

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年12月22日(2005.12.22)

【公表番号】特表2005-506391(P2005-506391A)

【公表日】平成17年3月3日(2005.3.3)

【年通号数】公開・登録公報2005-009

【出願番号】特願2002-561535(P2002-561535)

【国際特許分類第7版】

C 08 L 27/12

C 08 K 5/00

C 08 L 29/10

【F I】

C 08 L 27/12

C 08 K 5/00

C 08 L 29/10

【手続補正書】

【提出日】平成17年1月27日(2005.1.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を含むフルオロポリマーと、

(b) 別個に、または混合物として添加される、一般式：

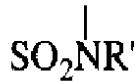
$\{R(A)_n\}^{(-n)} \{QR',_k^{(+)}\}_n$

(式中、RはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキルもしくはアルケニル、C<sub>3</sub>~C<sub>20</sub>シクロアルキルもしくはシクロアルケニル、またはC<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>アリールもしくはアラルキルであり、それらは非フッ素化、部分的フッ素化、または過フッ素化されていてもよく、{R(A)<sub>n</sub>}<sup>(-n)</sup>は、酸アニオンまたは酸誘導体アニオンであり、nは、該アニオン中のAで表される基の数であり、Qは、リン、硫黄、窒素、ヒ素、またはアンチモンであり、各R'は、独立して、水素または置換もしくは非置換C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキル、アリール、アラルキル、もしくはアルケニル基であるが、ただし、Qが窒素であり、組成物中の唯一のフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのターポリマー、パーフルオロビニルエーテル、およびニトリル基を含むパーフルオロビニルエーテル硬化部位モノマーから本質的になる場合、すべてのR'が水素であるわけではなく、kはQの原子価より1大きい数である)を有する化合物またはその前駆体を含む触媒組成物と、任意に、

(c) 一般式：R<sup>2</sup>-OH (式中、R<sup>2</sup>は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であり、R<sup>2</sup>はフッ素化されていてもよい)で表されるアルコールとを含む組成物であって、任意に、

Aが、COO、O (Rがアリールまたはアルキルアリールである場合)、SO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH、PO<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>CH<sub>2</sub>O (式中、nは0~100である)、CH<sub>2</sub>OP(O)<sub>3</sub>、(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O、OSO<sub>3</sub>、

【化1】



【化2】



および、

【化3】



(式中、R'は上に定義した通りである)からなる群から選択され、任意に、

R(A)<sub>n</sub>が、(i) 式: (R')<sub>x</sub> - Ph<sub>y</sub> - {(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - D}<sub>m</sub>(式中、各R'は同一または異なるC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルケニルまたはアルキルであり、xは0~5であり、yは0または1であり、nは0~10であり、mは1~5であり、DはCOO、OSO<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、およびO(yが1である場合)から選択されるが、ただし、xとmの合計が6以下であり、xおよびyが両方とも0であるわけではない)、

(ii) RCOO(式中、Rはアルケニル、1~10個の炭素原子のアルキル、または6~20個の炭素原子のアリールである)、

(iii) <sup>(-)</sup>OOC-(CX<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-COO<sup>(-)</sup>(式中、tは0~10であり、Xは、水素、フッ素または塩素である)、およびPh-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-COO<sup>(-)</sup><sub>q</sub>(式中、pおよびqは、独立して、1~4である)、(iv) CF<sub>3</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O、またはCF<sub>d</sub>F<sub>2d+1</sub>CH<sub>2</sub>O(式中、dは0~10である)、(v) <sup>(-)</sup>O<sub>z</sub>-Ph-G<sub>y</sub>-Ph-O<sub>z</sub><sup>(-)</sup>(式中、Gは、結合であるか、または二官能価脂肪族基、脂環式基、もしくはC<sub>1</sub>~C<sub>13</sub>芳香族基、またはチオ、オキシ、カルボニル、スルフィニルもしくはスルホニル基であり、Gおよび/またはPhは、任意に、少なくとも1個の塩素またはフッ素原子で置換され、yは0または1であり、各zは、独立して、1または2であり、ポリオキシ化合物の任意の芳香族環は、任意に、塩素、フッ素、もしくは臭素原子の少なくとも1個の原子、またはカルボキシリル基、またはアシル基、またはアルキル基で置換されている)、(vi) <sup>(-)</sup>O-Ph-C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph-O<sup>(-)</sup>(式中、Xは、水素、塩素、またはフッ素である)、ならびに、

(vii) 2種類以上のかかる化合物のブレンド、

から選択される、組成物。

【請求項2】

R(A)<sub>n</sub>の前駆体が、RCOOM、ROSO<sub>3</sub>M、RSO<sub>3</sub>M、およびROM(式中、Mは水素、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属である)からなる群から選択される一般式を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

QR'<sub>k</sub>の前駆体が、テトラメチルホスホニウム、トリプチルアリルホスホニウム、トリプチルベンジルホスホニウム、ジブチルジフェニルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、トリブチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、フェニルトリメチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラブロピルアンモニウム、テトラヘキシリルアンモニウム、テトラヘプチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウム、トリブチルアリルアンモニウム、テトラベンジルアンモニウム

、テトラフェニルアンモニウム、ジフェニルジエチルアミノアンモニウム、トリフェニルベンジルアンモニウム、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデク-7-エニウム、ベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム、およびビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムからなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

#### 【請求項4】

前期フルオロポリマーが、

(i) テトラフルオロエチレンと、任意に、

(ii) 式:  $C F_2 = C F O (R^2_f O)_a (R^3_f O)_b R^4_f$

(式中、 $R^2_f$  および  $R^3_f$  は、1~6個の炭素原子の、同一または異なる直鎖状または分枝鎖状パーフルオロアルキレン基であり；a および b は、独立して、0または1~10の整数であり、 $R^4_f$  は、1~6個の炭素原子のパーフルオロアルキル基である)で表される1種以上のパーフルオロビニルエーテルと、

から誘導される共重合化単位を含み、任意に、

前記フルオロポリマーが、パーフルオロオレフィン、部分的にフッ素化されたオレフィン、非フッ素化オレフィン、フッ化ビニリデン、およびそれらの組合せからなる群から選択されるモノマーから誘導される共重合化単位をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

#### 【請求項5】

前記硬化部位モノマーが、フッ素化オレフィンおよびニトリル含有モノマーから選択され、任意に、

前記硬化部位モノマーが、式:  $C F_2 = C F O (C F_2)_L C N$ 、 $C F_2 = C F O (C F_2)_u O C F (C F_3) C N$ 、 $C F_2 = C F [C F_2 C F (C F_3) O]_q (C F_2 O)_y C F (C F_3) C N$ 、または  $C F_2 = C F [O C F_2 C F (C F_3)]_r O (C F_2)_t C N$  (式中、Lは2~12であり、qは0~4であり、rは1~2であり、yは0~6であり、tは1~4であり、uは2~6である)、またはパーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)を有するニトリル含有モノマーである、請求項1に記載の組成物。

#### 【請求項6】

前記組成物が、約175°の温度で約15分間未満の誘導時間を有し、任意に、

前記組成物が、同一温度で試験された比較組成物の耐スコッチ性よりも高い耐スコッチ性を有し、ここで、前記比較組成物は、請求項1に記載されたのと同一のフルオロポリマー組成物を有するが、ウロトロピン硬化剤を含む、請求項1に記載の組成物。

#### 【請求項7】

パーフルオロオレフィン、部分的にフッ素化されたオレフィン、非フッ素化オレフィン、フッ化ビニリデン、パーフルオロビニルエーテル、およびそれらの組合せからなる群から選択されるモノマーから誘導される共重合化単位を含有するフルオロポリマーをさらに含み、任意に、

前記追加のフルオロポリマーが、過酸化物硬化反応に関与しうるハロゲンを含有する共重合化単位を含み、任意にトリアリルシアヌレート助剤をさらに含む、請求項1に記載の組成物。

#### 【請求項8】

前記組成物が、追加の硬化剤材料をさらに含み、任意に、

前記追加の硬化剤材料が、アンモニア発生化合物、置換トリアジン誘導体、非置換トリアジン誘導体、過酸化物、ビス-アミノフェノール、ビス-アミドオキシム、有機スズ化合物、および任意に、助剤から選択され、任意に、

前記硬化剤が、177°で、前記フルオロポリマー組成物中のMDRトルクを少なくとも約0.01Nm増加させるものであり、任意に、

前記助剤が、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(メチルアリル)イソシアヌレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、トリアリルホスフィット、N,N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリルホスホルアミド、N,N,N',N'-テトラアルキルテトラタルアミド、N,N,N',N'-テトラアリルマロンア

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)シアヌレートから選択される、請求項1または7に記載の組成物。

**【請求項9】**

(i)  $R(A)_n$ が、式： $C_3F_3(C_2F_2)_nCOO^{(-)}$ （式中、nは1、2、または6である）から選択され、 $QR'k$ がテトラブチルホスホニウムおよびトリブチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウムから選択され、

(ii)  $R(A)_n$ が、式： $OOC(C_2F_2)_pCOO^{(-)}$ （式中、pは2または4である）から選択され、 $QR'k$ がテトラブチルホスホニウムおよびトリブチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウムから選択され、または、

(iii)  $R(A)_n$ が、アセテートおよびベンゾエートから選択され、 $QR'k$ がテトラブチルホスホニウムおよびトリブチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウムから選択される、請求項1に記載の組成物。

**【請求項10】**

請求項1～9のいずれかに記載のフルオロポリマー組成物を含む、成型物品。

**【請求項11】**

a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を有するフルオロポリマーと、

別個に、または混合物として添加される、式： $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{QR'k^{(+)}\}_n$ （式中、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルもしくはアルケニル、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキルもしくはシクロアルケニル、またはC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリールもしくはアルキルアリールであり、Aは、酸アニオンまたは酸誘導体アニオン基であり、それらはヘテロ環であってもよく、nは、Aで表される基の数であり、Qは、リン、硫黄、窒素、ヒ素、またはアンチモンであり、各R'は、独立して、水素または置換もしくは非置換C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、アリール、アラルキル、もしくはアルケニル基であるが、ただし、Qが窒素であり、組成物中の唯一のフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのターポリマー、パーフルオロビニルエーテル、およびニトリル基を含むパーフルオロビニルエーテル硬化部位モノマーから本質的になる場合、すべてのR'が水素であるわけではなく、kはQの原子価より1大きい数である）を有する化合物またはその前駆体を含む触媒組成物と、を含む混合物を、任意に、一般式： $R^2-OH$ （式中、R<sup>2</sup>は、C<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>のアルキル基である）で表されるアルコールの存在下で形成する工程と、

b) 前記混合物を成型する工程と、

c) 前記成型混合物を硬化する工程と、任意に、

d) 前記硬化混合物を加熱老化する工程と、を含み、任意に、

前記触媒が、

(i) 化合物、

(ii) 触媒前駆体の混合物、および

(iii) 前記触媒の個別の成分を別個にフルオロポリマー組成物に添加する、から選択されるいずれかの形態で添加され、任意に、

前記硬化工程が、プレス硬化、および、任意に後硬化をさらに含む、フルオロポリマー組成物を製造する方法。

**【請求項12】**

請求項11に記載の方法によって調製される硬化物品。

**【請求項13】**

a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を含むフルオロポリマーを提供する工程と、

b) 別個に、または混合物として添加される、一般式： $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{QR'k^{(+)}\}_n$ （式中、RはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルもしくはアルケニル、C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキルもしくはシクロアルケニル、またはC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>アリールもしくはアルキルアリールであり、Aは、酸アニオンまたは酸誘導体アニオンであり、nは、Aで表される基の数であり、Qは、リ

ン、硫黄、窒素、ヒ素、またはアンチモンであり、各 R' は、独立して、水素または置換もしくは非置換 C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>アルキル、アリール、アラルキル、もしくはアルケニル基であるが、ただし、Q が窒素であり、組成物中の唯一のフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのターポリマー、パーフルオロビニルエーテル、およびニトリル基を含むパーフルオロビニルエーテル硬化部位モノマーから本質的になる場合、すべての R' が水素であるわけではなく、k は Q の原子価より 1 大きい数である) を有する化合物またはその前駆体を含む触媒組成物を前記フルオロポリマーに組み込む工程と、を含み、任意に、

c ) 一般式 : R<sup>2</sup> - OH (式中、R<sup>2</sup> は、C<sub>1</sub> ~ C<sub>20</sub>のアルキル基であり、R<sup>2</sup> はフッ素化されていてもよい) で表されるアルコールを組み込む工程、

d ) 前記組成物を成型する工程、

e ) 前記成型組成物を硬化する工程であって、任意に、前記硬化する工程が、プレス硬化、後硬化またはそれらの組合せを含む工程、および、

f ) 前記硬化組成物を加熱老化する工程、

の少なくともいずれか 1 つを含む、硬化性フルオロポリマー組成物における誘導時間を増加させる方法。

#### 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0005】

一態様において、本発明は、

(a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導された共重合化単位を有するフルオロポリマーと、

(b) 別個に、または混合物として添加される、一般式 :

{R(A)<sub>n</sub>}<sup>(-n)</sup> {QR'<sub>k</sub><sup>(+)</sup>}<sub>n</sub> (1)

を有する化合物、またはそれらの前駆体を含む触媒組成物と、任意に、

(c) 一般式 : R<sup>2</sup> - OH (式中、R<sup>2</sup> は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基であり、R<sup>2</sup> はフッ素化され得る) のアルコールと、

を含む組成物に関する。

#### 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0006】

別の態様において、本発明は、

(a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を有する少なくとも 1 種のフルオロポリマーと、

(b) 窒素含有硬化部位モノマーを有していてもよい、1 種以上の他のフルオロポリマーと、

(c) 別個に、または混合物として添加される、一般式 :

{R(A)<sub>n</sub>}<sup>(-n)</sup> {QR'<sub>k</sub><sup>(+)</sup>}<sub>n</sub> (1)

を有する化合物、またはある場合においてそれらの前駆体を含む触媒組成物と、

(d) 1 種以上の他のフルオロポリマーを硬化させるための硬化剤と、任意に、

(e) 一般式 : R<sup>2</sup> - OH (式中、R<sup>2</sup> は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基であり、R<sup>2</sup> はフッ素化されていてもよい) のアルコールと、

を含む組成物に関する。

#### 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 8

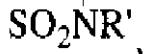
【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 0 8】

Aは、酸アニオンまたは酸誘導性アニオン、例えば、Aは、COO、SO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH、PO<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OPO<sub>3</sub>、(CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O、OSO<sub>3</sub>、O(これらの場合、Rはアリールまたはアルキルアリールである)、

【化1】



【化2】



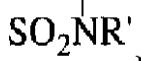
および

【化3】



好ましくはCOO、O、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O、SO<sub>3</sub>、OSO<sub>3</sub>、または

【化4】



最も好ましくは、COO、O、SO<sub>3</sub>、およびOSO<sub>3</sub>であり；

R'は、上記のRで定義されたとおりであり、R'に対する特定の選択は、Aに結合するRと同一または異なるあっていてもよく、1個以上のAの基は、Rに結合されていてもよく；

Qは、リン(P)、硫黄(S)、窒素(N)、ヒ素(As)、またはアンチモン(Sb)であり、

kは、Qの原子価より1大きい数である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 1】

他の態様において、本発明は、上記の組成物を提供し、その混合物を混合し、成形し、硬化(すなわち、プレス加硫および、任意に後硬化)し、任意に、加熱劣化することを含む、フルオロポリマー組成物の製造方法を提供する。また、本発明は、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を含むフルオロポリマーを提供する工程と、別個に、または混合物として添加される、一般式： $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{Q R'^k\}^n$ (式中、R、A、Q、R'およびkは上記の式(1)に関して定義したとおりである)を有する化合物またはそれらの前駆体を含む触媒組成物を前記フルオロポリマーに組み込む工程とを含む、硬化性フルオロポリマー中の耐スコーキ性(スコーキ安全性とも称する)を改良する方法を提供する。また、本発明は、例えば、ホース、ガスケット、およびOリングをはじめとする、硬化性組成物または硬化組成物を含有する物品を提供する。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

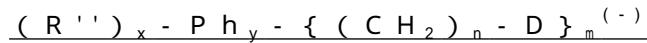
【補正対象項目名】 0 0 4 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

さらに詳しくは、本発明の触媒中のR Aアニオンは、カルボン酸塩、アルコキシド、硫酸塩、スルホン酸塩、またはフェノラートであってよい。本明細書では、「置換（された）」とは、所望の産物の妨げにならない、慣用されている置換基により置換されることを意味し、「Ph」とはフェニルを意味する。好適なアニオンには、式：



[式中、各R''は、同一または異なる1～10個の炭素原子のアルケニルまたはアルキルであり、それらは置換または非置換であってもよく、xは0～5であり、yは0または1であり、nは0～10であり、mは1～5であり、DはCOO、OSO<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、およびO(yが1である場合)であるが、ただし、xとmの和が6以下であり、かつxとyがともに0ではない]で表される非過フッ素化アニオンが挙げられる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

本発明の触媒組成物は、任意の好適な方法により調製することができる。例えば、本発明で触媒組成物として用いられる2成分の活性複合体、 $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{QR'_k\}^n$ は、酸または塩、例えば、RA X [式中、Xは、水素またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属(このうち、H、K、Na、およびNH<sub>4</sub>が好ましい)から選択される]、あるいは、QR'<sub>k</sub>Z [式中、Zは、アニオン(有機であっても、無機であってもよく、好ましくはCl、Br、OH、OR<sup>3</sup>、またはSO<sub>4</sub>である)]として別個に混合することができる。2成分は、本発明のエラストマーガムに別個に添加することができ、または混合物として添加することもできる。本方法において、活性複合体は、加工中、加熱中および硬化中、in situで形成される。抽出物の汚染および混入を避けるため、それは、クリーンな用途(例えば、半導体)に特に重要であるが、複合体は、フルオロエラストマー組成物に入る前に調製すべきであり、得られた塩のXZは、濾過するか、または活性複合体をエラストマーガムに入る前に洗浄すべきである。また、当技術分野で公知の他の好適な方法も、触媒組成物を調製するために使用することができる。例えば、触媒組成物の2成分を好適な溶媒(例えば、アルコール)に溶解した後、沈澱させ、得られた塩XZを濾過する。塩形成は、オニウム成分(オニウム水酸化物またはオニウムアルコキシドとして)と触媒組成物の酸成分とを反応させることによって、例えば、Bu<sub>4</sub>NOHとRCOOHとを反応させることによって、回避することができる。活性複合体は、溶媒に溶解して、または乾燥化合物として、エラストマーガムに加えることができる。過剰のQR'<sub>k</sub>材料(例えば、テトラアルキルホスホニウムクロリド)または遊離酸(例えば、RAH)は、ポリマーの特性に不利益な影響を与えることはない。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

選択した硬化剤化合物( $\{R(A)_n\}^{(-n)}\{QR'_k\}^n$ )の有効量を、フルオロポリマーを架橋結合するのに用いる。硬化剤の量が少なすぎると、フルオロポリマーは十分に架橋結合できないため、所望の物理的性質に達せず、かつ/または所望の速度よりも架橋結合に時間がかかる。硬化剤の量が多すぎると、フルオロポリマーが材料に架橋結合しても、所望の規格になつていい可能性があり、かつ/または所望の工程条件において架橋結

合するには速すぎる可能性がある。特定の組成物の選択は、所望の硬化剤の量に影響する可能性がある。例えば、選択する充填剤の種類および／または量は、充填剤非含有の類似の組成物と比較した場合、硬化を抑制または加速する可能性があり、当業者に公知である硬化剤量の適当な調整が必要である。