。プレス硬化とも称されるシート形成は、常温収縮材料の試験試料を提供し、高温においての長時間にわたる後硬化に優先する。後硬化の好ましい条件としては、149 において 4.0 時間が挙げられる。シートおよびチューブ状構造体などの常温収縮物品は、約 420% ~ 約 620%、好ましくは約 500% ~ 約 550% の破断点伸びおよび約 21% より小さい、好ましくは約 18% ~ 約 21% の永久歪値を有する。

#### 【0029】

##### 試験方法

ムニー粘度を、121 において 1 分の予熱および 10 分の試験を用いて ASTM D 1646 によって測定した。

#### 【0030】

プレス硬化試料 76 mm × 152 mm × 2 mm を、5 ~ 10 MPa の圧力下、30 分間、160 においてエラストマー調合物を加熱することによって作製した。

#### 【0031】

硬化試料の硬度を、ショアー A デュロメータを用いて ASTM D 2240 方法 A によって測定した。

#### 【0032】

硬化試料の破断点引張強さおよび破断点伸びおよび弾性率のパーセントを、25 においてダイ C (Die C) を用いて ASTM D 412 によって測定した。

#### 【0033】

常温収縮チューブ状物品の弾性回復が、内部支持コアを除去した時にぴったりと合うチューブを提供することが重要である。望ましい永久歪値は、以下のように測定した時に約 21% 以下である。

1) 100 において炉を安定化させる。

2) ASTM D-412 についてと同様、ダイ C を用いて、試験される試料からダンベルを切り分けた。

3) 試料の略中心に 2.54 cm (1 インチ) の平行な標線を記す。

4) ダンベルを調整取付具 (set fixture) 内に置き、標線の間の距離が 5.08 cm (2.0 インチ) になるまで、試料を伸長する。これは 100% の歪みに相關する。

10

20

30

40

50

- 5 ) 3 時間、 積載された調整取付具を 100 の炉内に置く。
- 6 ) 3 時間後に、 取付具を炉から取り出し、 伸長された試料を 1 時間、 室温 ( 21 ± 2 ) において冷却させる。
- 7 ) 試料を取付具から取り出し、 平滑な木製または厚紙表面上に試料を置く。 試料をそつと剥離する。
- 8 ) 試料を 30 ± 2 分間、 取付具から出した後、 標線間の距離を測定し、 記録する。 又、 試料をさらに、 60 ± 2 分においての弾性回復について検査してもよい。
- 9 ) 以下の式が永久歪の値を与える。

## 【数1】

$$\text{永久歪の\%} = \frac{r_1 - o_1}{t_1 - o_1}$$

10

$r_1$  = 緩和長さ ( 冷却後の標線間の距離 )

$o_1$  = 元の長さ ( 2 . 54 cm )

$t_1$  = 試験長さ ( 5 . 08 cm )

## 【実施例】

## 【0034】

## フルオロターポリマーの調製

20

リン酸水素二カリウムと過硫酸塩フリーラジカル開始剤とを水に溶かした溶液を圧力反応器内に置いた。 反応器を脱気し、 シリンジによってヘキサメチルジシラン ( HMD S ) を添加する前に連続 4 回、 入口弁の隔膜を通して窒素を充填した。 71 の温度に加熱された反応器の内容物を、 機械的攪拌機を用いて攪拌した。 反応器圧力は、 3 つのモノマーのテトラフルオロエチレン ( TFE ) 、 ヘキサフルオロプロピレン ( HFP ) およびニフッ化ビニリデン ( VDF ) の混合物を充填する間に増加する。 重合の開始後、 反応器圧力は、 モノマーの混合物をさらに添加することによって所望のレベルに維持された。 モノマーの混合物の選択された量が添加された後、 反応時間を記録し、 反応器および内容物を室温に冷却させた。 一切の過剰なモノマーの未反応混合物を反応器から抜いた。

## 【0035】

30

得られたラテックスを凝固するために、 脱イオン水に溶かした塩化マグネシウム 6 水和物の攪拌溶液にそれを滴らせた。 得られたフルオロターポリマーガムを、 かなりの量の高温の脱イオン水 ( 75 ~ 80 ) で 4 回洗浄し、 洗浄されたガムを、 90 ~ 100 の温度に保持された循環空気炉内で一晩、 乾燥させた。

## 【0036】

3 , 158 kg の脱イオン水、 10 . 5 kg のリン酸水素二カリウム、 8 . 5 kg の FC - 128 乳化剤および 11 . 8 kg の過硫酸アンモニウムを保有する 3 , 800 リットルの反応器を用いて、 高分子量ガムを上記のように調製した。 連鎖移動剤 ( HMD S ) をこの重合反応から除いた。 23 . 8 重量 % の TFE 、 42 . 3 重量 % の HFP および 33 . 9 重量 % の VDF のモノマー混合物 1 , 203 kg を添加する間、 反応器圧力を 0 . 9 8 MPa において一定に維持した。 反応時間は 5 時間であり、 得られたガムは 0 . 705 の固有粘度を有した。

40

## 【0037】

3 , 158 kg の脱イオン水、 10 . 5 kg のリン酸水素二カリウム、 12 . 7 kg の HMD S 、 8 . 5 kg の FC - 128 乳化剤および 11 . 8 kg の過硫酸アンモニウムを保有する 3 , 800 リットルの反応器を用いて、 低分子量ガムを上記のように調製した。 23 . 8 重量 % の TFE 、 42 . 3 重量 % の HFP および 33 . 9 重量 % の VDF のモノマー混合物 1 , 203 kg を添加する間、 反応器圧力を 0 . 90 MPa において一定に維持した。 反応時間は 9 時間であり、 得られたガムは 0 . 165 の固有粘度 ( IV ) を有した。

50

## 【0038】

表1は、本発明による実施例1～8を提供する。各実施例は、約55～約60のムーニー粘度を有する同じ混合ターポリマー「A」を使用する。ムーニー粘度の値は、より低分子量の第2のフルオロターポリマーガムと混合された第1の高分子量フルオロターポリマーガムの相対的な濃度および分子量に依存する。第1のフルオロターポリマーガムは好ましくは、約 $10^7$ ～約 $10^8$ を中心とする分子量を有し、第2のフルオロターポリマーガムは好ましくは、 $10^4$ を中心とする分子量を有する。本発明による常温収縮調合物は、高分子量の第1のターポリマーガム70重量%をより低分子量の第2のターポリマーガム30重量%と混合した二峰性分布を有する混合ターポリマーガム-Aを含む。表1は、混合ターポリマーガム-A100部に添加された所与の成分の部数に基づいた成分の量を提供する。

10

## 【0039】

表1 - フルオロエラストマー調合物

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
混合ターポリマーA ムーニー粘度=58	100	100	100	100	100	100	100	100
アクロケム (Akrochem) TiO <sub>2</sub> (ルチル)	10	10	10	10	10	10	10	
N110SAFブラック	3	3	3	3	3	3	3	
N990MTブラック								20
水酸化カルシウムHP	6	6	6	6	6	6	6	6
エラストマグ (Elastomag) 170	3	3	3	3	3	3	3	3
カルナバワックス	1	1	1.5	2			1.5	
アーミン18D					1	1		
硬化剤(40%活性)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ハロカーボン95液	2.5	5	5	5		2.5	7	10
式量	125.7	128.2	129.0	129.2	123.2	125.7	130.7	139.2

20

30

## 【0040】

試料の調製のために、160において30分間、プレス硬化を行い、その後に、149において4時間、試験シートを後硬化した。表2は、常温収縮試料試験の結果を提供する。

40

## 【0041】

表2 - 常温収縮試験の結果

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
硬度(ショアA、pts)	55	55	53	52	53	52	50	61
引張(Kg/cm <sup>2</sup> )	143.6	133.0	130.0	124.5	113.5	133.4	142.2	109.6
伸び(%)	544	523	530	542	438	500	617	475
100%の弾性率(Kg/cm <sup>2</sup> )	14.0	13.1	13.4	13.2	14.1	12.7	11.3	17.6
200%の弾性率(Kg/cm <sup>2</sup> )	32.1	30.5	29.5	29.5	34.2	29.7	23.8	40.4
300%の弾性率(Kg/cm <sup>2</sup> )	60.9	58.6	54.9	54.3	66.7	61.8	43.7	67.9
永久歪(%)、30分	20.3	20.1	19.1	19.8	21.0	20.8	20.4	20
永久歪(%)、60分	19.2	18.4	18.3	18.3	18.6	18.5	19.8	-

40

## 【0042】

表3は、21%以下の所望のレベルの永久歪を満たさないフルオロエラストマーの比較例の情報を記載している。比較例C1～C3の調合物は、混合ターポリマーガム-Aを用

50

いる実施例1～8と似ている。これらの比較例は、カルナバワックスまたはアーミン18Dのどちらかの量の変更または不使用によって、本発明による実施例と異なる。これらの変更または不使用は、上限の所望のレベル21%よりも永久歪値を上げるのに十分である。

#### 【0043】

比較例C4は、米国特許第5,110,645号明細書の教示内容に基づいてフルオロエラストマー調合物を調製した結果を示す。実施例1～8に用いられた手順と同じ手順を用いて試験したとき、C4の硬化材料は、引張、伸びのかなり低い値、200%の弾性率および300%の弾性率を有した。C1～C3の硬化プロファイルは実施例1～8と同じであるが、C4の後硬化は、参考文献（米国特許第5,110,645号明細書）の必要条件、すなわち4時間、180で行なった。

#### 【0044】

表3 - 比較用のフルオロエラストマー調合物

実施例	C1	C2	C3	C4
混合ターポリマーA ムニー粘度=58	100	100	100	
ダイキン(Daikin)G-902				100
ハロカーボン95液	5	5	2.5	
ダイキンG-101				10
アクロケムTiO <sub>2</sub> (ルチル)	10	10	10	
N110SAFブラック	3	3	3	
N-990MT炭素				10
水酸化カルシウムHP	6	6	6	
エラストマグ170	3	3	3	
カルナバワックス			3	
硬化剤(40%活性)	2.0	2.0	2.0	
ペルヘキサ(Perhexa)25B-DLC(40%活性)				0.5
タイック(TAIC)-DLC(72%活性)*				2.1
式量	127.2	130.2	124.7	122.6

10

20

30

\*トリアリルイソシアヌレート

#### 【0045】

表4 - 比較用の常温収縮の試験結果

実施例	C1	C2	C3	C4
硬度(ショアA、pts)	53	53	53	57
引張(Kg/cm <sup>2</sup> )	144.7	121.0	144.2	83.7
伸び(%)	550	532	545	467
100%の弾性率(Kg/cm <sup>2</sup> )	12.3	14.2	12.0	14.2
200%の弾性率(Kg/cm <sup>2</sup> )	27.1	33.5	26.3	20.9
300%の弾性率(Kg/cm <sup>2</sup> )	55.5	57.7	55.8	34.9
永久歪(%)、30分	24.8	23.8	23.8	25.5
永久歪(%)、60分	22.2	21.4	20.8	25.1

40

#### 【0046】

硬化フルオロエラストマーは好ましくは、伸びの測定値>430%を有し、これにより、ポリマーが常温収縮用途のために好適に伸縮性であり得る。ハロカーボンプロセス油の使用は、所望の範囲にフルオロエラストマーの伸びを維持するための硬度のレベルを提供する軟化作用を有する。

50

**【 0 0 4 7 】**

カルナバックスおよびアーミン 18 Dなどの加工助剤を添加すると、永久歪を 21 %以下に低減する作用がある。永久歪が弾性回復の尺度であるので、この性質は、常温収縮用途のための材料の選択に特に重要である。加工助剤の添加は、フルオロエラストマーにさらに軟度をもたらすように思える。表 2 に示されるように、制御された量のカルナバックスは、21 %以下の、30 分での永久歪値をもたらす。実施例 1 ~ 4 および 7 は、混合ターポリマー 100 部当たり 2 部より少ないレベルのカルナバックスが、30 分の回復時間後に 19.1 ~ 20.4 および 60 分の回復時間後に 18.3 ~ 19.8 の永久歪値を有する硬化フルオロエラストマーをもたらすことを示す。常温収縮フルオロエラストマーの顕著な特徴は、それらが、永久歪試験方法の通常の 30 分の測定後に回復し続けるという事実である。60 分の測定値を表 2 および 4 に加えることにより、実施例 1 ~ 7 が、伸長フレームから解放された後しばらくの間、回復し続けることを裏づける。10

**【 0 0 4 8 】**

必要に応じて、本発明の詳細が本願明細書に開示されるが、しかしながら、開示された実施態様は、クレームのための基礎を提供する典型例にすぎず、本発明を様々に使用する当業者を教示するための情報源にすぎないことが理解されなければならない。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US2004/012609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L27/12 C08L27/16 H01B3/44 H02G15/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L H01B H02G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 080 942 A (YAU STEVEN D) 14 January 1992 (1992-01-14) cited in the application claim 1; table 1	1-16
A	US 4 690 994 A (KOBAYASHI HIROSHI ET AL) 1 September 1987 (1987-09-01) cited in the application claims 1,8,10; table 1	1-16
A	EP 0 824 120 A (DU PONT) 18 February 1998 (1998-02-18) claim 1	1-16
A	US 5 218 026 A (SAITO HIROSHI ET AL) 8 June 1993 (1993-06-08) cited in the application claim 1	1-16

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
10 September 2004	17/09/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rodriguez, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members				International Application No PCT/US2004/012609	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
US 5080942	A 14-01-1992	AU BR CA CN EP HU JP WO ZA	7768191 A 9106477 A 2082932 A1 1056741 A 0530221 A1 66974 A2 5507104 T 9118045 A1 9103462 A	10-12-1991 25-05-1993 24-11-1991 04-12-1991 10-03-1993 30-01-1995 14-10-1993 28-11-1991 26-02-1992	
US 4690994	A 01-09-1987	JP CA DE EP JP JP JP KR	62059611 A 1244196 A1 3576960 D1 0186180 A2 2034624 C 7068310 B 62156111 A 9001557 B1	16-03-1987 01-11-1988 10-05-1990 02-07-1986 28-03-1996 26-07-1995 11-07-1987 15-03-1990	
EP 0824120	A 18-02-1998	WO EP	9634901 A1 0824120 A1	07-11-1996 18-02-1998	
US 5218026	A 08-06-1993	DE DE EP JP JP JP JP JP JP KR	69022008 D1 69022008 T2 0434046 A1 3001755 B2 6279547 A 2549255 B2 6279548 A 2509388 B2 4209643 A 9410826 B1	05-10-1995 02-05-1996 26-06-1991 24-01-2000 04-10-1994 30-10-1996 04-10-1994 19-06-1996 31-07-1992 17-11-1994	

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,M,D,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ロバート・イー・エガーズ

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 ジェイムズ・シー・マーグル

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

(72)発明者 スティーブン・ディ・ヨー

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3  
3 4 2 7

F ターム(参考) 4J002 AE033 BD124 BD15W BD15X BD16W BD16X DA037 DE079 DE089 DE137

EJ038 EN026 EV038 FD017 FD023 FD024 FD026 FD148 FD159