

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4615804号
(P4615804)

(45) 発行日 平成23年1月19日(2011.1.19)

(24) 登録日 平成22年10月29日(2010.10.29)

(51) Int.Cl.

C08L 27/12 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

F 1

C08L 27/12
C08K 5/00

請求項の数 1 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2001-530408 (P2001-530408)
 (86) (22) 出願日 平成12年2月1日 (2000.2.1)
 (65) 公表番号 特表2003-511536 (P2003-511536A)
 (43) 公表日 平成15年3月25日 (2003.3.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2000/002454
 (87) 國際公開番号 WO2001/027195
 (87) 國際公開日 平成13年4月19日 (2001.4.19)
 審査請求日 平成19年1月24日 (2007.1.24)
 (31) 優先権主張番号 09/415,552
 (32) 優先日 平成11年10月8日 (1999.10.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 505005049
 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、ミネソタ州 55133
 -3427, セントポール, ポストオ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機オニウムおよびシュウ酸でブロックされた化合物を含むフルオロポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

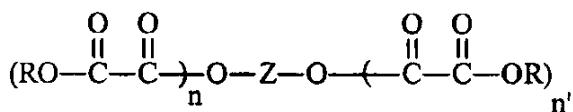
(a) フッ素含有ポリマーまたはフッ素含有ポリマーブレンド(それぞれのポリマーが1種以上のフッ素含有エチレン系不飽和モノマーから得られるインターポリマー化単位を含む)と、

(b) 有機オニウム化合物と、

(c) 架橋剤として、アルキルオキサレートまたはアリールオキサレートでブロックされた化合物との混合物を含む、硬化性フルオロポリマー組成物であって、前記オキサレートでブロックされた架橋剤が以下の式、

【化 1】

10



に従って選択され、

20

上式で、Zは、アリール基またはポリアリール基であり、

Rは、アリール基またはアルキル基であり、

nおよびn'はそれぞれ独立して0または1として選択され、但し、nおよびn'の両方が同時に0にはならず、nまたはn'のいずれかが0である場合、Z部分のその対応する部分は水素で終わるか（すなわち、その対応する末端部は-Z-OHである）、または金属カチオンもしくは非金属カチオンで終わる、硬化性フルオロポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、フルオロポリマー用硬化剤および硬化性フルオロポリマー組成物に関する。別の態様において、本発明は、硬化が遅延されたフルオロポリマー組成物に関する。

10

【0002】

フルオロカーボンエラストマーは、フッ素含有量の高い合成エラストマーポリマーである（例えば、W.M.Grootaertら、Fluorinated Elastomers, 8 KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 990-1005（第4版 1993）を参照のこと）。フルオロカーボンエラストマー（特に、フッ化ビニリデンおよび他のエチレン系不飽和ハロゲン化モノマー（例えば、ヘキサフルオロプロベン（C₃F₆））からなるコポリマー）は、シール、ガスケット、およびライニングなどの高温での使用に適したポリマーになってきている。これらのフルオロポリマーは、溶媒、潤滑剤、および酸化剤または還元剤などの攻撃的な環境への暴露に抵抗する好ましい性質を示す。さらに、これらのポリマーを、高い引張強さ、優れた引裂強さ、および低い圧縮永久ひずみを有するように配合および硬化することができる。

20

【0003】

現在用いられているフルオロポリマー用硬化剤として、ある特定の硬化促進剤（例えば、アンモニウム、ホスホニウム、またはスルホニウム化合物）と併用される芳香族ポリヒドロキシ化合物（例えば、ポリフェノール）が挙げられる。例えば、米国特許第4,882,390号（Grootaertら）；同第4,912,171号（Grootaertら）；および同第5,086,123号（Guenthnerら）が、これらの化合物について述べている。

【0004】

30

従来の硬化プロセスによれば、望ましい量の配合成分および他の従来の補助剤または成分が未硬化フルオロカーボンエラストマーストックに添加され、任意の通常のゴム混合装置（例えば、バンパリーミキサー、ロールミル、または他の従来の混合装置）を用いることにより、よく混合または配合される。混練り中に、これらの成分および補助剤はフルオロカーボンゴム全体に分散する（この間、混合物の温度は一般的に約120以下である）。この硬化プロセスは、一般的に、配合混合物を高温のモールドに注入するか（射出成形）、または配合混合物をモールド（例えば、キャビティーもしくはトランスファー モールド）内で加圧し（圧縮成形）、その後、オープン硬化（あと硬化）することを含む。

【0005】

多くの従来のフルオロポリマー組成物は、高温または高剪断条件に曝された時に「スコーチ」反応（すなわち、組成物の早期架橋または部分硬化）を起こしやすい。このスコーチ反応はフルオロポリマーの射出成形時に特に顕著であり、ここでスコーチは、配合組成物のモールドへの注入前および注入間に起こる早期硬化開始により特徴付けられる。これはフルオロポリマーの不均一な硬化の原因となり得、十分な物理的特性をもたらさない。

40

【0006】

射出成形されたフルオロポリマーの硬化開始時点は、配合フルオロポリマーを射出成形条件にかけた後に（すなわち、約70～90の温度でのインジェクションバレルへの導入時、および／または約180～200の温度で高剪断下での配合物のモールドへ注入間）、硬化している配合物がゲル化または固化し始める時間として定義することができる。物理的特性のこのような変化（例えば、付随する粘度の増加）は、配合混合物をモール

50

ドに注入する能力を妨げることにより、処理効率を大きく低下させる場合がある。スコーチ現象はまた多量の廃棄物を生じる。硬化したフルオロポリマーは再処理するのが非常に難しいので、モールドキャビティの外側で硬化した、どのフルオロポリマーも通常捨てなければならない。

【0007】

従って、改善したスコーチ安全性 (scorch safety) を有する組成物および改善した物理的特性を有する最終用途製品を提供するフルオロポリマー硬化剤が必要とされる。

【0008】

1つの態様において、本発明は、(a) フッ素含有ポリマーまたはフッ素含有ポリマープレンド（それぞれのポリマーが1もしくは複数の種類のフッ素含有エチレン系不飽和モノマーから得られるインターポリマー化単位 (interpolymerized unit) を含む）；(b) 有機オニウム化合物；および(c) オキサレートでブロックされた架橋剤の反応生成物を含む、硬化性フルオロポリマー組成物を提供する。10

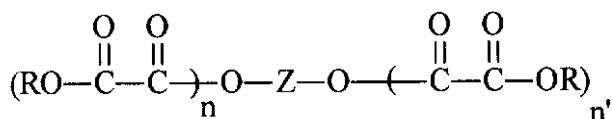
【0009】

別の態様において、本発明は、(a) 有機オニウム化合物およびオキサレートでブロックされた化合物をフルオロポリマー中に混合して、硬化性フルオロポリマー組成物を形成するステップであって、前記オニウム化合物およびオキサレートでブロックされた化合物はフルオロエラストマーを望ましい程度まで架橋するのに十分な量で存在するステップと、(b) 約180～210の温度で、前記フルオロポリマーを架橋するのに十分な時間、前記硬化性フルオロポリマー組成物を加熱するステップを含む、フルオロポリマーを硬化する方法を提供する。20

【0010】

別の態様において、本発明は、以下の式：

【化4】



30

を有するオキサレートでブロックされた化合物を含む物質からなる組成物を提供し、上式で、Zは、アリール基またはポリアリール基であり；

Rは、アリール基またはアルキル基であり；

nおよびn'はそれぞれ独立して0または1として選択され、但し、nまたはn'のいずれかが0である場合、Z部分のその対応する部分は水素で終わるか（すなわち、その対応する末端部は-Z-OHである）、または金属カチオンもしくは非金属カチオンで終わる。40

【0011】

本発明の有機オニウム化合物およびオキサレート硬化剤の組み合わせは、フルオロポリマー組成物の硬化およびそれから得られる物品の形成における処理制御を、硬化した組成物および物品の物理的性質に悪影響を及ぼすことなく向上させる。

【0012】

本発明の教示に従うオキサレートでブロックされた架橋剤の単独での使用または1もしくは複数の他の種類の架橋剤との併用は、約150未満の成形前温度での遅い硬化および約180～約210の成形温度での急速な硬化を生じさせることにより、硬化性フルオロポリマーの改善したスコーチ安全性をもたらす。（混合物の温度が一般的に150を

50

超えない) モールド外側で、この硬化機構をかなり遅らせることができれば、ひどいスコーチ反応が起こる可能性が激減し、結果として、付随する処理の難しさが小さくなる。例えば、このようなことができれば、スコーチなしでコールドランナー射出成形プロセスにおいて配合物を加熱することが可能になり、それにより、サイクル時間が短くなりながらも、生成される廃棄物の量が少なくなる。

【0013】

本発明に従って配合することができるポリマーの中には、一般的に、インターポリマー化単位が以下のフルオロモノマー：フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレン、2-クロロペンタフルオロプロペン、フッ化ビニルエーテル、フッ化アリルエーテル、テトラフルオロエチレン、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、ジクロロジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、およびその混合物の1つ以上から得られるフルオロポリマーがある。前記のフルオロモノマーはまた、他の架橋点モノマー(cure-site monomer)(例えば、臭素含有モノマーもしくは過フッ化モノマー(例えば、パーフルオロベンジルビニルエーテル))、または非フッ化-オレフィンコモノマー(例えば、エチレンもしくはプロピレン)などの他の化合物と共に重合することができる。好ましいフルオロポリマーは、フッ化ビニリデンと、それぞれの二重結合炭素原子上に少なくとも1つのフッ素原子置換基を含む少なくとも1種類の末端エチレン系不飽和フルオロモノマーからなるコポリマーであり、前記フルオロモノマーのそれぞれの炭素原子はフッ素でのみ置換され、場合により、塩素、水素、低級フルオロアルキル基、または低級フルオロアルコキシ基で置換されている。

10

20

【0014】

前述の種類に従うフルオロポリマーコポリマーは、例えば、Dyneon LLC, Saint Paul, MNから登録商標「Fluorel」でコポリマーゴムストックとして市販されている。これらの製品群の適切な製品として、THV™200ならびにFluorel™FC-2230、FC-2145、FC-2178およびFC-2211が挙げられる。他の市販されている製品として、登録商標「Viton」で販売されているフルオロポリマーが挙げられる。

【0015】

フッ素含有ポリマーと混合される有機オニウム化合物は硬化促進剤として機能することができる。当該技術分野で周知のように、有機オニウムは、ルイス塩基(例えば、ホスフィン、アミン、エーテル、およびスルフィド)の共役酸であり、ルイス塩基と適切なアルキル化剤(例えば、ハロゲン化アルキルまたはハロゲン化アシリル)を反応させ、ルイス塩基の電子供与原子の原子価を増やし、有機オニウム化合物に正電荷をもたらすことにより形成することができる。本発明に有用な有機オニウム化合物の多くは、少なくとも1つのヘテロ原子(すなわち、有機部分または無機部分に結合している非炭素原子(例えば、N、P、S、O))を含む。本発明に特に有用な第四級有機オニウム化合物の1つのクラスは、相対的に正に荷電したイオンおよび相対的に負に荷電したイオンを広く含み、ここで、リン、ヒ素、アンチモン、または窒素が通常、陽イオンの中心原子を構成し、陰イオン是有機アニオンでも無機アニオンでもよい(例えば、ハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、水酸化物、アルコキシド、フェノキシド、ビスフェノキシドなど)。

30

40

【0016】

本発明に有用な有機オニウム化合物の多くは記載されており、当該技術分野で周知である。例えば、米国特許第4,233,421号(Worm);同第4,912,171号(Grootaertら);同第5,086,123号(Guentherら);および同第5,262,490号(Kolbら)を参照のこと。代表例として、以下の個々に列挙される化合物およびその混合物が挙げられる:

塩化トリフェニルベンジルホスホニウム

塩化トリブチルアリルホスホニウム

塩化トリブチルベンジルアンモニウム

50

臭化テトラブチルアンモニウム

塩化トリアリールスルホニウム

塩化 8 - ベンジル - 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 , 4 , 0] - 7 - ウンデセニウム (u n d e c e n i u m)

塩化ベンジルトリス (ジメチルアミノ) ホスホニウム

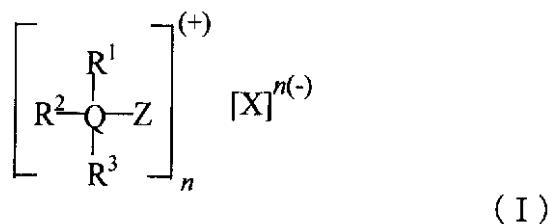
塩化ベンジル (ジエチルアミノ) ジフェニルホスホニウム。

【 0 0 1 7 】

本発明の実施に有用な有機オニウムの別のクラスとして、以下の式 I :

【 化 5 】

10



20

で表すことができる酸性官能基を有するオニウムが挙げられ、上式で、

Q は、窒素、リン、ヒ素、またはアンチモンであり；

Z は、式 - C O O A の基で終わる（上式で、A は水素原子もしくは金属カチオンである）、4 個～約 20 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、環式もしくは非環式のアルキル基でもよく、あるいは Z は、式 C Y₂ - C O O R' の基であり（上式で、Y は、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または 1 個～約 6 個の炭素原子を有し、場合により、1 もしくは複数のカテナリー・ヘテロ原子（catenary heteroatom）を含み得る、置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基であり、R' は、水素原子、金属カチオン、アルキル基であるか、または非環式無水物（例えば、R がアルキル基である式 - C O R 基）であるか、またはそれ自体で有機オニウムを含む基（すなわち、ビス有機オニウムを生じる基）であり；好ましくは、R' は水素である）；Z はまた、式 - C O O A の基で終わる（上式で、A は水素原子もしくは金属カチオンである）、4 個～約 20 個の炭素原子を有する、置換もしくは非置換の、環式もしくは非環式のアルキル基でもよく；

R¹、R²、および R³ はそれぞれ独立して、アルキル、アリール、アルケニル、またはその任意の組み合わせであり；R¹、R²、および R³ はそれぞれ、塩素、フッ素、臭素、シアノ、- O R'、または - C O O R' で置換されてもよく、上式で、R' は C₁-C₂₀ アルキル、アリール、アラルキル、もしくはアルケニルであり、R¹、R²、および R³ 基の任意の対が互いにおよび Q と共に結合して複素環式環を形成してもよく；R¹、R²、および R³ 基の 1 つまたは複数はまた前記で定義された式 Z の基でもよく；

X は、有機または無機のアニオン（例えば、ハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、水酸化物、アルコキシド、フェノキシド、またはビスフェノキシド）であり；

n は、アニオン X の原子価に等しい数である。

【 0 0 1 8 】

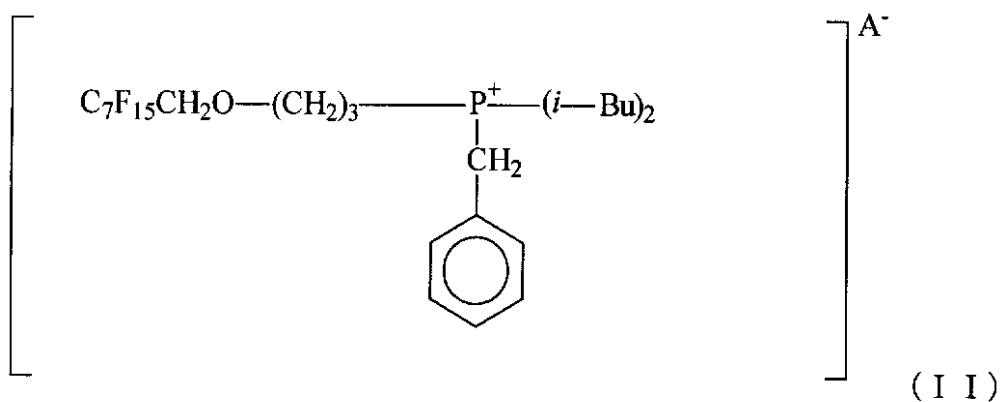
有用な有機オニウム化合物の別のクラスとして、1 以上のペンドント（pendent）フッ化アルキル基を有する有機オニウム化合物が挙げられる。一般的に、最も有用なこのようなフッ化オニウム化合物が米国特許第 5,591,804 号（Coggio）に開示されている。この有用なクラスのオニウム化合物の代表例は以下である：

【 化 6 】

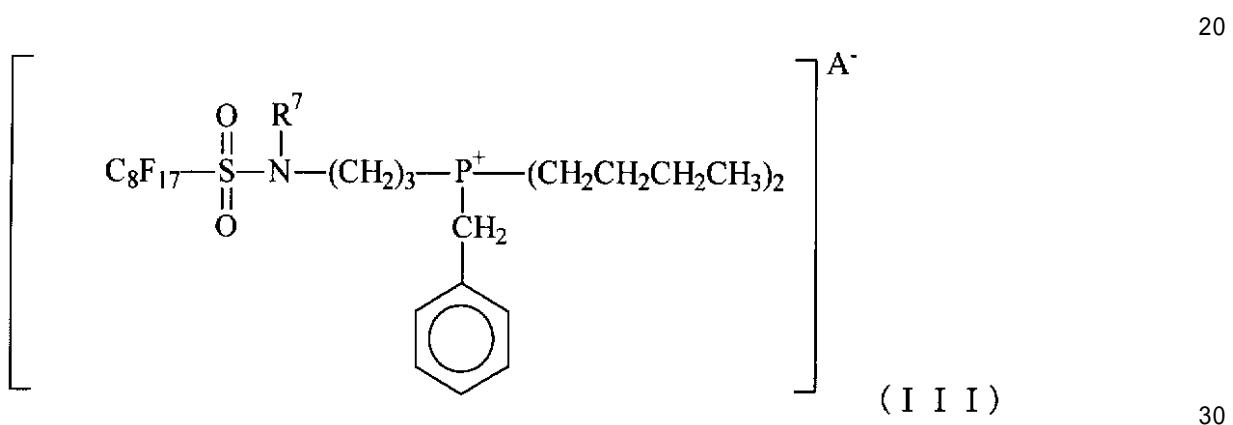
30

40

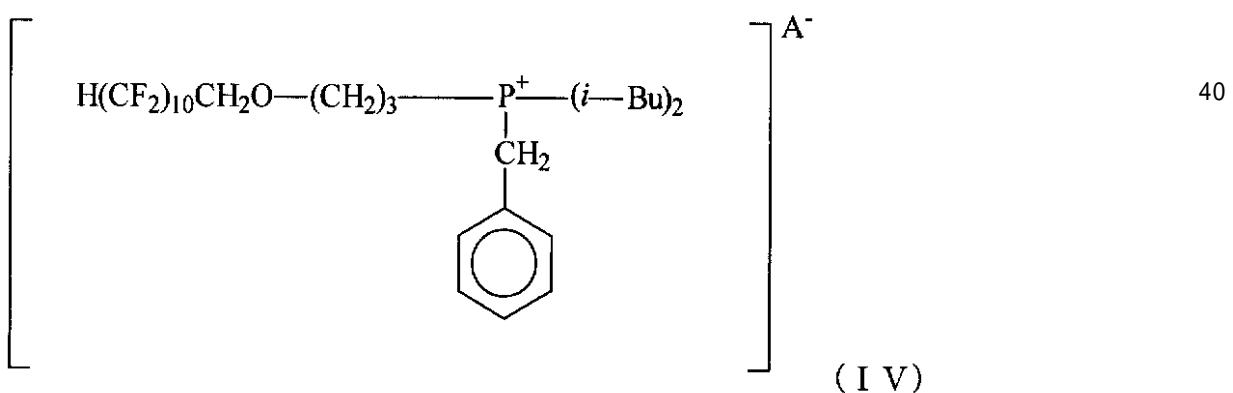
50



【化7】



【化8】

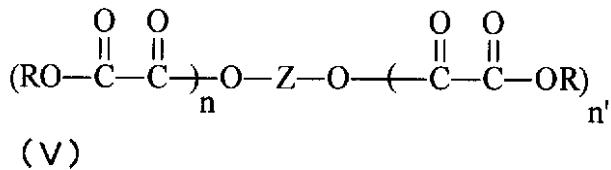


50

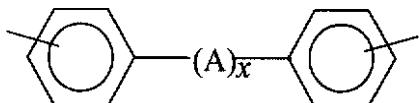
【0019】

本発明に従う架橋剤として用いられる有用なオキサレートでブロックされた化合物は、式：
：

【化9】



を有し、上式で、Zは、アリール基またはポリアリール基であり、好ましくは、式：
【化10】



20

のポリフェニル基であり、上式で、

Aは、1～13個の炭素原子の二官能性の脂肪族、脂環式、もしくは芳香族基であるか、またはチオ、オキシ、カルボニル、スルホニル、もしくはスルホニル基であり、Aは、少なくとも1つの塩素原子またはフッ素原子で置換されていてよく、xは0または1であり；

Rはアリール基またはアルキル基であり；

nおよびn'はそれぞれ独立して0または1として選択され、但し、nまたはn'のいずれかが0である場合、Z部分のその対応する部分は水素で終わるか（すなわち、その対応する末端部は-Z-OHである）、または金属カチオンもしくは非金属カチオンで終わる。

【0020】

好ましくは、Aは、二官能性脂肪族基または二官能性過フッ化脂肪族基である。

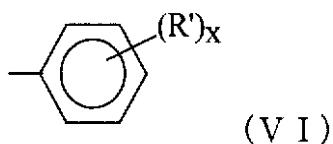
【0021】

示されたそれぞれの-Rが独立して、置換または非置換アリール基（例えば、以下の式V-Iに従うアリール置換基）として選択される、オキサレートでブロックされた化合物が前記の調合物に有用である。

【化11】

30

40



上式で、 x は1～4の数であり、 R' は、水素、ハロゲン原子であるか、またはアシル、アリール、ポリアリール（芳香族環と縮合しているか、芳香族環から切り離されている）、もしくはアルキル置換基（もしくはその任意の組み合わせ）であり、これらのうち最後の3つはフッ化されてもよいが、好ましくはフッ化されておらず、直鎖でも分枝鎖でも環式でもよい。 $-R'$ 基は、場合により、1以上のカテナリーへテロ原子（すなわち、窒素または酸素などの非炭素原子）を含んでもよい。前記の式から、構成要素 $-R'$ 基は、式Vに示すオキサレート基に環を結合させる結合に対して、環における任意の位置に結合できることが理解されるだろう。

【0022】

有用なアルキル基（前記の式における R ）として、2～20個の炭素原子を有するアルキル基が挙げられる。アルキル基は、環式でも非環式でもよく、線状でも分枝鎖でもよく、フッ化されてもフッ化されなくてもよく、アリールまたは1もしくは複数の官能基で置換されなくても置換されてもよく、1もしくは複数のカテナリーへテロ原子を含んでもよい。好ましいアルキル基および置換アルキル基として、エチル、プロピル、およびイソプロピルが挙げられる。

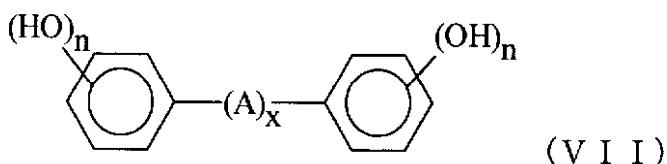
【0023】

オキサレートでブロックされた化合物はオリゴマー化オキサレートでもよいことが理解されるだろう。このように形成されたオリゴマーオキサレートはまた本発明の実施において有用であり、本発明の範囲内であるとみなされる。前記のオキサレートでブロックされた架橋剤がオキサレート置換基を1つしか有さなくともよく、1を超えるオキサレート置換基が存在する場合、置換基の構造は同じでもよく、存在する他の置換基と異なってもよいことがさらに理解されるだろう。本発明の組成物は、1以上の種類のオキサレートでブロックされた化合物を含んでもよく、1以上の種類のオキサレートでブロックされた化合物および1以上の種類の他の架橋剤の混合物を含んでもよいことも理解されるだろう。

【0024】

本発明のオキサレートでブロックされた架橋剤と併用することができる従来のフルオロカーボンエラストマーゴム用架橋剤の1つの種類は、ポリヒドロキシ化合物である。ポリヒドロキシ化合物は、その遊離形態もしくは非塩形態で用いてもよく、選択された有機オニウム促進剤のアニオン部分として用いてもよい。この架橋剤は、フルオロポリマー用の架橋剤または補助硬化剤（co-curateive）として機能することが当該技術分野で知られている任意のポリヒドロキシ化合物（例えば、米国特許第3,876,654号（Pattison）および同第4,233,421号（Worm）に開示されるポリヒドロキシ化合物）であり得る。代表的な芳香族ポリヒドロキシ化合物として、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、およびテトラヒドロキシベンゼン、ナフタレン類およびアントラセン類、ならびに以下の式：

【化12】



10

のビスフェノール類のいずれか1つが挙げられる。上式で、Aは、1～13個の炭素原子の二官能性の脂肪族、脂環式、もしくは芳香族基であるか、またはチオ、オキシ、カルボニル、スルホニル、もしくはスルホニル基であり、Aは、場合により、少なくとも1つの塩素原子またはフッ素原子で置換されてよく、xは0または1であり、nは1または2であり、ポリヒドロキシ化合物の任意の芳香族環は、場合により、少なくとも1つの塩素原子、フッ素原子、臭素原子で置換されるか、またはカルボキシもしくはアシリル基（例えば、RがHもしくはC₁-C₈アルキル、アリール、もしくはシクロアルキル基である-COR）もしくはアルキル基（例えば、1～8個の炭素原子を有する）で置換される。前記のビスフェノール式から、-OH基はどちらの環でも（1番以外の）任意の位置に結合できることが理解されるだろう。これらの化合物の2つ以上のブレンドも用いられる。

20

【0025】

前記式の最も有用な、かつ一般的に用いられる芳香族ポリフェノールの1つは、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデニルビスフェノール（ビスフェノールAFとしてより一般に知られる）である。実際には、化合物4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン（ビスフェノールSとしても知られる）および4,4'-イソプロピリデニルビスフェノール（ビスフェノールAとしても知られる）も広く用いられる。

【0026】

本発明の組成物に用いることができる架橋剤の他のクラスは、米国特許第5,728,773号に記載されるカーボネートでブロックされた化合物、および米国特許第5,756,588号に記載されるモノヒドロキシ官能基を有するフェノール化合物である。

30

【0027】

フッ化脂肪族スルホンアミドもまた本発明の組成物に添加することができる。フッ化脂肪族スルホンアミドとして式R_fSO₂NHR'のフッ化脂肪族スルホンアミドが挙げられ、上式で、R'は、例えば、1～20個の炭素原子（好ましくは、1～12個の炭素原子）を有するアルキル基であり、R_fは、パーフルオロアルキル（例えば、nが1～20であるC_nF_{2n+1}）またはパーフルオロシクロアルキル（例えば、nが3～20であるC_nF_{2n-1}）などのフッ化脂肪族基であり、このような化合物は、例えば、米国特許第5,086,123号（Guentherら）に記載されている。フッ化脂肪族スルホンアミドは、好ましくは、パーフルオロアルキルスルホンアミドであり、別個の化合物として、または有機オニウム化合物のアニオンとして添加してもよい。

40

【0028】

成形特性および他の性質を改良するために、充填剤とフルオロポリマーゴムを混合することができる。充填剤が用いられる場合、硬化配合表に、ゴム100重量部につき約100部までの、好ましくは、ゴム100重量部につき約15～50部の量の充填剤を加えることができる。使用することができる充填剤の例は、サーマルもしくはファーネスグレードの補強用カーボンブラック、またはクレーおよび重晶石などの比較的低い補強特性の非黒色顔料である。

【0029】

超微粒子状の固体の形で、またはアルコールもしくはケトン溶媒に溶解した溶液として、複数の種類の硬化促進剤および1以上の種類の架橋剤をポリマーゴムストックに加えるこ

50

とにより、これらの材料を未硬化ポリマーゴムに添加することができる。このように混合されたら、ゴムストックは、一般的に、室温で長期間貯蔵することができる。

【0030】

硬化前に、酸受容体がゴムストックに加えられる（この後、ストックの貯蔵寿命はさらに制限される）。酸受容体は無機酸受容体でもよく、無機酸受容体および有機酸受容体のブレンドでもよい。無機受容体の例として、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（d i b a s i c l e a d p h o s p h i t e）、酸化亜鉛、炭酸バリウム、水酸化ストロンチウム、炭酸カルシウムなどが挙げられる。有機受容体として、エポキシド、ステアリン酸ナトリウム、およびシュウ酸マグネシウムが挙げられる。好ましい酸受容体は酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウムである。酸受容体は単一で用いても、組み合わせて用いてもよく、好ましくは、ポリマーゴムストック100重量部につき約2～25部の量で用いられる。硬化系の成分は全て、本発明の範囲から逸脱することなく、ポリマーゴムストックに加えられる前に混合することができる。10

【0031】

組成物には、相対量の1以上の種類の架橋剤（すなわち、シュウ酸アリール、シュウ酸アルキル、またはシュウ酸アリルと、もしあれば従来の架橋剤の選択された総量）およびオニウム塩が、酸受容体と混合すると組成物の望ましい硬化および／または離型をもたらすような量で存在する。硬化系の成分の代表的な割合は、以下の通りである。

酸受容体：0.5～40phr20

オニウム塩：0.2～5mmhr

架橋剤：0.3～12mmhr

【0032】

全ての量が、ポリマーゴムストック100部当たりの部（「phr」と略す）またはポリマーゴムストック100部当たりのミリモル（「mmhr」と略す）で示される。これらの割合は一般的な範囲であることが理解されるだろう。それぞれの特定の硬化時間および硬化温度に対して特定の量が当業者に明らかであろう。

【0033】

本発明によれば、望ましい量の配合成分および他の従来の補助剤または成分が未硬化フルオロカーボンゴムストックに添加され、密閉式混合機（例えば、バンバリーミキサー）、ロールミル、または他の任意の従来の混合装置などの任意の通常のゴム混合装置を用いることにより、よく混合または配合される。最良の結果のために、ロール機での混合物の温度は、一般的に、約120を超えてはいけない。混練り中、効果的な硬化のために、成分および補助剤をゴム全体に均一に分散させることが好ましい。30

【0034】

次いで、混合物は、例えば、（例えば、ホースもしくはホース内層の形状に）押し出すことにより、または（例えば、Oリングシールの形状に）成形することにより加工および成形加工される。次いで、成形加工された物品を加熱して、ゴム組成物を硬化し、硬化したエラストマー物品を形成することができる。

【0035】

配合混合物の加圧（すなわち、プレス硬化）は、通常、約95～約230、好ましくは、約150～約205の温度で、1分～15時間、一般的に、5分～30分間、行われる。通常、約700kPa～約20,600kPaの圧力がモールド中の配合混合物に加えられる。最初に、モールドは離型剤でコーティングされ、予めベーキングされてもよい。次いで、通常、成形された硬化物は、通常、約150～約275の温度で、一般的に、約232で、約2時間～50時間または物品横断面の厚さに応じてそれ以上の期間、二次硬化（例えば、オープン硬化）される。横断面が厚い場合、二次硬化間の温度は、通常、範囲の下限から望ましい最大温度まで徐々に上げられる。使用される最大温度は、好ましくは、260であり、約4時間以上この値に保たれる。本発明の組成物を用いて、シール、Oリング、ガスケットなどを形成することができる。4050

【0036】

実施例

以下の実施例で用いた試薬は全て、特別の定めのない限り、Aldrich Chemical Company Inc, Milwaukee, WI から入手することができる。

【0037】

試験方法

以下の実施例において、以下の試験方法を用いて、示した結果を得た。

【0038】

硬化レオロジー試験を、Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000 を用いて、ASTM D 5289 - 93a に従って、150、177、および 200 で、予熱なし、示した時間 (60、12、または 6 分)、0.5° のアークで、未硬化の配合混合物に対して行った。最小トルク (M_L) および最大トルク (M_H) (すなわち、プラトー (plateau)) が得られなくなった、または最大トルクが得られた特定の期間に到達した最も高いトルク) を報告した。T_S 2 (トルクが M_L を超えて 2 単位増加する時間)、T₅₀ [トルクが $M_L + 0.5 (M_H - M_L)$ に達する時間]、および T₉₀ [トルクが $M_L + 0.9 (M_H - M_L)$ に達する時間] もまた報告した。

【0039】

ASTM Die D を用いてプレス硬化シートまたは二次硬化シートから切った試料に対して、ASTM D 412 - 92 を用いて、破断時の引張強さ (Tensile Strength at Break)、破断伸び、および 100 パーセント伸び時のモジュラス (Modulus at 100 percent Elongation) を決定した。単位をメガパスカル (MPa) で報告した。

【0040】

ASTM 395 - 89 方法により、0.139 インチ (3.5 mm) を用いて圧縮永久ひずみを決定した。二次硬化の後、O リングを、200 で 70 時間圧縮した。結果をパーセントとして報告した。

【0041】

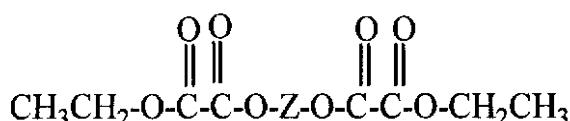
以下の実施例において、以下のオキサレートでブロックされたビスフェノールを架橋剤として用いた。

【0042】

実施例 1 - オキサレート A の合成

ビスフェノール - AF ビス (シウ酸エチル)

【化 13】



上式で、Z = ビスフェノール AF 基である。

ガラス丸底フラスコを、スターラーバー、還流冷却器、および温度計と共に組み立てた。フラスコに、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデン-ジフェノール (ビスフェノール AF) 17 グラム、塩化メチレン 100 mL、およびトリエチルアミン 14 mL を充填した。ビスフェノール - AF が溶解するまで、反応溶液を室温で攪拌した。攪拌しながら、反応混合物に塩化エチルオキサリル 15 グラムをゆっくりと添加した。塩化水素アンモ

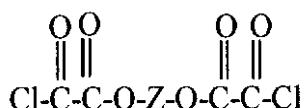
ニア塩と考えられる、かなりの白色沈殿物が溶液中に現われた。溶液を2~3時間攪拌した。白色固体を濾過し、次いで、少量の塩化メチレンで洗浄した。濾液(f i l t e r a t e)および洗い流された塩化メチレンを混合し、冷水(4×150mL)および0.3N HCl(150mL)で洗浄し、洗い流された濾液をMgSO₄で一晩乾燥させた。MgSO₄塩を濾過し、約30mLの塩化メチレンで洗浄した。溶媒をロータリーエバボレーターで除去し、結果として生じた白色固体を減圧下でさらに乾燥させて、24.9グラム(92パーセント収率)の期待生成物を得た。¹H NMR(400MHz, CDCl₃)，7.45(d, J=36Hz, 4H), 7.26(d, J=36Hz, 4H), 4.43(q, J=18Hz, 4H), 1.42(t, J=18Hz, 6H), ¹⁹F NMR(376Hz, CDCl₃)，-64.4(s, 6F)。

10

【0043】

ビスフェノールAFビスオキサリルクロリド付加物(ビスフェノールAFビスオキサリルクロリド)の合成

【化14】



20

上式で、Z = ビスフェノールAF基である。

分留塔およびNaOHバブラーに取り付けられた蒸留器先端部を備えるフラスコに、ビスフェノールAF(50グラム, 148.8mmole)およびジクロロエタン(625グラム)を充填した。窒素を反応容器に通して泡立たせた。これに、オキサリルクロリド(145グラム, 1.141mmole)を添加した。混合物を還流するように加熱し(約90)、全ての成分を溶解した。N₂分散しながら、この温度で反応を6時間行って、HClを除去した。反応が完了したら、N₂分散を止め、溶媒および残留オキサリルクロリドを蒸留除去した。これによりオレンジ色の液体が得られ、この液体を減圧下でさらに除去した(この時、材料は結晶化された)。76.9(100パーセント収率)の生成物を単離した。¹H NMR(500MHz, CDCl₃)，7.50(d, J=34Hz, 4H), 7.32ppm(d, J=36Hz, 4H); ¹⁹F(470MHz, CDCl₃), -64.324ppm(S, 6F)。

30

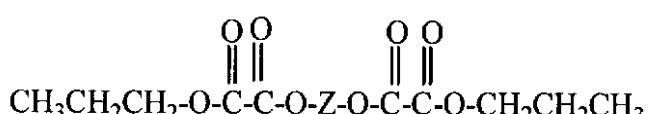
【0044】

実施例2 - オキサレートBの合成

ビスフェノール-AFビス(シウ酸プロピル)

【化15】

40



上式で、Z = ビスフェノールAF基である。

ガラス丸底フラスコを、スターラーバー、還流冷却器、および温度計と共に組み立てた。

50

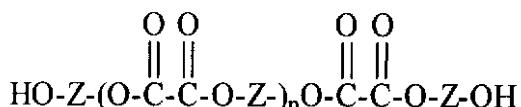
フラスコに、ビスフェノールAFビスオキサリルクロリド(10.0グラム, 19.3mmol)、塩化メチレン80mLを入れ、この溶液をドライアイス/イソプロパノール/水浴を用いて-35℃に冷却した。この溶液に、CH₂Cl₂ 25mLに溶解した無水n-プロパノール(2.4グラム, 40mmol)をゆっくりと添加した。添加が完了した後、-35℃で1時間、室温で2時間さらに反応を行った。次いで、反応溶液を濃縮して、減圧下での蒸留により粘性のある液体を得、この液体を固化して、10.9グラムの期待生成物を100パーセント収率で得た。¹H NMR(500MHz, CDCl₃)，7.40(d, J=36Hz, 4H), 7.19(d, J=36Hz), 4.23(t, J=18Hz, 4H), 1.67(6スプリット(splitt), J=18Hz, 6H), 0.8ppm(t, J=18Hz, 6H), ¹⁹F NMR(470MHz, CDCl₃)，-64.35ppm(s, 6F)。

【0045】

実施例3 - オキサレートCの合成

ビスフェノールAFオキサレートオリゴマーの合成

【化16】



20

上式で、Z = ビスフェノールAF基である。

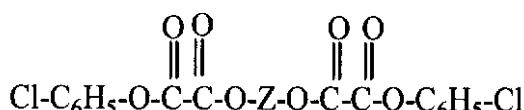
前記の反応フラスコに、ビスフェノールAF(70グラム, 208mmole)およびジクロロエタン(509グラム)を充填した。この溶液に、50グラムのジクロロエタンに溶解したオキサリルクロリド(32.79グラム, 258.33mmole)を添加した。N₂分散しながら、反応を約80℃で約7時間行った。次いで、さらにオキサリルクロリド(1.35グラム, 10.82mmole)を添加し、さらに2.5時間反応させた。反応をさらに行い、最終的に白色固体が溶液から沈殿した。溶媒をロータリーエバボレーターで除去し、ヘプタンで洗浄し、再乾燥させた。生成物は固い白色固体であった。¹H NMR(400MHz, d-アセトン)，7.50-7.30(m, 50H), 7.10(m, 1.5H), 6.80(m, 1.5H), 6.16ppm(s, 1H), ¹⁹F NMR(376MHz, d-アセトン)，-63.44(s, 5.2F), -63.66ppm(s, 0.8F)。

【0046】

実施例4 - オキサレートDの合成

ビスフェノール-AFビス(シウ酸4-クロロフェニル)

【化17】



40

上式で、Z = ビスフェノールAF基である。

50

前記の方法によって、-20度で、塩化メチレン80mLに溶解したビスフェノールAFビスオキサリルクロリド(10.0グラム, 19.3mmol)と、塩化メチレン20mLに溶解した4-クロロフェノール(5.0グラム, 38mmol)と反応させた。添加後、反応溶液を一晩還流し続けるように加熱した。次いで、反応混合物を濃縮して、13.3グラムの所望の生成物(100パーセント収率)を得た。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) , 7.42(d, J = 36Hz, 4H), 7.26(d, J = 36Hz, 4H), 7.22(d, J = 36Hz, 4H), 7.16 ppm(d, J = 36Hz, 4H), F NMR(376MHz, CDCl₃) , -64.3 ppm(s, 6F)。

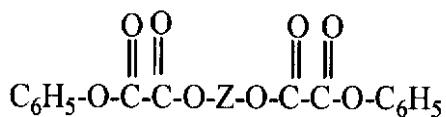
【0047】

実施例5-オキサレートEの合成

10

ビスフェノール-AFビス(シウ酸フェニル)

【化18】



20

上式で、Z = ビスフェノールAF基である。

前記の方法によって、-40度で、塩化メチレン60mLに溶解したビスフェノールAFビスオキサリルクロリド(4.4グラム, 8.5mmol)と、塩化メチレン40mLに溶解したフェノール(1.6グラム, 17.0mmol)を反応させた。添加後、反応溶液を窒素雰囲気下で一晩、穏やかに還流させた。反応溶液を濃縮して、5.4グラムの所望の生成物を100パーセントで得た。¹H NMR(500MHz, CDCl₃) , 7.43(d, J = 36Hz, 4H), 7.39(d, J = 36Hz, 4H), 7.23(m, 6H), 7.20 ppm(d, J = 36Hz, 4H), F NMR(470MHz, CDCl₃) , -64.33 ppm(s, 6F)。

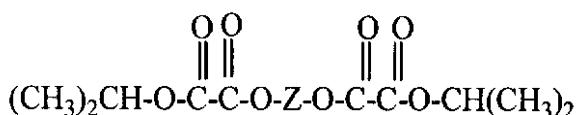
【0048】

実施例6-オキサレートFの合成

30

ビスフェノール-AFビス(シウ酸イソプロピル)

【化19】



40

上式で、Z = ビスフェノールAF基である。

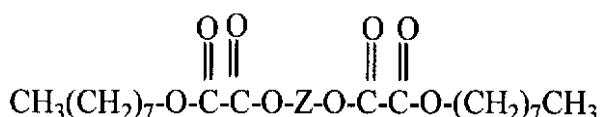
前記の方法によって、塩化メチレン80mLに溶解したビスフェノールAFビスオキサリルクロリド(10.0グラム, 19.3mmol)と、予め無水化したイソプロパノール(2.4グラム, 40mmol)を含む塩化メチレン溶液を反応させて、所望の生成物10.2グラム(94パーセント)を得た。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) , 7.38(d, J = 36Hz, 4H), 7.18(d, J = 36Hz, 4H), 5.18(7スプリット, J = 28Hz, 2H), 1.27(d, J = 28Hz, 12H), F NMR

50

(376 MHz, CDCl₃), -64.37 ppm (s, 6F)。

【0049】

実施例7 - オキサレートGの合成
ビスフェノール-A Fビス(シウ酸オクチル)
【化20】



上式で、Z = ビスフェノールAF基である。

ビスフェノールAFビスオキサリルクロリド(10.2グラム, 19.72 mmole)をジクロロエタン(23グラム)に溶解した。n-オクタノール(5.14グラム, 39.53 mmole)とジクロロエタン(40グラム)を混合した。攪拌および冷却しながら、このアルコール溶液をジクロロエタンにゆっくりと添加した。温度を2時間、10~15に維持した。反応を室温で一晩進行させた。生成物をロータリーエバボレーションにより得、さらに減圧下において、13.8グラム(100パーセント収率)の淡黄色の粘性のある液体を得た。¹H NMR(400 MHz, CDCl₃), 7.45(d, J=36 Hz, 4H), 7.25(d, J=36 Hz, 4H), 4.38(t, J=18 Hz, 4H), 1.8(クインテット(quintet), J=18 Hz, 4H), 1.5~1.2(m, 20H), 0.9 ppm(t, J=18 Hz, 6H), ¹⁹F NMR(376 MHz, CDCl₃) -64.42 ppm(s, 6F)。

【0050】

以下のオニウム触媒を以下の実施例に用いた。オニウムAは、塩化トリプチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウムである。オニウムBは、塩化カルボキシエチルトリプチルホスホニウムである。

【0051】

ゴムの種類

市販のフルオロポリマーゴムを前記で調製された化合物および様々な他の成分と配合し、硬化した。次いで、硬化組成物の硬化レオロジーおよび物理的特性を決定した。ゴムAは、特に指定のない限り、38のムーニー粘度ならびに60重量パーセントのフッ化ビニリデンおよび40重量パーセントのヘキサフルオロプロペンから得られる公称重量パーセントのインターポリマー化単位を有するコポリマーであった。ゴムBは、44.5重量パーセントのフッ化ビニリデン、31.2重量パーセントのヘキサフルオロプロペン、および24.3重量パーセントのテトラフルオロエチレンから得られる公称重量パーセントのインターポリマー化単位、ならびに75の公称ムーニー粘度を有するターポリマーであった。添加剤の中には(例えば、硬化剤)、例えば、ゴム100部当たりのミリモル(mmhr)の量で示したものもある。他の添加剤をグラムで示す。特に指定のない限り、パーセントは重量パーセントである。

【0052】

表1は、実施例8~16の組成物を示す。一連(実施例8~14)のオキサレートでブロックされたビスフェノールAF誘導体を等モル量のゴムAに加えた。比較例1では、対照としてブロックされていないビスフェノールAFを用いた。実施例15および比較例2は、異なるオニウム触媒を用いた影響を示す。

【0053】

表2のレオロジーデータは、ブロックされていないビスフェノール化合物を含む組成物と

10

20

30

40

50

比較した、オキサレートでブロックされた化合物を含む組成物の硬化反応速度論を示す。このデータから、オキサレートでブロックされた化合物は、より低い温度でフルオロポリマー組成物の硬化を遅らせ、次いで、より高い温度で組成物が硬化するのを可能にすることが分かる。

【0054】

比較例1は、架橋剤としてビスフェノールAFを用いた組成物の150℃での反応速度論を示す。この硬化は3.2分後に本質的に完了する(T90, 比較例1)。対照的に、オキサレートでブロックされた化合物(実施例8~14)は、フルオロポリマー組成物の硬化時間が、使用した特定のオキサレートでブロックされた化合物に応じて22~58分まで延長できることを示している。最大トルクデータは、ビスフェノールAF対照を含む組成物と比較して、オキサレート化合物が、同等の組成物硬化をもたらすことを示している。このレオロジーデータは、200℃、2~4分で、本発明の組成物が完全に硬化できることを示している。

10

【0055】

実施例15および16ならびに比較例2および3は、前記の結果に似た結果が、異なる触媒および異なるフルオロポリマーゴムを用いて得られることを示している。

【0056】

表3は、表1における実施例の物理的特性を示す。

【0057】

【表1】

20

表1

	比較実 施例1	実施 例8	実施 例9	実施 例10	実施 例11	実施 例12	実施 例13	実施 例14	比較実 施例2	実施 例15	比較実 施例3	実施 例16
ゴムA (g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ゴムB (g)												
Ca(OH) ₂ (g)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
MgO (g)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
カーボンブラック (g)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
オニウムA (mmhr)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5				
オニウムB (mmhr)												
ビスマス/エノール AF (mmhr)	6.0								1.5	1.5	1.5	1.5
オキサレートA (mmhr)	6.6								6.0		6.0	
オキサレートB (mmhr)		6.0								6.0		
オキサレートC (mmhr)			6.2									
オキサレートD (mmhr)				6.0								
オキサレートE (mmhr)					6.0							
オキサレートF (mmhr)						6.0						
オキサレートG (mmhr)							6.0					

【0058】
【表2】

表2

硬化温度150°C, 60分		比較実施例1						実施例8						実施例9						実施例10						実施例11						実施例12						実施例13						実施例14						比較実施例15						比較実施例16					
最小トルク (in-lb) (J)	1.17 (0.132)	1.15 (0.130)	1.45 (0.164)	1.68 (0.190)	1.29 (0.146)	1.35 (0.152)	1.81 (0.204)	0.74 (0.083)	1.88 (0.212)	1.34 (0.151)	4.74 (0.535)	3.50 (0.395)																																																	
最大トルク, (in-lb) (J)	19.9 (2.24)	22.9 (2.71)	24.0 (2.36)	20.9 (2.74)	24.3 (2.81)	24.9 (2.91)	25.8 (2.90)	25.7 (2.82)	25.0 (2.19)	19.4 (2.73)	24.2 (2.73)	27.6 (3.12)																																																	
TS2(分)	1.91	35.04	32.37	13.23	24.57	38.42	13.03	11.35	2.30	13.54	1.04	46.70																																																	
T50(分)	2.45	42.69	42.96	16.13	27.73	45.29	20.97	13.88	3.34	17.18	2.09	61.58																																																	
T90(分)	3.28	55.09	57.92	22.90	33.84	52.90	30.18	22.72	5.03	20.90	3.48	73.98																																																	
MDR177°C, 12分		比較実施例1						実施例8						実施例9						実施例10						実施例11						実施例12						実施例13						比較実施例14						比較実施例15						比較実施例16					
最小トルク (in-lb) (J)	0.70 (0.079)	0.59 (0.067)	0.92 (0.104)	0.94 (0.106)	0.73 (0.082)	0.82 (0.092)	1.07 (0.121)	0.35 (0.040)	1.31 (0.148)	0.76 (0.086)	4.04 (0.456)	2.42																																																	
最大トルク (in-lb) (J)	19.6 (2.21)	24.1 (2.72)	23.7 (2.68)	18.0 (2.04)	23.6 (2.67)	24.8 (2.80)	22.9 (2.58)	21.8 (2.47)	22.6 (2.55)	21.3 (2.40)	21.9 (2.52)	21.9 (2.47)																																																	
TS2(分)	0.56	5.40	3.48	2.11	3.98	3.66	1.84	1.55	0.64	2.95	0.55	7.67																																																	
T50(分)	0.66	7.12	4.98	2.74	4.88	5.28	2.87	2.19	0.80	3.93	0.75	9.84																																																	
T90(分)	1.00	9.73	8.00	4.09	7.36	7.92	5.15	3.28	1.16	5.84	0.97	11.00																																																	
MDR200°C, 6分		比較実施例1						実施例8						実施例9						実施例10						実施例11						実施例12						実施例13						比較実施例14						比較実施例15						比較実施例16					
最小トルク (in-lb) (J)	0.78 (0.089)	0.35 (0.040)	0.59 (0.067)	0.56 (0.063)	0.44 (0.050)	0.52 (0.059)	0.74 (0.084)	0.24 (0.027)	1.15 (0.13)	0.48 (0.054)	3.99 (0.450)	1.69 (0.191)																																																	
最大トルク (in-lb) (J)	18.2 (2.06)	23.3 (2.64)	21.9 (2.47)	16.3 (1.84)	20.4 (2.30)	22.1 (2.49)	19.9 (2.25)	23.2 (2.61)	18.2 (2.05)	17.7 (2.00)	19.6 (2.21)	22.4 (2.53)																																																	
TS2(分)	0.33	1.70	1.64	1.60	1.44	1.77	0.94	0.65	0.35	1.15	0.33	2.18																																																	
T50(分)	0.40	2.33	2.22	1.95	1.82	2.28	1.36	0.96	0.43	1.48	0.42	2.93																																																	
T90(分)	0.50	3.45	3.40	2.54	2.51	3.45	1.88	2.03	0.51	1.88	0.50	3.76																																																	

表3

試料	比較実 施例1	実施 例8	実施 例9	実施 例10	実施 例11	実施 例12	実施 例13	実施 例14	実施 例15	実施 例16	比較実 施例3	実施 例17
引張強さ, MPa	13.2	13.2	13.4	13.5	11.9	12.6	13.4	13.1	13.4	13.8	13.8	15.4
伸び,%	134	125	170	183	167	154	171	140	160	190	195	227
モジュラス, MPa	8.1	10.2	6.6	6.4	6.1	7.3	6.5	8.4	7.5	5.2	6.5	5.4
ショアA	74	83	76	76	78	78	75	79	77	72	76	73
圧縮永久 ひずみ,%	22.8	17.9	18.0	23.7	30.5	29.4	21.1	30.6	23.2	22.8	22.3	18.6

177°Cで15分、プレス硬化し、232°Cで16時間、二次硬化した。

【0060】

表4は、実施例17～20の組成物を示す。これらの実験は、シュウ酸エチルでブロックされたビスフェノールについて、オニウム塩とオキサレートでブロックされた化合物の比を変える影響を証明している。表5のレオロジーデータは、オキサレートでブロックされた化合物が150の温度で組成物の硬化を遅らせるが、200の温度で組成物を急速に硬化することを示している。

【0061】

10

20

30

40

50

【表4】

表4

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
ゴムA(g)	100	100	100	100
Ca(OH) ₂ (g)	6	6	6	6
MgO (g)	3	3	3	3
カーボンブラック(g)	30	30	30	30
オニウムA (mmhr)	-----	-----	-----	1.5
オニウムB (mmhr)	1.20	1.80	2.16	-----
オキサレートA (mmhr)	6.25	6.25	6.25	6.25

10

【0062】

表5は、表4に記載の試料のレオロジーデータを示す。

20

【0063】

【表5】

表5

硬化温度 150°C, 60 分	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
最小トルク (in-lb) (J)	----	----	1.11 (0.125)	1.15 (0.130)
最大トルク, (in-lb) (J)	----	----	25.04 (2.82)	22.87 (2.58)
TS ₂ (分)	----	----	30.05	35.04
T50 (分)	----	----	36.46	42.69
T90 (分)	----	----	51.89	55.09
MDR177°C, 12 分	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
最小トルク (in-lb) (J)	----	----	0.48 (0.054)	1.15 (0.130)
最大トルク (in-lb) (J)	----	----	24.22 (2.73)	24.09 (2.72)
TS ₂ (分)	----	----	5.84	5.4
T50 (分)	----	----	7.44	7.12
T90 (分)	----	----	9.64	9.73
MDR200°C, 6 分	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
最小トルク (in-lb) (J)	0.31 (0.035)	0.31 (0.035)	0.30 (0.034)	0.35 (0.040)
最大トルク (in-lb) (J)	21.33 (2.41)	23.7 (2.67)	23.76 (2.68)	23.34 (2.63)
TS ₂ (分)	7.81	2.67	1.99	1.70
T50 (分)	10.47	3.59	2.65	2.33
T90 (分)	15.31	5.43	4.04	3.45

【0064】

表6は、実施例20および比較例4の機械的特性を示す。

【0065】

【表6】

10

20

30

40

表6

実施例	実施例 20	比較 実施例 4
引張強さ, psi (Mpa)	1919 (13.22)	1960 (13.50)
伸び, %	125	180
モジュラス, psi (Mpa)	1478 (10.2)	1000 (6.88)
圧縮永久ひずみ, %	17	16

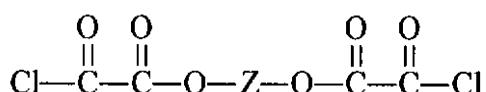
10

【0066】

ビスフェノールAジオキサリルクロリド誘導体の合成

【化21】

20



上式で、Z = ビスフェノールA基である。

ビスフェノールA F ビスオキサリルクロリド付加物（ビスフェノールA F ビスオキサリルクロリド）の調製のために、反応を前記の条件下で行った。

30

【0067】

反応フラスコに、ビスフェノールA (40.2グラム, 176.09mmole) およびジクロロエタン (627グラム) を充填し、オキサリルクロリド (147.5グラム, 1,162mmole) を添加した。還流するように反応を加熱した (約100~110)。反応混合物を窒素でバージし、3時間45分間反応させた (この時、反応はNMR分析により完了してみえる)。この時に、溶媒および過剰のオキサリルクロリドを蒸留により除去した。ロータリーエバボレーターを用いて溶媒をさらに除去して、70.05グラム (104パーセント収率) のオレンジ色の結晶性固体を得た。¹H NMR (400MHz, CDCl₃) , 7.3 (d, J ~ 50Hz, 4H), 7.15 (d, J ~ 50Hz, 4H), 1.7 (s, 6H)。

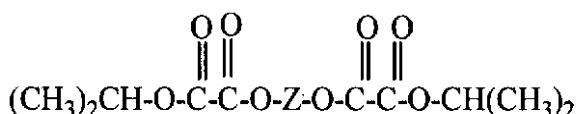
40

【0068】

実施例21 - オキサレートHの合成

ビスフェノール-Aビス(シュウ酸イソプロピル)

【化22】



上式で、Z = ビスフェノールA基である。

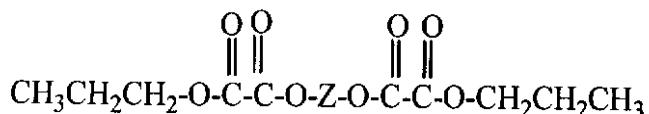
前記のように、塩化メチレン80mLに溶解したビスフェノール-Aビスオキサリルクロリド(12.0グラム, 29.4mmol)と、予め無水化したイソプロパノール(3.6グラム, 60mmol)を含む塩化メチレン溶液15mLと反応させて、所望の生成物13.3グラム(99パーセント)を得た。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) , 7.19(d, J = 36Hz, 4H), 7.02(d, J = 36Hz, 4H), 5.18(7スプリット, J = 28Hz, 2H), 1.34(d, J = 28Hz, 12H)。

【0069】

実施例22 - オキサレートIの合成

ビスフェノール-Aビス(シウ酸n-プロピル)

【化23】



上式で、Z = ビスフェノールA基である。

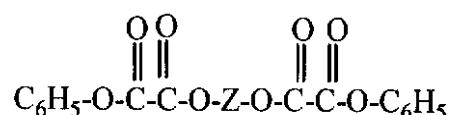
前記のように、塩化メチレン80mLに溶解したビスフェノール-Aビスオキサリルクロリド(12.0グラム, 29.4mmol)と、予め無水化したn-プロパノール(3.6グラム, 60mmol)を含む塩化メチレン溶液15mLと反応させて、所望の生成物13.1グラム(98パーセント)を得た。¹H NMR(400MHz, CDCl₃) , 7.22(d, J = 36Hz, 4H), 7.08(d, J = 36Hz, 4H), 4.32(t, J = 28Hz, 4H), 1.80(6スプリット, J = 28Hz, 4H) 1.0(t, J = 28Hz, 6H)。

【0070】

実施例23 - オキサレートJの合成

ビスフェノール-Aビス(シウ酸フェニル)

【化24】



10

20

30

40

50

上式で、Z = ビスフェノールA基である。

前記のように、塩化メチレン80mLに溶解したビスフェノール-Aビスオキサリルクロリド(12.5グラム, 30.6mmol)と、フェノール(5.3グラム, 63.0mmol)を含む塩化メチレン溶液20mLと反応させて、所望の生成物15.3グラム(99パーセント)を得た。¹H NMR(400MHz, CDCl₃), 7.39 - 7.12(m, 18H)。

【0071】

表7は、実施例24～26の組成物を示す。表8は、実施例24～26のレオロジーデータを示し、表9は、実施例24～26の物理的データを示す。

【0072】

【表7】

10

表7

	比較 実施例5	実施例 24	実施例 25	実施例 26
ゴムA(g)	100	100	100	100
Ca(OH) ₂ (g)	6	6	6	6
MgO(g)	3	3	3	3
カーボンブラック(g)	30	30	30	30
オニウムA (mmhr)	1.5	1.5	1.5	1.5
ビスフェノールA (mmhr)	6.0			
オキサレートH (mmhr)		6.0		
オキサレートI (mmhr)			6.0	
オキサレートJ (mmhr)				6.0

20

【0073】

【表8】

30

表8

硬化温度 150°C, 60 分	比較 実施例 5	実施例 24	実施例 25	実施例 26
最小トルク (in-lb) (J)	1.87 (0.211)	1.81 (0.204)	1.67 (0.188)	1.86 (0.209)
最大トルク, (in-lb) (J)	21.18 (2.39)	24.68 (2.78)	30.55 (3.44)	17.43 (1.97)
TS ₂ (分)	1.38	22.31	46.09	13.24
T50 (分)	2.22	31.96	58.3	14.91
T90 (分)	3.72	45.97	74.68	19.85
MDR177°C, 12 分	比較 実施例 5	実施例 24	実施例 25	実施例 26
最小トルク (in-lb) (J)	1.32 (0.149)	1.08 (0.122)	0.95 (0.107)	1.18 (0.133)
最大トルク (in-lb) (J)	18.59 (2.10)	21.14 (2.39)	26.72 (3.01)	15.68 (1.76)
TS ₂ (分)	.53	7.38	7.79	3.43
T50 (分)	0.71	9.57	10.44	4.16
T90 (分)	1.13	13.64	14.07	6.95
MDR200°C, 6 分	比較 実施例 5	実施例 24	実施例 25	実施例 26
最小トルク (in-lb) (J)	1.42 (0.160)	0.75 (0.084)	0.65 (0.073)	.82 (0.093)
最大トルク (in-lb) (J)	17.05 (1.92)	19.57 (2.21)	24.54 (2.77)	13.7 (1.545)
TS ₂ (分)	0.32	2.05	2.22	1.49
T50 (分)	0.40	2.81	3.29	1.91
T90 (分)	0.60	4.19	4.54	4.21

10

20

30

40

【0074】

【表9】

表9

試料	比較 実施例 5	実施例 24	実施例 25	実施例 26
引張強さ, MPa	13.0	14.6	13.7	12.8
伸び, %	190	184	174	299
モジュラス, MPa	5.53	5.51	5.66	3.05
ショア A	76	72	76	70
圧縮永久ひずみ, %	30.2	26.8	26	47.8

10

【 0 0 7 5 】

本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明の様々な改変および変更が当業者に明らかであろう。本発明は、例示的な実施態様に過度に制限されないことが理解されるべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 ジン , ナイヨン

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427

(72)発明者 コルブ , プラント ユー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427

(72)発明者 コルブ , ロバート イー .

アメリカ合衆国 , ミネソタ 55133-3427 , セント ポール , ピー . オー . ボックス 3
3427

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特公昭48-037343(JP,B1)

特開昭48-015931(JP,A)

特開平01-299860(JP,A)

特公昭51-042145(JP,B1)

特開昭58-108527(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

IPC C08J 9/00-9/42

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14