

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5031166号
(P5031166)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 27/12 (2006.01) CO8L 27/12
CO8K 5/17 (2006.01) CO8K 5/17
CO8K 5/29 (2006.01) CO8K 5/29
CO8K 5/3445 (2006.01) CO8K 5/3445
CO8K 5/375 (2006.01) CO8K 5/375

請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-558148 (P2001-558148)
 (86) (22) 出願日 平成13年2月7日(2001.2.7)
 (65) 公表番号 特表2004-500459 (P2004-500459A)
 (43) 公表日 平成16年1月8日(2004.1.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/003822
 (87) 国際公開番号 W02001/059005
 (87) 国際公開日 平成13年8月16日(2001.8.16)
 審査請求日 平成20年2月7日(2008.2.7)
 (31) 優先権主張番号 60/181,035
 (32) 優先日 平成12年2月8日(2000.2.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 09/777,372
 (32) 優先日 平成13年2月6日(2001.2.6)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイلم
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 110001243
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
 (72) 発明者 クリストファー ジェイ. ビッシュ
 アメリカ合衆国 19348 ペンシルベ
 ニア州 ケネット スクエア クワイル
 レーン 112

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性パーフルオロエラストマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) (1) テトラフルオロエチレン、(2) パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル類、パーフルオロ(アルコキシビニル)エーテル類、およびそれらの混合物からなる群から選択されるパーフルオロビニルエーテル、および(3) ニトリル含有フッ素化オレフィン類およびニトリル含有フッ素化ビニルエーテル類からなる群から選択される0.1~5モルパーセント量の硬化部位モノマーの共重合ユニットを含むパーフルオロエラストマーと、

B) i) 複素環式第二級アミン類; ii) グアニジン類; iii) 40 と 330 との間の温度で、in-situで分解してグアニジンを生産する化合物; iv) 40 と 330 との間の温度で、in-situで分解して第一級アミンまたは第二級アミンを生産する化合物; v) 式 R_1-NH-R_2 の求核性化合物類(式中、 R_1 はH-、 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基、または - 位に水素原子を有するアリール基であり、 R_2 は、 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基、または - 位に水素原子を有するアリール基、 $-CONHR_3$ 、 $-NHCO_2R_3$ 、または $-OH \cdot HOOC-C_7F_{15}$ であり、および R_3 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基である); および vi) 式 $HN=CR_4NR_5R_6$ の置換されたアミジン類(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 は独立的にH-、アルキルまたはアリール基であり、および R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも1つがH-ではない)からなる群から選択される窒素含有求核性化合物と

を含むことを特徴とする硬化性パーフルオロエラストマー組成物。

10

20

【請求項 2】

A) (1) テトラフルオロエチレン、(2) パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル類、パーフルオロ(アルコキシビニル)エーテル類、およびそれらの混合物からなる群から選択されるパーフルオロビニルエーテル、および(3) ニトリル含有フッ素化オレフィン類およびニトリル含有フッ素化ビニルエーテル類からなる群から選択される 0.1 ~ 5 モルパーセント量の硬化部位モノマーの共重合ユニットを含むパーフルオロエラストマーと、

B) i) 複素環式第二級アミン類; ii) グアニジン類; iii) 40 と 330 との間の温度で、*in situ*で分解してグアニジンを生産する化合物; iv) 40 と 330 との間の温度で、*in situ*で分解して第一級アミンまたは第二級アミンを生産する化合物; v) 式 R_1-NH-R_2 の求核性化合物類(式中、 R_1 はH-、 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基、または - 位に水素原子を有するアリール基であり、 R_2 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基、 - 位に水素原子を有するアリール基、 $-CONHR_3$ 、 $-NHCO_2R_3$ 、または $-OH \cdot HOOC-C_7F_{15}$ であり、および R_3 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基である); および vi) 式 $HN=CR_4NR_5R_6$ の置換されたアミジン類(式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 は独立的にH-、アルキルまたはアリール基であり、および R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも1つがH-ではない)からなる群から選択される窒素含有求核性化合物と、
C) 前記窒素含有求核性化合物B)以外の硬化剤と

を含むことを特徴とする硬化性パーフルオロエラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、向上した硬化速度を有するパーフルオロエラストマー組成物に関連する。

【0002】

(発明の背景)

パーフルオロエラストマー類は、顕著な商業的成功を達成し、および厳しい環境に遭遇する広範な用途、詳細には高温およびアグレッシブな薬品への暴露が起こる最終用途のものにおいて用いられる。例えば、これらのポリマー類は、しばしば航空用エンジンのシール、油井掘削装置、および高温で作動する工業装置のためのシール要素において用いられる。

【0003】

一般に、パーフルオロエラストマー類の顕著な特性は、これらの組成物において、ポリマー主鎖の主要な部分を構成する共重合されたパーフルオロ化されたモノマーユニットの安定性および不活性に帰因すると考えられる。そのようなモノマー類は、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)エーテル類を含む。典型的に、エラストマー性を完全に発展させるために、パーフルオロエラストマー類を架橋、すなわち加硫する。この目的のために、低割合の硬化部位モノマー類をパーフルオロ化されたモノマーユニットと共重合させる。少なくとも1つのニトリル基を含む硬化部位モノマー類、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。そのような組成物は、米国特許第4,281,092号、同第4,394,489号、および同第5,789,509号に記述される。

【0004】

テトラフェニルスズを包含する硬化系は、ニトリル含有パーフルオロエラストマー類を加硫するのに首尾よく用いられてきた。しかしながら一定の事情においては、そのような組成物の硬化速度は、パーフルオロエラストマー製品の経済的に有効な商業的生産には遅すぎる。米国特許第5,677,389号において、LogothetisおよびSchmiegelは、パーフルオロエラストマー類を架橋する種々の硬化系と組み合わせられる硬化促進剤としてのアンモニウム塩を開示する。

【0005】

アンモニウム塩を含む硬化性組成物は、向上された硬化速度を示すが、いくつかの例にお

10

20

30

40

50

いては、ある種のアンモニウム塩硬化促進剤はポリマー中の不溶性のために有効ではない。

【0006】

米国特許第5,565,512号においてSaitoらは、パーフルオロエラストマー類のための硬化剤として有機酸または無機酸のアンモニウム塩の使用を開示する。そのような組成物は、アンモニウム塩が促進剤として用いられる化合物に関して生じるのと同じの溶解性の問題を示す。

【0007】

国際特許公開第00/09603号パンフレットにおいてMacLachlanらは、熱分解して、ニトリル含有パーフルオロエラストマー類に対する硬化剤としてのアンモニアを生産する化合物の使用を開示する。また、これらのアンモニア発生化合物のいくつかは、パーフルオロエラストマーと混合されたときに溶解性の問題を示す。アンモニウム塩または分解時にアンモニアを生産する化合物の使用に依存しない、硬化するための手段、またはパーフルオロエラストマー類の硬化速度を向上させるための手段を有することは有益である。また、ニトリル含有パーフルオロエラストマー類を加硫するのに有用な硬化剤の多様性を拡張すること、およびそのような硬化剤が用いられてもよい加工条件を拡張することも有益である。

【0008】

(発明の概略)

本発明は、パーフルオロエラストマーおよびある種の窒素含有求核性化合物類を含む硬化性パーフルオロエラストマー組成物を指向する。該求核性化合物は、単独の硬化剤として、または別個の硬化剤を伴う共硬化剤としてのどちらかとして作用する。より詳細には、本発明は：

A) (1) テトラフルオロエチレン、(2) パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル類、パーフルオロ(アルコキシビニル)エーテル類およびそれらの混合物からなる群から選択されるパーフルオロビニルエーテル、および(3) ニトリル含有フッ素化オレフィン類およびニトリル含有フッ素化ビニルエーテル類からなる群から選択される硬化部位モノマーからなる共重合ユニットを含むパーフルオロエラストマーと、

B) i) 複素環式第二級アミン類；ii) グアニジン類；iii) 40 と 330 との間の温度で、*in-situ*で分解してグアニジンを生産する化合物；iv) 40 と 330 との間の温度で、*in-situ*で分解して第一級または第二級アミンを生産する化合物；v) 式 R_1-NH-R_2 の求核性化合物(式中、 R_1 はH-、 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基または - 位に水素原子を有するアリール基であり、 R_2 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族水素基、 - 位に水素原子を有するアリール基、 $-CONHR_3$ 、 $-NHCO_2R_3$ または $-OH \cdot HOO C - C_7F_{15}$ であり；および R_3 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基である；および vi) 式 $HN = CR_4NR_5R_6$ の置換されたジアミン類(式中 R_4 、 R_5 、 R_6 は独立にH-、アルキル基またはアリール基であり、および R_4 、 R_5 および R_6 の少なくとも1つがH-でない)からなる群から選択される窒素含有求核性化合物と

を含む硬化性組成物を指向する。

【0009】

(発明の詳細な説明)

本発明の組成物は、エラストマー性パーフルオロポリマー類(以下「パーフルオロエラストマー類」)に基づき、それは硬化されたときにエラストマー性を示す本質的に完全にフッ素化されたフルオロポリマー類である。パーフルオロエラストマー類は、ポリマー類に架橋性を与えるニトリル基を含む。

【0010】

パーフルオロエラストマー類は、少なくとも2つの主要なパーフルオロ化されたモノマー類の共重合化されたユニットを有するポリマー組成物である。一般に、主要なモノマー類の1つはパーフルオロオレフィンであり、そして他方はニトリル基を含まないパーフルオロビニルエーテルである。代表的なパーフルオロ化されたオレフィン類は、テトラフル

10

20

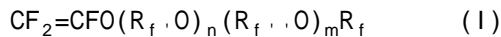
30

40

50

オロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含む。適当なパーフルオロ化されたビニルエーテル類は以下の式、

【 0 0 1 1 】



【 0 0 1 2 】

(式中、 R_f および R_f は 2 ~ 6 炭素原子の別個の線状または分枝状のパーフルオロアルキレン基であり、 m および n は独立的に 0 ~ 10 であり、および R_f は 1 ~ 6 炭素原子のパーフルオロアルキル基である。)

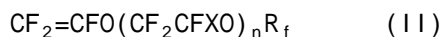
のものである。

10

【 0 0 1 3 】

パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル類の好ましいクラスは以下の式、

【 0 0 1 4 】



【 0 0 1 5 】

(X は F または CF_3 、 n は 0 ~ 5、および R_f は 1 ~ 6 炭素原子のパーフルオロアルキル基である。)

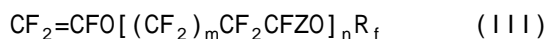
の組成物を含む。

【 0 0 1 6 】

20

パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル類の最も好ましいクラスは、 n が 0 または 1 であり、および R_f が 1 ~ 3 炭素原子を含むエーテル類を含む。そのようなパーフルオロ化されたエーテル類の例は、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(プロピルビニル)エーテルを含む。他の有用なモノマー類は以下の式、

【 0 0 1 7 】



【 0 0 1 8 】

(式中、 R_f は 1 ~ 6 の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、 $m = 0$ または 1、 $n = 0 ~ 5$ 、および $Z = \text{F}$ または CF_3 である。)

30

の化合物を含む。

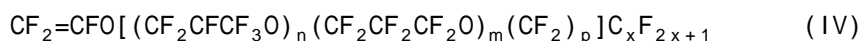
【 0 0 1 9 】

該クラスの好ましいメンバーは、 R_f が C_3F_7 であり、 $m = 0$ 、および $n = 1$ であるものである。

【 0 0 2 0 】

さらなるパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルモノマー類は以下の式、

【 0 0 2 1 】



【 0 0 2 2 】

40

(式中、 m および $n = 1 ~ 10$ 、 $p = 0 ~ 3$ 、および $x = 1 ~ 5$ である。)

の化合物を含む。

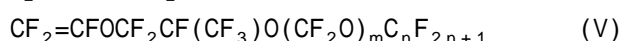
【 0 0 2 3 】

該クラスの好ましいメンバーは、 $n = 0 ~ 1$ 、 $m = 0 ~ 1$ および $x = 1$ である化合物を含む。

【 0 0 2 4 】

有用なパーフルオロ(アルコキシビニル)エーテル類の例は、

【 0 0 2 5 】



50

【 0 0 2 6 】

(式中、 $n = 1 \sim 5$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、および好ましくは $n = 1$)
を含む。

【 0 0 2 7 】

また、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル類およびパーフルオロ(アルコキシビニル)エーテル類の混合物を用いてもよい。

【 0 0 2 8 】

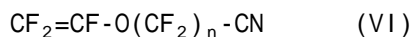
好ましいパーフルオロエラストマー類は、主要なモノマーユニットとしてテトラフルオロエチレンおよび少なくとも1つのパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルからなる。そのようなコポリマー類において、共重合されたパーフルオロ化されたエーテルユニットは、ポリマー中の全部のモノマーユニットの約15～60モルパーセントを構成する。

10

【 0 0 2 9 】

さらにパーフルオロポリマーは、一般的には0.1～5モルパーセントの量において、少なくとも1つの硬化部位のモノマーの共重合されたユニットを含む。その範囲は、好ましくは0.3～1.5モルパーセントの間である。2つ以上のタイプ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つの硬化部位モノマーを用い、およびそれは少なくとも1つのニトリル置換基を含む。適当な硬化部位モノマー類は、ニトリル含有フッ素化オレフィン類およびニトリル含有フッ素化ビニルエーテル類を含む。有用なニトリル含有硬化部位モノマー類は、以下に示される式、

【 0 0 3 0 】

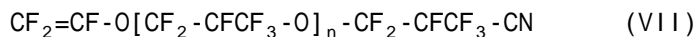


20

【 0 0 3 1 】

(式中、 $n = 2 \sim 12$ 、好ましくは $2 \sim 6$ である。) ;

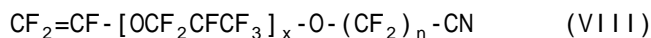
【 0 0 3 2 】



【 0 0 3 3 】

(式中、 $n = 0 \sim 4$ 、好ましくは $0 \sim 2$ である。) ;

【 0 0 3 4 】

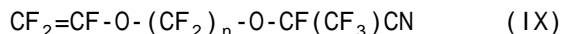


30

【 0 0 3 5 】

(式中、 $x = 1 \sim 2$ 、および $n = 1 \sim 4$ である。) ; および

【 0 0 3 6 】



【 0 0 3 7 】

(式中、 $n = 2 \sim 4$ である。)

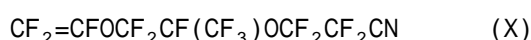
のものを含む。

【 0 0 3 8 】

式(VIII)のものが好ましい。特に好ましい硬化部位モノマー類は、ニトリル基およびトリフルオロビニルエーテル基を有するパーフルオロ化されたポリエーテル類である。最も好ましい硬化部位モノマーは、

40

【 0 0 3 9 】



【 0 0 4 0 】

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

【 0 0 4 1 】

50

本発明における使用に適当なパーフルオロエラストマー類は、重合の間の広範な開始剤または連鎖移動剤の使用の結果として、種々の末端基の任意のものを含んでもよい。例えば、ポリマー類は、スルホネート、スルホン酸、カルボキシレート、カルボン酸、カルボキサミド、ジフルオロメチル基、トリフルオロビニル基またはパーフルオロ化されたアルキル基を含んでもよい。

【0042】

本発明の第1の実施態様は：

A) 上記に定義されるようなパーフルオロエラストマーと、B) i) 複素環式第二級アミン類；ii) グアニジン類；iii) 40 と330 との間の温度で、in-situで分解してグアニジンを生産する化合物；iv) 40 と330 との間の温度で、in-situで分解して第一級アミンまたは第二級アミンを生産する化合物；v) 式 R_1-NH-R_2 の求核性化合物（式中、 R_1 はH-、 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基または - 位に水素原子を有するアリール基であり、 R_2 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族水素基、 - 位に水素原子を有するアリール基、 $-CONHR_3$ 、 $-NHCO_2R_3$ または $-OH \cdot HOOC-C_7F_{15}$ であり、および R_3 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基である）；およびvi) 式 $HN=CR_4NR_5R_6$ の置換アミジン類（式中 R_4 、 R_5 、 R_6 は独立的にH-、アルキル基またはアリール基であり、および R_4 、 R_5 および R_6 の少なくとも1つがH- でない。）からなる群から選択される窒素含有求核性化合物とを含む硬化性組成物である。

【0043】

本明細書中に用いられる際には、「複素環式第二級アミン類」とは、環内に窒素を含む少なくとも1つの第二級アミンを有する芳香族または脂環式化合物を指す。そのような化合物は、例えばピロール、イミダゾール、ピラゾール、3-ピロリンおよびピロリジンを含む。

【0044】

本発明において含まれるグアニジン類は、グアニジンから得られる化合物、すなわち、これらに制限されないが、ジフェニルグアニジン、酢酸ジフェニルグアニジン、アミノブチルグアニジン、ピグアニジン、イソペンチルグアニジン、ジ-*o*-トリルグアニジン、*o*-トリルピグアニド、およびトリフェニルグアニジンのような $-NHCHNH-NH-$ 基を含む化合物である。

【0045】

40 と330 との間の温度で、in-situで分解し、第一級アミンまたは第二級アミンのどちらかを生産する化合物は、ジ置換ウレア類またはポリ置換ウレア類（例えば1,3-ジメチルウレア）；N-アルキルカルバメート類またはN-ジアルキルカルバメート類（例えばN-(*t*-ブチルオキシカルボニル)プロピルアミン）；ジ置換チオウレア類またはポリ置換チオウレア類（例えば1,3-ジメチルチオウレア）；アルデヒドアミン縮合生成物（例えば1,3,5-トリメチルヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン）；N,N'-ジアルキルフタルアミド誘導体（例えばN,N'-ジメチルフタルアミド）；およびアミノ酸を含むが、それらに制限されるものではない。

【0046】

式 R_1-NH-R_2 の求核性化合物の説明的な例は、アニリン、*t*-ブチルカルバゼート、 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族第一級アミン類（メチルアミンのような）、およびヒドロキシルアミンのパーフルオロオクタノエート塩を含むが、それらに制限されるものではない。

【0047】

式 $HN=CR_4NR_5R_6$ の置換アミジン類の説明的な例は、ベンズアミジンおよびN-フェニルベンズアミジンを含む。パーフルオロ化されたアミジン類は、本明細書中に用いられるような置換アミジン類の定義内に含まれない。

【0048】

これらの求核性化合物類の大部分は、ポリマー鎖に結合されたニトリル基の三量化を触媒してs-トリアジン環を形成し、従ってパーフルオロエラストマーを架橋することによ

10

20

30

40

50

て、硬化補助剤類として作用することが理論化されている。しかしながら、グアニジンのような硬化補助剤類のいくつかは、架橋の間に少数の s - トリアジン環のみを形成するように見える。主要な加硫反応は、2つのポリマーに結合されたニトリル基のみと反応するグアニジンが、非対称の置換されたトリアジンを生産し、したがってパーフルオロエラストマーを架橋するものであると信じられる。

【0049】

一定の窒素含有求核性化合物のみが、本発明の組成物において硬化補助剤として作用する。例えば、第三級アミン基のみ含む化合物、および約10を上回る炭素原子を有する脂肪族第一級アミンは、本発明において硬化補助剤として機能しない。また、式 $R_7 - NH_2$ (式中、 R_7 は1つまたは複数の - 位の - NH_2 、- OH 、- SH 官能基において置換されたアリール基である。)の求核性化合物は、それぞれ(トリアジンよりもむしろ)ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、およびベンズチアゾール硬化部位微細構造を形成し、およびしたがってそれらは本発明の組成物において使用するための求核性硬化補助剤類として適当でない。

【0050】

これらのパーフルオロエラストマー類にとって主要な、または唯一の硬化剤のどちらかとして有用であるには、窒素含有求核性化合物のレベルがパーフルオロエラストマー100部あたり約0.1から7部の求核性化合物であるべきであり、好ましくはパーフルオロエラストマー100部あたり1~5部の求核性化合物である。本明細書に用いられる際には、「部」は他に示さない限り重量部を指す。

【0051】

本発明の第2の実施態様において、第1の実施態様の硬化性パーフルオロエラストマー組成物は、C)硬化補助剤成分B)と別個の硬化剤を更に含む。したがって、本発明の第2の実施態様は、硬化剤C)の性質に依存して、パーフルオロエラストマー中に別個のタイプの架橋を形成することができる「二重の硬化」の硬化性パーフルオロエラストマー組成物のような概念であってもよい。二重に硬化されたパーフルオロエラストマー類は、2つの異なるタイプの硬化剤の利点から利益を得ることが可能である(例えば1つのタイプの硬化剤からの耐薬品性、および他の硬化剤からの耐熱性である。)。

【0052】

本発明の第1の実施態様において用いられるものと同様の求核性化合物を、この第2の実施態様において用いることができる。窒素含有求核性化合物が本発明の第2の実施態様において存在するレベルは、パーフルオロエラストマー100部あたり一般的に0.01から5部の求核性化合物である。好ましくは、パーフルオロエラストマー100部あたり0.05~3.0部の求核性化合物を用いる。パーフルオロエラストマー100部あたり5部を上回る求核性化合物を含む硬化性パーフルオロエラストマー組成物は、一般的にスコーチ性であり、および高いMooney粘度の組成物を与える。

【0053】

求核性化合物の適当なレベルを、硬化特性、例えば最大の移動ダイレオメーター(MDR)トルクおよび硬化性組成物の最小のMooneyスコーチを発展させる時間によって選択することができる。最適レベルはパーフルオロエラストマーおよび硬化剤C)の具体的な組み合わせに依存する。

【0054】

本実施態様において用いられる硬化剤C)は、パーフルオロエラストマーを架橋することが可能である化合物であり、例えば有機スズ化合物またはある種のアミノ基含有ベンゼン化合物である。適当な有機スズ化合物は、アリルスズ硬化剤、プロパルギルスズ硬化剤、トリフェニルスズ硬化剤、およびアレニルスズ硬化剤を含む。テトラアルキルスズ化合物類またはテトラアリールスズ化合物類は、ニトリル置換硬化部位と組み合わせて用いるのに好ましい有機スズ硬化剤である。使用される硬化剤C)の量は、パーフルオロエラストマー中の反応部分のタイプおよび濃度と同様に、最終生成物において所望される架橋の程度に必然的に依存する。一般に、ゴム100部あたり約0.5~10部(すなわちphr

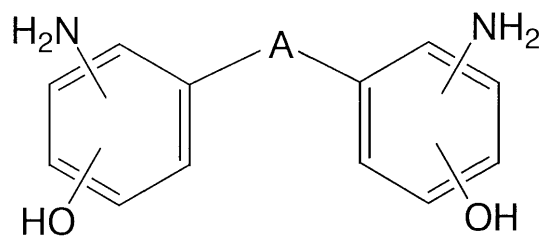
）の硬化剤Ｃ）を用いることができ、および１～４ｐｈｒは、大部分の目的に対して満足を与える。架橋は、２７５以上の温度でさえ熱的に安定である。

【００５５】

ニトリル含有硬化部位を含有するパーフルオロエラストマー類にとって有用なもう１つの好ましい硬化剤Ｃ）は、以下の式、ビス（アミノフェノール類）およびビス（アミノチオフェノール類）、

【００５６】

【化１】

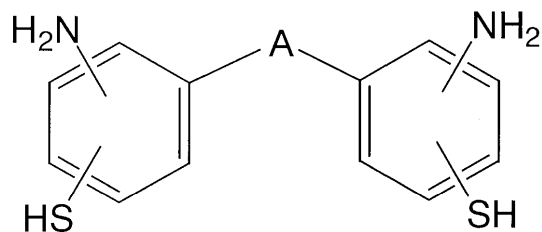


(XI)

および、

【００５７】

【化２】

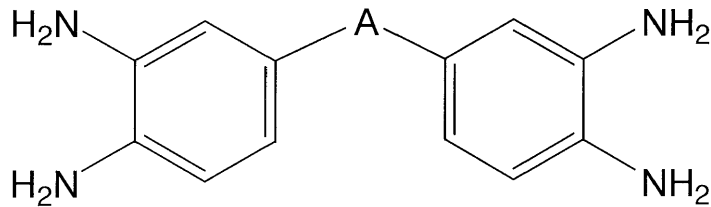


(XII)

および以下の式、

【００５８】

【化３】



(XII)

10

【 0 0 5 9 】

(式中、AはSO₂、O、CO、1～6炭素原子のアルキル、1～10炭素原子のパーフルオロアルキルまたは2つの芳香環を架橋する炭素-炭素結合である。)

のテトラアミン類を利用する。上記の式(XI)および(XII)中のアミノ基およびヒドロキシル基は、基Aに関して、メタおよびパラの配置において交換可能である。好ましくは、第2の硬化剤は、2,2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシルフェニル]ヘキサフルオロプロパン；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る化合物である。これらの好ましい硬化剤の第1は、ジアミノビスフェノールAFと呼ばれる。硬化剤はAngel oに対する米国特許第3,332,907号中に開示されるように調製されることが可能である。ジアミノビスフェノールAFを、好ましくは硝酸カリウムおよびトリフルオロ酢酸を用いる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)のニトロ化、引き続いて、好ましくは溶媒としてエタノールと、触媒として触媒量のパラジウムカーボンを用いる接触水素化を行うことにより、調製することができる。好ましいクラスのメンバーのうち、特に好ましい化合物は、3,3'-ジアミノベンジジンである。3,3'-ジアミノベンジジンの存在中で硬化されるカルボキシル化されたパーフルオロエラストマー類は、他の作用物質の存在下で硬化されたパーフルオロエラストマー類と比較して、一定の溶剤中で体積膨潤に対するより大きい耐性によって立証されるように、並外れて良好な耐溶剤性を示す。硬化剤のレベルは、加硫物の所望される特性を最適化するために選択されるべきである。一般に、ポリマー中に存在する全ての硬化部位と反応するのに必要とされる量をわずかに超える超過量の第2の硬化剤を用いる。典型的に、100部のポリマーあたり、重量の0.5～5.0部の硬化剤C)を必要とする。好ましい範囲は1.0～2.5部である。

20

30

【 0 0 6 0 】

意図された使用条件に対して適当な安定性を有する場合に、パーフルオロエラストマーの配合中で典型的に利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を、本発明の組成物に組み込むことができる。とりわけ、パーフルオロポリエーテル類の組み込みによって耐寒性を向上させることができる。

40

【 0 0 6 1 】

カーボンブラック充填剤は、組成物の弾性率、引張強さ、伸び率、硬度、耐摩擦性、伝導性、および加工性の均衡を保つための手段としてエラストマー類中に用いられる。パーフルオロエラストマー組成物中で、小さい粒径、高表面積のカーボンブラック類は好まれる充填剤である。通常選択されるグレードは、約14nmの典型的な平均粒径を有し、およびASTM D 1765にしたがって、No.1グループ中のN110で示される高度強化ブラックである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カーボンブラック類の具体的なクラスは、国際特許公開第95/22575号パンフレット中に記載されるものである。これらのカーボンブラック類は、ASTM D 3849によ

50

って測定される際に、少なくとも約100nmから約500nmの平均粒子サイズを有する。例は、N-991、N-990、N-908およびN-907で示されるMTブラック類（中程度のサーマルブラック）、および大きい粒子サイズのファーンズブラック類を含む。MTブラック類が好ましい。用いられるときは、1~70phrの大きな粒子サイズのブラックが一般的に十分であり、およびこの量は硬化時間を遅くしない。

【0062】

加えて、または代替として、フルオロポリマー充填剤類が組成物中に存在してもよい。一般的に、1~50部までのphrのフルオロポリマー充填剤を用い、好ましくは、少なくとも約5phrが存在する。フルオロポリマー充填剤は、微細に分割され、パーフルオロエラストマー組成物の製造および硬化に用いられる最も高い温度において固体である熱可塑性フルオロポリマーであることができる。固体とは、部分的に結晶質である場合に、フルオロプラスチックがパーフルオロエラストマーの加工温度を上回る結晶融解温度を有することを意味する。そのように微細に分割され、容易に分散されるフルオロプラスチック類は、一般的にミクロパウダー類またはフルオロ添加剤と呼ばれる。ミクロパウダー類は、通常、部分的に結晶質のポリマー類である。

10

【0063】

本発明の組成物中に用いられることが可能なミクロパウダー類は、テトラフルオロエチレン（TFE）ポリマー類として知られるポリマー類の群に基づくものを含むが、それらに制限されない。この群は、TFEのホモポリマー類（PTFE）および樹脂が非溶融加工性のままであるようにする低濃度の少なくとも1つの共重合可能な改質モノマー有するTFEのコポリマー類を含む。改質モノマーは、例えばヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（プロピルビニル）エーテル（PPVE）、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に側基を導入する別個のモノマーである。ポリマー中に共重合されるそのような改質体の濃度は、通常1モルパーセント未満である。本発明において用いられることが可能なPTFEおよび改質PTFE樹脂は、乳化重合から得られるものと同様に懸濁重合から得られるものを含む。

20

【0064】

ミクロパウダーの生産において用いられる高分子量のPTFEは、通常電離放射線にさらされて分子量を小さくされる。これは、PTFEが懸濁重合法によって生産される場合に粉碎を促進し、および破砕性を向上させるか、またはPTFEが乳化重合法によって生産される場合に、フィブリル化を抑制し、およびデアグロメレーションを向上させる。また、米国特許第3,956,000号において、Kuhlsらによって開示されるように、乳化重合法における分子量の適切な制御によって、TFEを重合化して、直接的にPTFEミ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号において、Morganは、乳化（分散）重合法によって生産される非溶融加工性、非フィブリル化改質PTFEを開示する。このポリマーは、エラストマー組成物中への剪断混合でフィブリル化するかわりにプレートリットを形成する。

30

【0065】

また、TFEポリマー類は、PTFEの溶融点を著しく下回る溶融点に低下させるのに十分な濃度の1つまたは複数のモノマー類の共重合ユニットを有するTFEの溶融加工性コポリマーを含む。そのようなコポリマー類は、一般的に $0.5 \sim 60 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内の溶融粘度を有するが、この範囲外の粘度もまた知られている。パーフルオロオレフィン類およびパーフルオロ（アルキルビニル）エーテル類が好ましいモノマー類である。ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロ（プロピルビニル）エーテルが最も好ましい。パーフルオロエラストマーの加工温度に関連する溶融温度での拘束を満たす場合に、FEP（TFE/ヘキサフルオロプロピレンコポリマー）およびPFA[TFE/パーフルオロ（プロピルビニル）エーテルコポリマー]のような溶融加工性TFEコポリマー類を用いることができる。これらのコポリマー類は、粒子サイズが許容可能である場合に、重合媒体から単離されたままの粉末形態において使用することもできるし、あるいはより大きな寸法の原料から出発して適当な粒子サイズまで粉碎することもできる。

40

50

【0066】

さらに好ましい充填剤は、無水シリカであり、一般的には酸性シリカまたはヒュームドシリカである。そのようなシリカ類は、Aerosil（登録商標）の商標下で、Degussa Aktiengesellschaft（Frankfurt, Germany）から入手可能である。特に有用なタイプは、Aerosil（登録商標）200シリカである。他の適当なシリカ類は、Tokuyama KK（東京、日本）から入手可能なReolosil（登録商標）シリカ類、例えばReolosil（登録商標）QS13、Reolosil（登録商標）QS102、およびReolosil（登録商標）QS30を含む。1～25 phrの量はHFの発生を低下させるのに効果的である。しかしながら、1～7 phr以下で使用する方が好ましい。なぜなら、より高濃度のシリカでは、高濃度のものを含む硬化されたパーフルオロエラストマーのシールの耐圧縮永久歪性が劣化し（すなわち増加し）、高圧縮永久歪および劣悪なシール特性を引き起こすからである。1 phr未満の無水シリカを用いる場合、多くの用途において腐食の程度が許容でなくなる。

10

【0067】

パーフルオロエラストマー、窒素含有求核性化合物、任意選択の硬化剤および標準的なゴム配合手順に用いる他の成分を混合することによって、本発明の硬化性組成物を調製することが可能である。例えば、該成分をゴム用2本ロール機上で、密閉式ミキサー（例えばバンパリーミキサー）中で、または押出機内で混合することが可能である。次に硬化性組成物を熱および/または圧力の適用によって架橋（すなわち硬化）することが可能である。圧縮成形を利用するとき、一般的に圧縮硬化サイクルに引き続いて、数時間にわたって300℃を上回る高温で圧縮硬化組成物を加熱する後硬化サイクルが行われる。

20

【0068】

本発明の硬化性組成物は、ガasket類、チューブおよびシール類の生産において有用である。そのような製品は、種々の添加剤を伴う硬化性組成物の配合調合物を圧力下で成形し、該成形品を硬化し、そして次にそれを後硬化サイクルにさらすことによって一般的に生産される。硬化された組成物は、優れた熱安定性および耐薬品性を有する。それらは半導体デバイスを製造するためのシール類およびガasket類のような用途において、および高温の自動車に使用するためのシール類においてとりわけ有用である。

30

【0069】

本発明は、全ての部は他に記載しない限り重量に基づく特定の実施態様によって現在説明される。

【0070】

（実施例）

（試験方法）

（硬化特性）

以下の条件の下でMonsanto MDR 2000機器を用いて硬化特性を測定した：

移動ダイ周波数：1.66 Hz

振動振幅：±0.5度

温度：他に記載しない限り199℃

試料サイズ：1.5インチ（38 mm）の直径を有するディスク

試験の継続時間：本発明の実施例に対して30分、比較例に対して20分

以下の硬化パラメータを記録した：

M_H ：N・m単位の最大トルクレベル

M_L ：N・m単位の最小トルクレベル

【0071】

以下の実施例中に記載された処方において記載されるように、適切な添加剤を配合したエラストマーから試験片を調製した。配合はゴム用ロール機上で実施された。ロール機にかけられた組成物を成形してシートにし、そして10 gの試料を打抜いてディスクとし、試

40

50

験片を形成した。

【0072】

正圧、および高温下に維持された機器のシール試験キャビティー中に試験片を設置することによって硬化特性を決定した。ディスクを回転させるのに必要とされる最大の振幅（トルク）での力は、ゴムの剛性（剪断弾性率）に比例する。このトルクを時間の関数として記録した。硬化の間にゴムの試験片の剛性が増加するために、試験は硬化性の測度を提供する。記録されるトルクが平衡または最大値に達した時、または予め決定された時間が経過した時のいずれかに、試験は完了する。カーブを獲得するのに必要な時間は、試験温度とゴム化合物の特性との関数である。

【0073】

10

（実施例1 - 4）

米国特許第5,789,489号において記載される一般の方法に本質的に従って、TFEのユニット48.8質量%、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル（PMVE）49.0質量%、および8-CNVEのユニット2.2質量%を含むパーフルオロエラストマーを調製し、そしてDow Corning Corporation（Midland、Michigan）から入手可能なD65水性のシリコーン脱泡剤の存在中で単離した。

【0074】

また、第1表中に示される割合において、本発明の窒素含有求核性化合物を用いて、ゴム用2本ロール機でパーフルオロエラストマーの試料を配合した。配合された組成物を、第1表において、実施例1（アニリン）、実施例2（ジフェニルグアニジン）、実施例3（t-ブチルカルバゼート）および実施例4（イミダゾール）と名づけた。また配合された組成物の硬化特性を第1表中に示した。

20

【0075】

本発明の一部でない窒素含有求核性化合物を含む比較例を作製し、そしてパーフルオロエラストマー組成物がTFE53質量%、PMVE44.6質量%、および8-CNVE2.3質量%であること以外は実施例1～4と同様の方法で試験した。比較例Aにおいて用いられる求核性化合物、オクタデシルアミン（Armeen 18 D）、および比較例Bにおいて用いられる1,8-ビス（ジメチルアミノ）ナフタレン（Proton-Sponge（登録商標））は、第1表中に示される硬化の間のトルク（ $M_H - M_L$ ）の微々たる上昇によって立証されるように、硬化剤としては作用しなかった。

30

【0076】

【表1】

(第1表)

組成(phr) ¹	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例A	比較例B
パーフルオロエラストマー	100	100	100	100	100	100
カーボンブラックMT	0	0	0	0	15	15
アニリン	1	0	0	0	0	0
ジフェニルグアニジン	0	1	0	0	0	0
t-ブチルカルバゼート	0	0	1	0	0	0
イミダゾール	0	0	0	1	0	0
Armeen 18D	0	0	0	0	1	0
プロトンスポンジ	0	0	0	0	0	1
硬化特性						
M _h (N.m)	0.277 ²	0.308	0.156	~0.26	0.244	0.164
M _h (N.m)	0.521	0.826	1.04	~0.5	0.268	0.205

¹ パーフルオロエラストマー100部あたりの部；² 177℃で硬化される

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. A) (1) テトラフルオロエチレン、(2) パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル類、パーフルオロ(アルコキシビニル)エーテル類、およびそれらの混合物からなる群から選択されるパーフルオロビニルエーテル、および(3) ニトリル含有フッ素化オレフィン類およびニトリル含有フッ素化ビニルエーテル類からなる群から選択される硬化部位モノマーの共重合ユニットを含むパーフルオロエラストマーと、

B) i) 複素環式第二級アミン類；ii) グアニジン類；iii) 40 と 330 との間の温度で、in-situで分解してグアニジンを生産する化合物；iv) 40 と 330 との間の温度で、in-situで分解して第一級アミンまたは第二級アミンを生産する化合物；v) 式 R₁-NH-R₂ の求核性化合物類(式中、R₁はH-、C₁~C₁₀脂肪族炭化水素基、または - 位に水素原子を有するアリール基であり、R₂は、C₁~C₁₀脂肪族炭化水素基、または - 位に水素原子を有するアリール基、-CONHR₃、-NHCO₂R₃、または -OH・HOOC-C₇F₁₅であり、およびR₃はC₁~C₁₀脂肪族炭化水素基である)；およびvi) 式 HN=CR₄NR₅R₆ の置換されたアミジン類(式中、R₄、R₅、R₆は独立的にH-、アルキルまたはアリール基であり、およびR₄、R₅、およびR₆の少なくとも1つがH-ではない)からなる群から選択される窒素含有求核性化合物と

を含むことを特徴とする硬化性組成物。

2. 前記求核性化合物はアニリンであることを特徴とする前記1に記載の組成物。

3. 前記求核性化合物はジフェニルグアニジンであることを特徴とする前記1に記載の組成物。

4. 前記求核性化合物は、ベンズアミジンおよびN-フェニルベンズアミジンからなる群から選択される置換されたアミジンであることを特徴とする前記1に記載の組成物。

5. 前記求核性化合物はt-ブチルカルバゼートであることを特徴とする前記1に記載の組成物。

6. 前記求核性化合物はイミダゾールであることを特徴とする前記1に記載の組成物。

7. 前記求核性化合物はメチルアミンであることを特徴とする前記1に記載の組成物。

8. A) (1) テトラフルオロエチレン、(2) パーフルオロ(アルキルビニル)エ

ーテル類、パーフルオロ（アルコキシビニル）エーテル類、およびそれらの混合物からなる群から選択されるパーフルオロビニルエーテル、および（３）ニトリル含有フッ素化オレフィン類およびニトリル含有フッ素化ビニルエーテル類からなる群から選択される硬化部位モノマーの共重合ユニットを含むパーフルオロエラストマーと、

B) i) 複素環式第二級アミン類；ii) グアニジン類；iii) 40 と 330 との間の温度で、*in-situ*で分解してグアニジンを生産する化合物；iv) 40 と 330 との間の温度で、*in-situ*で分解して第一級アミンまたは第二級アミンを生産する化合物；v) 式 R_1-NH-R_2 の求核性化合物類（式中、 R_1 はH-、 $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基、または - 位に水素原子を有するアリール基であり、 R_2 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基、- 位に水素原子を有するアリール基、 $-CONHR_3$ 、 $-NHCO_2R_3$ 、または $-OH \cdot HOOC-C_7F_{15}$ であり、および R_3 は $C_1 \sim C_{10}$ 脂肪族炭化水素基である）；およびvi) 式 $HN=CR_4NR_5R_6$ の置換されたアミジン類（式中、 R_4 、 R_5 、 R_6 は独立的にH-、アルキルまたはアリール基であり、および R_4 、 R_5 、および R_6 の少なくとも1つがH-ではない）からなる群から選択される窒素含有求核性化合物と、
C) 前記窒素含有求核性化合物B) 以外の硬化剤とを含むことを特徴とする硬化性組成物。

10

9. 前記硬化剤C) が、有機スズ化合物類、ビス（アミノフェノール）化合物類、ビス（アミノチオフェノール）化合物類およびテトラアミン類からなる群から選択されることを特徴とする前記8に記載の組成物。

10. 前記硬化剤C) はテトラフェニルスズであることを特徴とする前記9に記載の組成物。

20

11. 前記硬化剤C) は、ジアミノビスフェノールAFであることを特徴とする前記9に記載の組成物。

12. 前記前記C) は3, 3' - ジアミノベンジジンであることを特徴とする前記9に記載の組成物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/57 (2006.01) C 0 8 K 5/57
C 0 9 K 3/10 (2006.01) C 0 9 K 3/10 M

(72)発明者 ピーター エイ・モーゲン
 アメリカ合衆国 1 9 8 1 0 デラウェア州 ウィルミントン ウェイラーズ ベンド 6
 (72)発明者 ウォルター ダブリュー・シュミエゲル
 アメリカ合衆国 1 9 8 0 7 デラウェア州 ウィルミントン ハスレット ウェイ 7

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特公昭 5 3 - 0 2 0 5 4 4 (J P , B 1)
 特開平 0 3 - 1 9 7 5 4 5 (J P , A)
 特開平 1 0 - 1 0 1 9 8 5 (J P , A)
 特開平 1 1 - 1 0 2 9 0 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 1 7 1 2 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 3 4 3 8 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 2 3 1 4 3 5 (J P , A)
 国際公開第 9 8 / 0 2 3 6 7 5 (W O , A 1)
 国際公開第 0 0 / 0 4 2 1 0 0 (W O , A 1)
 国際公開第 0 0 / 0 4 3 3 4 9 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 IPC C08K 3/00-13/08
 C08L 1/00-101/14