

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5329406号
(P5329406)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 27/12 (2006.01)	C08L 27/12
C08K 3/04 (2006.01)	C08K 3/04
C08K 5/29 (2006.01)	C08K 5/29
C08J 3/24 (2006.01)	C08J 3/24 C E W

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-521891 (P2009-521891)
(86) (22) 出願日	平成19年7月11日 (2007.7.11)
(65) 公表番号	特表2009-544814 (P2009-544814A)
(43) 公表日	平成21年12月17日 (2009.12.17)
(86) 國際出願番号	PCT/US2007/073211
(87) 國際公開番号	W02008/014119
(87) 國際公開日	平成20年1月31日 (2008.1.31)
審査請求日	平成22年6月22日 (2010.6.22)
(31) 優先権主張番号	11/459,458
(32) 優先日	平成18年7月24日 (2006.7.24)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(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	100092783 弁理士 小林 浩
(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
(74) 代理人	100093676 弁理士 小林 純子
(74) 代理人	100114409 弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐スコーチ性フルオロポリマー組成物類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) モノ-アミジン及びトリフルオロ酢酸から誘導される硬化触媒と、
(b) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を含むフルオロポリマー、とを含む硬化性組成物。

【請求項 2】

- (a) モノ-アミジンおよびトリフルオロ酢酸から誘導される硬化触媒と、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を含むフルオロポリマーとを含む混合物を形成する工程と；

(b) 混合物を成形する工程と；

(c) 上記成形済み混合物を硬化させる工程と；所望により、

- (d) 前記硬化済み混合物を熱老化させる工程とを含む、フルオロポリマー組成物の製造方法。

【請求項 3】

完全フッ素化モノ-アミジンとトリフルオロ酢酸とから誘導される完全フッ素化モノ-アミジン塩を含む、フルオロポリマー組成物を硬化するための硬化触媒であって、前記フルオロポリマーが硬化部位を含む硬化触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【0001】

本発明は、アミジン含有硬化剤化合物、耐スコーキ性硬化性組成物を含むフルオロポリマー組成物及び耐スコーキ性フルオロポリマー組成物の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

フルオロポリマーとしては、例えば、架橋フルオロエラストマー、硬化性フルオロエラストマーガム、及び半結晶性フッ素樹脂が挙げられる。フルオロエラストマーは通常、高温及び過酷な化学的環境に対して耐性がある。このため、それらは、シール、ガスケット、及び高温及び／又は腐食性化学物質に曝される装置の成形部品として特に有用である。このような部品は、特に、自動車、化学的な加工処理、半導体、航空宇宙、及び石油産業にて使用される。

10

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

フルオロエラストマーは、多くの場合、硬化触媒の存在下で硬化を促進する硬化部位構成成分を含む。特定の硬化触媒の選択は多くの場合、フルオロエラストマーに含まれている硬化部位構成成分のタイプに依存する。従来の硬化触媒は、多くの場合、所望の水準のレオロジー制御が加工中にできない。硬化触媒は一般に、フルオロエラストマーの熱処理中に適切な硬化を確実にするために選択される。硬化触媒の選択が不適切である場合、フルオロエラストマーに悪影響を与え、熱処理中の架橋開始があまりに速く、組成物の粘度を増大させる場合がある。粘度増大により、処理装置内でフルオロエラストマーの望ましくないスコーキが生じる。より弱い反応開始力を持つように選択された硬化触媒は、スコーキを防止できるが、それに続くモールディング及び不十分な架橋による成形品の圧縮永久歪みなどの物理的性質に対して悪影響を与えることもある。

20

【課題を解決するための手段】**【0004】**

一態様においては、本発明は、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位並びにモノ-アミジン及び約-1～約4のpKa値を有する酸から誘導される硬化触媒を有するフルオロポリマーを含む組成物に関する。組成物は従来の熱処理中では、基本的に、耐スコーキ性である。耐スコーキ性は、フルオロエラストマー産業において利用される用語であり、化合物を物品形成工程全体にわたって、望ましい最終物品へと架橋する性能を維持しながら、標準的な温度範囲にて熱処理してよいことを示している。

30

【0005】

別の態様では、本発明は、硬化性組成物のスコーキ耐性を向上させる方法に関する。硬化性組成物のスコーキ耐性は、モノ-アミジン、ビス-アミジン、トリス-アミジン、又はテトラ-アミジンから誘導される硬化触媒と約-1～約4のpKa値を有する酸とをフルオロポリマー組成物と混合することによって向上する。フルオロポリマー組成物としては、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位が挙げられる。

【0006】

追加の態様では、フルオロポリマー組成物の製造方法は、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を有するフルオロポリマー及びモノ-アミジン、ビス-アミジン、トリス-アミジン、又はテトラアミジンから誘導される硬化触媒並びに約-1～約4のpKa値を有する酸を含む組成物の混合物を形成する工程、混合物を成形する工程、成形済み混合物を硬化させる工程、並びに所望により、硬化済み混合物を熱老化させる工程からなる。

40

【0007】

本発明は、シート、フィルム、ホース、ガスケット、及びO-リングなどの硬化性又は硬化済み組成物を含有する物品もまた提供する。本発明は、可視光に対して半透明であり又は透明ですらありつつも、良好な物理的性質及び低圧縮永久歪みを高温にて備えた物品のために特に望ましい。

50

【0008】

本発明の組成物は、窒素含有硬化部位モノマー（例えば、ニトリル基含有硬化部位モノマー）を使用することによる利点、例えば高温性能特性を保有する。同時に、組成物は改善された性質、例えばスコーチ耐性を示す。

【0009】

本発明の実施形態の詳細は、下記説明に記述されている。本発明のその他の特徴、目的、及び利点は、以下説明及び特許請求の範囲により明らかとなるであろう。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の組成物は、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を有するフルオロポリマー及び硬化触媒を含む。硬化触媒は、モノ・アミジン及び約-1～約4のpKa値を有する酸から誘導される。従来の熱処理中での新規組成物は、基本的に、耐スコーチ性である。 10

【0011】

ゴム特性であるスコーチは基本的に、早期架橋として定義される。スコーチは未硬化化合物が加工中に架橋する際に生じ、これにより形成作業が妨害され、基本的に最終物品の製造を台無しにする。特定材料のスコーチ特性は多くの場合、「スコーチ時間」として定義され、これは特定温度での加硫開始までの時間、即ち、任意の所与の温度で材料の加工が可能な時間を表す。ASTM規格D1646に記載されているムーニー粘度試験が多くの場合使用されて、配合ゴムのスコーチ特性が決定される。更に、化合物が、所定温度にて、加工中スコーチするまでの所要時間は、通常はムーニー試験の t_5 値を使用して測定する。 t_5 値とは、ムーニー値が5ポイント増加するために必要な時間である。ゴム加工時には、「スコーチ時間」が、加工中に蓄積される最大熱履歴及び最大時間より長いことが必要とされるため、より長い「スコーチ時間」、即ちより長い t_5 を備えた化合物が望ましい。「耐スコーチ性(scorch safe)」又は「耐スコーチ性(scorch resistant)」であると考えられている化合物は、形成プロセス全体を通して所与の温度で使用可能であり、かつ使用可能な物品へと架橋することが更に可能な化合物である。「耐スコーチ性」化合物を明確にする対応 t_5 値は、プロセスからプロセス並びに材料から材料において変化することが可能である。従って、当業者は、望ましい耐スコーチ性化合物を得るために、特定のプロセス条件、材料、及び材料の量を選択することができる。 20

【0012】

それらの比較的高い粘度及び比較的大きな比重故に、フルオロポリマーは一般に、他のゴム材料に対して通常使用されるものよりも高温で加工される。典型的プロセス温度は、約50～約150の範囲であり、通常は100である。本発明の目的のために、「耐スコーチ性」であると考えられる硬化性フルオロポリマー化合物は一般に、十分に大きな t_5 値を加工温度範囲において有していなければならない。最も好ましくは、80～110にて10分より大きい t_5 値が「耐スコーチ性」であると考えることができる。 30

【0013】

本発明は、硬化性組成物の耐スコーチ特性を向上させるために適用してよい。所望の耐スコーチ性組成物は、モノ・アミジン、ビス・アミジン、トリス・アミジン、又はテトラ・アミジンから誘導される硬化触媒と約-1～約4のpKa値を有する酸とをフルオロポリマー組成物と共に混合物に生成することによって得る。フルオロポリマー組成物としては、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位が挙げられる。硬化触媒は好ましくは、最初にアミジン組成物又は酸との塩を形成することにより混合してよく、続いて該塩をフルオロポリマー組成物と混合してよい。あるいは、酸及びアミジン化合物は、フルオロポリマーとその場混合されてよく、更に耐スコーチ性組成物を生成可能な硬化触媒を提供してよい。 40

【0014】

硬化触媒

本発明の硬化触媒は、アミジン化合物と特定のpKa特性を有する酸との組み合わせで

ある。特定の硬化触媒と、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を有するフルオロポリマーとの組み合わせにより、組成物の熱処理を向上させることができる。

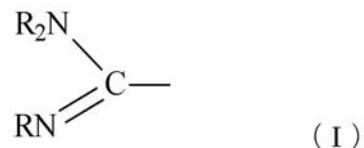
【0015】

硬化触媒としては、モノ - アミジン、ビス - アミジン、トリス - アミジン、若しくはテトラ - アミジン、又はこれらの任意の塩を挙げることも可能である。加えて、アミジン及び / 又はアミジン塩の組み合わせの 2 以上を使用することが可能である。好ましくは、モノ - アミジン、最も好ましくは完全フッ素化モノ - アミジンが利用される。

【0016】

別の実施形態では、アミジンは一般式 $X - Y (- Z)_n$ を有する化合物を含む。この化学式において、X は化学式 I の部分である。 10

【化1】



式中、各 R は独立して、H、任意的に置換されたアルキル、アルケニル、アリール、アルカリル、又はアルケニルアリール基であり、Y は結合又は連結基であり、Z は H 又は化学式 I に従う部分であり、それが X と同一でも異なっていてもよく、かつ n が 1 ~ 3 の整数である。加えて、アミジン含有硬化剤は、 $X Y Z_n$ 材料の塩を含み得るか、又は、 $X Y Z_n$ 材料の塩の前駆体が別個に又は混合物として提供され得る。 20

【0017】

「アルキル」とは、脂肪族炭化水素基を意味し、それは 1 ~ 約 15 個の炭素原子を有し、幾つかの実施形態では、1 ~ 約 10 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐状であってよい。「分枝状」とは、1 種類以上の低級アルキル基、例えばメチル、エチル、又はプロピルが直鎖アルキル鎖に結合していることを意味する。「低級アルキル」とは、1 ~ 約 6 個の炭素原子を鎖中に有し、それが直鎖又は分岐状であり得ることを意味する。アルキル基は、1 以上のハロ原子、シクロアルキル、又はシクロアルケニル基によって置換されることが可能である。 30

【0018】

「アルケニル」とは、炭素 - 炭素二重結合を含有する脂肪族炭化水素基を意味し、鎖中に 2 ~ 約 15 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖であり得る。好ましいアルケニル基は、2 ~ 約 10 個の炭素原子を鎖中に有し、より好ましくは 2 ~ 約 6 個の炭素原子を鎖中に有する。「低級アルケニル」とは、2 ~ 約 4 個の炭素原子を鎖中に有し、それが直鎖又は分岐鎖であり得ることを意味する。アルケニル基は、1 以上のハロ原子、シクロアルキル、又はシクロアルケニル基によって置換されることが可能である。

【0019】

「シクロアルキル」とは、約 3 ~ 約 12 個の炭素原子の非芳香族单環系又は多環系を意味する。代表的シクロアルキル環としては、シクロペンチル、シクロヘキシリル、及びシクロヘプチルが挙げられる。シクロアルキル基は、1 以上のハロ原子、メチレン、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アラルキル、ヘテロアラルキル、アリール又はヘテロアリールによって置換されていてよい。「ヘテロ」とは、1 以上の炭素原子が酸素、窒素、又はイオウで置き換わることを意味する。 40

【0020】

「シクロアルケニル」とは、炭素 - 炭素二重結合を含有し、約 3 ~ 約 10 個の炭素原子を有する非芳香族单環系又は多環系を意味する。シクロアルケニル基は、1 以上のハロ原子、又はメチレン、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アラルキル、ヘテロアラルキル、アリール又はヘテロアリール基によって置換されることが可能である。

【0021】

10

20

30

40

50

「アリール」とは、約6～約12個の炭素原子を含有する芳香族炭素環ラジカルを意味する。代表的アリール基としては、フェニル又はナフチルが挙げられ、1以上のアリール基置換基によって任意的に置換され、それが、同一でも異なっていてもよく、ここで、「アリール基置換基」としては、水素、アルキル、シクロアルキル、任意的に置換されたアリール、任意的に置換されたヘテロアリール、アラルキル、アラルケニル、アラルキニル、ヘテロアラルキル、ヘテロアラルケニル、ヘテロアラルキニル、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アラルコキシ、カルボキシ、アシル、アロイル、ハロ、ニトロ、シアノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、アラルコキシカルボニル、アシルアミノ、アロイルアミノ、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、及びその他の既知の基が挙げられる。

10

【0022】

「アルカリル」とは、アリール及びアルキルが先に記載した通りである、アリール-アルキル-基を意味する。「アルケニルアリール」とは、アリール及びアルケニルが先に記載した通りである、アリール-アルケニル-基を意味する。

【0023】

上記の化学基の説明は、当分野で既知であり、これらの説明は、受け入れられた意味を変更することを意図するものではない。

【0024】

一般式 $X - Y (- Z)_n$ において、Yは、結合又は連結基 R' であることができ、これは、ヘテロ原子、例えば、酸素、イオウ、リン、又は窒素などであってもよく、あるいはそれを含んでいてよい。連結基 R' は、1～約15個の炭素原子を有する、アルキル、アルケニル、アリール、又はアルカリル基であってよく、これは、直鎖又は分岐鎖でよく、かつ、非フッ素化、フッ素化、又は完全フッ素化であってもよい。nが1の場合、Yは結合又はO、S、若しくは二価のR' 基である。nが2の場合、連結基はN又は三価のR' 基である。nが3の場合、連結基はN (+) 又は四価のR' 基である。R' は置換又は非置換のメチル、メチレン、又はメチン基であってよい。従って、本発明の硬化剤はビス-アミジン、トリス-アミジン、又はテトラ-アミジンであってよい。

20

【0025】

一般式 $X - Y (- Z)_n$ において、Zは水素又は化学式 I に従う部分であり得、それがXと同一でも異なっていてもよい。

30

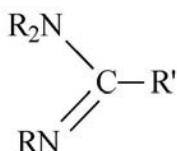
【0026】

一実施形態では、硬化触媒がアミジンのカルボキシレート塩類から選択され、アミジン及び/又は塩が所望により、フッ素化又は完全フッ素化され得る。

【0027】

好ましい実施形態では、硬化触媒は、化学式 (II) のアミジン化合物を含む。

【化2】



(II)

40

式中、各 R' は、H、又は任意的に置換されたアルキル、アルケニル、アリール、アルカリル、又はアルケニルアリール基であり、これは、非フッ素化、部分フッ素化、又は完全フッ素化されてもよい。R' の特定例としては、CF₃ (CF₂) 及びCF₃O(CF₂)_k (式中、kは0～10) のようなものが挙げられる。これらの材料の1つの部分集合としては、各Rが水素であるものが挙げられる。より特定した例としては、R' が化学式 CF₃、CF₃CF₂、CF₃CF₂CF₂、CF₃OCF₂CF₂、C₃F₇ 及びC₃F₇-O-CF (CF₃) を有する材料が挙げられる。最も好ましい実施形態では、硬化触媒は、完全フッ素化モノ-アミジンと完全フッ素化カルボン酸とから誘導される完全

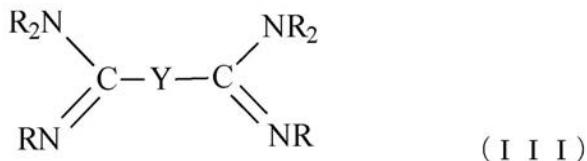
50

フッ素化モノ-アミジン塩である。このような塩類の例としては、 $\text{CF}_3 - \text{O} - \text{CF}_2 \text{C}$
 $\text{F}_2 \text{C} (= \text{NH}) \text{NH}_3^+ - \text{OCOCF}_3$ 、及び $\text{CF}_3 - \text{O} - \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{C} (= \text{NH})$
 $\text{NH}_3^+ - \text{OCOCF}_2 \text{CF}_2 \text{OCF}_3$ が挙げられる。

【0028】

一実施形態では、本発明で有用な硬化触媒のアミジン含有部分は、次化学式の化合物を含む。

【化3】



10

式中、Yは前述の連結基であり、例えば、 CX_2OCX_2 、 $(\text{CX}_2\text{OCX}_2)_p$ 又は $(\text{CX}_2\text{CX}_2)_p$ のようなもの（式中、pは1～5）であり、各Xが独立してH、F、又はC1であり、各Rは、H、C1～C8アルキル、アルケニル、C6～C15アリール、アルカリル、又はアルケナリルから独立して選択され、式中、Rは任意的に置換されている。ある種の態様では、各Rは、H、C1～C6のアルキル又はアルケニルから独立して選択され、Rは所望により、置換されている。特定の実施形態では、各RはHである。

【0029】

20

一実施形態では、一般式 XYZ_n において、nは1であり、ZはXである。

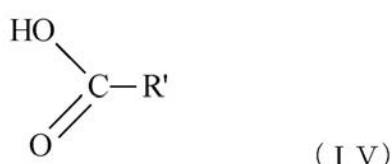
【0030】

-1～4、好ましくは-1～1のpKa値を有する酸を本発明のアミジンに添加する。酸は、選択されたアミジン化合物と混ぜ合わせてその塩を形成してもよく、或いは、フルオロポリマー組成物と共に酸とその場で混合されてもよい。

【0031】

好ましい実施形態では、酸は有機酸であり、最も好ましくは完全フッ素化有機酸である。完全フッ素化酸の非限定的実施例としては、次式からなる化合物が挙げられる。

【化4】



30

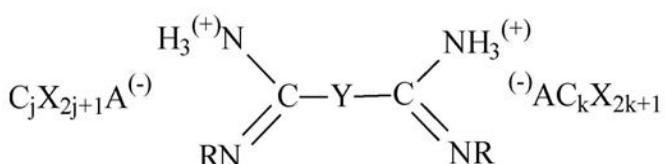
例えば、化学式 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_k\text{COOH}$ を有するような化学式IVの組成物（式中、kは1～10である）が、本発明において有用である。カルボキシル化合物が化学式 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_j\text{COOH}$ を有し、jが0～15であり、好ましくは0～8であり、かつある実施形態では、より好ましくは0～3である、組成物も有用である。モノ-アミジン塩類にとって好ましい酸類としては、トリフルオロ酢酸、ペルフルオロ-3-メトキシプロピオン酸、ペルフルオロプロパン酸及びペルフルオロブタン酸が挙げられる。

40

【0032】

本発明のアミジン酸硬化触媒の非限定的実施例は、次の化学式からなる化合物が挙げられる。

【化5】

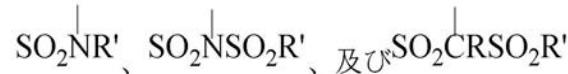
 $\text{AC}_k\text{X}_{2k+1}^{(-)}$

50

式中、 j 及び k は 1 ~ 約 1.2 の範囲であり、 n は 1 ~ 5 であり、 Y は前述の通りであり、各 X が独立して H、F、又は C 1 であり、各 R は、H、C 1 ~ C 8 アルキル、アルケニル、C 6 ~ C 15 アリール、アルカリル、又はアルケナリルから独立して選択され、式中、 R は任意的に置換され、A はアニオンである。類似の非限定的実施例としては、上記記載式のモノ -、トリス -、及びテトラ - が挙げられる。

【0033】

硬化触媒のための好適なアニオン類としては、所望の結果に悪影響を与えない任意の既知のアニオンが挙げられる。例えば、アニオンは、有機酸又は無機酸からの酸アニオン又は酸誘導体アニオンであり得る。アニオンの特定例としては、COO、SO₃、SO₂、SO₂NH、PO₃、CH₂OPPO₃、(CH₂O)₂PO₂、C₆H₄O、OSO₃、
【化6】



好ましくは COO、C₆H₄O、SO₃、OSO₃、又は
【化7】



及び幾つかの実施形態では、最も好ましくは、COO、SO₃、及びOSO₃が挙げられる。

【0034】

フルオロポリマー組成物

好適なフルオロポリマー類は、窒素含有モノマー、好ましくは、少なくとも 2 つの主要モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を含む。好適な主要モノマーの候補例としては、ペルフルオロオレフィン類（例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）及びヘキサフルオロプロピレン（HFP））、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、ペルフルオロビニルエーテル類（例えば、ペルフルオロアルキルビニルエーテル類及びペルフルオロアルコキシビニルエーテル類）、並びに所望により、オレフィン類などの水素含有モノマー類（例えば、エチレン、プロピレン、など）、並びにフッ化ビニリデン（VDF）が挙げられる。このようなフルオロポリマーとしては、例えば、フルオロエラストマーガム及び半結晶性フッ素樹脂が挙げられる。

【0035】

フルオロポリマーが過ハロゲン化され、好ましくは完全フッ素化された場合、それは、TFE 及び / 又は CTFE（所望により HFP を包含する）から誘導されるそのインターポリマー化単位を少なくとも 50 モル・パーセント (mol%) 含有する。フルオロポリマーのインターポリマー化単位の残部 (10 ~ 50 モル%) は、1 以上のペルフルオロビニルエーテル及び窒素含有硬化部位モノマー（例えば、ニトリル含有ビニルエーテル又はイミデート含有ビニルエーテル）からなる。硬化部位モノマーは、エラストマーの約 0.1 ~ 約 5 モル%（更に好ましくは、約 0.3 ~ 約 2 モル%）を占める。本発明は、特に、ペルフルオロエラストマーなどのペルフルオロポリマーを提供する際に有用である。

【0036】

フルオロポリマーがペルフルオロ化されていない場合、それは約 5 ~ 約 90 モル% の、TFE、CTFE、及び / 又は HFP から誘導されるそのインターポリマー化単位、約 5 ~ 約 90 モル% の、VDF、エチレン、及び / 又はプロピレンから誘導されるそのインターポリマー化単位、約 40 モル%までの、ビニルエーテルから誘導されるそのインターポリマー化単位、及び約 0.1 ~ 約 5 モル% の（より好ましくは、約 0.3 ~ 約 2 モル%）の、窒素含有硬化部位モノマーを含有してよい。

10

20

30

40

50

【0037】

本発明のフルオロエラストマー組成物は、例えば、化学式 $C F_2 = C F - R_f$ を有するもののようなフッ素化モノマーのインターポリマー化単位から誘導され、式中、 R_f はフッ素又は $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキルであり、水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィン類と共に、水素原子の半分未満がフッ素で置換されており、より好ましくは、水素原子の 4 分の 1 未満がフッ素で置換されており、かつその他の実施形態では、非フッ素化されている。幾つかの実施形態では、非フッ素化オレフィンは存在しない。

【0038】

本発明で有用な水素含有オレフィン類としては、化学式 $C X_2 = C X - R$ のものが挙げられ、式中各 X は独立して、水素又はフッ素又は塩素であり、 R は水素、フッ素、又は $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキルである。好ましいオレフィン類としては、部分フッ素化モノマー類（例えば、フッ化ビニリデン）又は水素含有モノマー類、例えば - オレフィン類を包含するオレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、など）が挙げられる。上述した物質類の組み合わせもまた有用である。

【0039】

完全フッ素化ビニルエーテル類もまた本発明のコモノマー類として適している。このようなペルフルオロビニルエーテル類としては、例えば、 $C F_2 = C F O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_2 O C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 C F_3$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F_2 C F_3$ 、及び $C F_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 C F_2 C F_3$ が挙げられる。

【0040】

有用なフルオロポリマーの一例は、テトラフルオロエチレン及び少なくとも 1 種類のペルフルオロアルキルビニルエーテルの主要モノマー単位で構成される。このようなコポリマー類では、共重合完全フッ素化エーテル単位は、ポリマー中に存在する全モノマー単位の約 1 ~ 約 60 モル%（より好ましくは、10 ~ 40 モル%）を占める。

【0041】

1 種類以上のその他のフルオロポリマー類を、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を有するフルオロポリマー中へ組み込んでよい。更に、1 種又は複数種の他のフルオロポリマー（1 種又は複数種のコポリマーを含み得る）を、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位を有するフルオロポリマー（コポリマーを含み得る）とブレンドすることができる。ブレンド及び／又はコポリマーにおいて有用なこのようなその他のフルオロポリマー類としては、前述した完全な配列が挙げられ、上のインターポリマー化単位を含むホモポリマー類及びコポリマー類を含む。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及び PFA（テトラフルオロエチレン - ペルフルオロビニルエーテル）が有用である。その他のフルオロポリマー（類）は、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位が無くてもよく、かつ／又は選択された硬化剤システムに適合した反応部位を含んでもよい。例えば、各々が窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位（ニトリル基を含むモノマーなど）を有する 2 つの異なるフルオロポリマーが、ブレンドされて本発明のフルオロポリマーを提供することが可能である。

【0042】

別のフルオロポリマーが、下記で述べるような別の硬化剤と共に含有されて、特定の性質を提供することが可能である。例えば、過酸化物硬化に適しているフルオロポリマー及び過酸化物硬化剤を含有させて、化学安定性を向上させることができる。このようなブレンドを使用して、得られるブレンドの熱安定性及び化学安定性のバランスをとり、経済的利点を提供することが可能である。これらのその他の硬化剤を使用して、窒素含有硬化部位モノマーを欠いているフルオロポリマーを含有させる必要なく、窒素含有硬化部位モノマーを有するフルオロポリマーのブレンドを硬化してもよい。

【0043】

10

20

30

40

50

窒素含有硬化部位モノマーを有するフルオロポリマー(類)は、好ましくは、本発明の組成物を欠く比較用フルオロポリマーと比べて向上した熱安定性を提供するのに十分な割合を組成物全体に対して占める。この量は一般に、本発明のフルオロポリマー全体の少なくとも25重量% (wt%)、より好ましくは少なくとも50重量%である。幾つかの実施形態では、フルオロポリマー構成成分は、窒素含有インターポリマー化単位を備えたフルオロポリマー(類)のみからなる。

【0044】

有用なフルオロポリマー類は、既知の方法にて調製されてよい。例えば、重合プロセスは、水性乳化重合又は有機溶媒中の溶液重合として、モノマーのフリーラジカル重合によって行うことができる。フルオロポリマーブレンドが望ましい場合には、好ましい組み込み経路は、選択された比でフルオロポリマーラテックスをブレンドし、続いて凝固し、乾燥させることによるものである。10

【0045】

末端基の性質及び量は、本発明のフルオロエラストマーにとって、重要ではない。例えば、ポリマーは、APS / 亜硫酸塩系によって生成されたSO₃(-)末端基を含有することができ、あるいは、ポリマーは、APS反応開始剤系によって生成されたCOO(-)末端基を含有してよく、あるいは、フルオロエラストマーは、「中性」末端基、例えばフルオロスルフィン酸塩反応開始剤系又は有機過酸化物の使用によって生成されたものを有することができる。任意の種類の連鎖移動剤が、末端基の数を著しく低減することができる。所望であれば、プロセス改善などのために、SO₃(-)などの強極性末端基の存在を最小化することができ、かつCOO(-)又はその他不安定末端基の場合、既知の後処理(例えば、脱カルボキシル化、後フッ素化)によって、量を減らすことができる。20

【0046】

硬化部位構成成分により、フルオロポリマーの硬化が可能となる。硬化部位構成成分は、部分的に又は完全にフッ素化することができる。少なくとも1つのフルオロポリマーの少なくとも1つの硬化部位構成成分は、窒素含有基を含む。本発明の硬化部位モノマーにおいて有用な窒素含有基の例としては、ニトリル、イミデート、アミジン、アミド、イミド、及びアミンオキシド基が挙げられる。有用な窒素含有硬化部位モノマーとしては、ニトリル含有フッ素化オレフィン類及びニトリル含有フッ素化ビニルエーテル類、例えば、CF₂=CFO(CF₂)_LCN; CF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)O]_q(CF₂O)_yCF(CF₃)CN; CF₂=CF[OCF₂CF(CF₃)]_rO(CF₂)_tCN; 及びCF₂=CFO(CF₂)_uOCAF(CF₃)CN(式中、L=2~12; q=0~4; r=1~2; y=0~6; t=1~4; 及びu=2~6)が挙げられる。このようなモノマーの代表例としては、CF₂=CFO(CF₂)₃OCAF(CF₃)CN、及びペルフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)が挙げられる。30

【0047】

本発明で有用な別の好適な硬化部位構成成分は、過酸化物硬化反応に関与することができるハロゲンを含有するフルオロポリマー又はフッ素化モノマー材料である。このようなハロゲンは、フルオロポリマー鎖に沿って、及び/又は末端位置に存在する場合がある。一般に、ハロゲンは臭素又はヨウ素である。フルオロポリマー鎖に沿った位置にハロゲンを導入するには、共重合が好ましい。この経路において、上述のフルオロポリマー構成成分の選択は、好適なフッ素化硬化部位モノマーと組み合わされる。プロモ-又はヨード-フルオロオレフィン類としては、プロモジフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、ヨードトリフルオロエチレン、1-プロモ-2,2-ジフルオロエチレン、及び4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1などが挙げられ、かつプロモ-又はヨード-フルオロビニルエーテル類の例としては、BrCF₂OCAF=CF₂、BrCF₂CF₂OCAF=CF₂、BrCF₂CF₂OCAF=CF₂、CF₃CF(Br)CF₂OCAF=CF₂などが挙げられる。加えて、非フッ素化プロモ又はヨードオレフィン類、例えば、臭化ビニル及び4-プロモ-1-ブテンを使用することができる。4050

【0048】

フルオロポリマーの側鎖位置の硬化部位構成成分の量は一般に、約0.05～約5モル%（より好ましくは、0.1～2モル%）である。

【0049】

硬化部位構成成分は、フルオロポリマー鎖の末端位置にも存在することが可能である。連鎖移動剤又は反応開始剤を使用して、末端位置にハロゲンを導入する。一般に、好適な連鎖移動剤は、ポリマー製造中に反応媒体に導入されるか、又は好適な反応開始剤から誘導される。

【0050】

有用な連鎖移動剤の例としては、次式 $R_f Z_x$ （式中、 R_f が、完全フッ素化され得る、置換又は非置換 $C_1 \sim C_{12}$ フルオロアルキルラジカルであり、 Z は、Br又はIであり、 x は、1又は2である）を有するものが挙げられる。臭化物を含む具体例としては、 $CF_2 Br_2$ 、 $Br(CF_2)_2 Br$ 、 $Br(CF_2)_4 Br$ 、 $CF_2(Cl)Br$ 、 $CF_3 CF(Br)CF_2 Br$ 等が挙げられる。10

【0051】

有用な反応開始剤の例としては、 $NaO_2S(CF_2)_nX$ （ X がBr又はI、及びnが1～10）が挙げられる。

【0052】

フルオロポリマー内の末端位置での硬化部位構成成分の量は通常、約0.05～約5モル%（より好ましくは、0.1～2モル%）である。20

【0053】

硬化部位構成成分の組み合わせもまた、本発明において有用である。例えば、過酸化物硬化反応に関与することができるハロゲン含有フルオロポリマーは、ニトリル基含有硬化部位構成成分などの窒素含有硬化部位構成成分もまた含有してよい。一般に、全硬化部位構成成分の約0.1～約5モル%（より好ましくは、約0.3～約2モル%）が、フルオロポリマー中に組み込まれる。

【0054】

有効量の硬化剤を使用して、フルオロポリマーを架橋させる。硬化剤の量が少なすぎる場合、フルオロポリマーが十分に架橋せず、所望の物理的性質が得られず、及び／又は希望したよりもゆっくりと架橋することがある。硬化剤の量が多すぎる場合、フルオロポリマーは、架橋して、より仕様にそぐわない材料となり得、及び／又は、所望のプロセス条件にとってあまりに急激に架橋する場合がある。組成物の特定部分の選択が、硬化剤の所望量に影響を与える。例えば、選択された充填剤のタイプ及び／又は量は、類似の、しかしながら未充填の組成物と比較して、硬化を遅らせたり速めたりする場合があるので、当業者は、既知の硬化剤量の適切な調整が必要である。30

【0055】

フルオロポリマーの組成もまた、1種類以上の硬化剤の量に影響を及ぼす。例えば、ニトリル基含有フルオロポリマーとニトリル硬化部位を欠く別のフルオロポリマーとのブレンドを使用する場合、第1選択硬化剤化合物の有効量を使用して、ニトリル基含有モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を有するフルオロポリマーを、その他のフルオロポリマーを架橋するために使用する第2選択硬化剤化合物の有効量と共に架橋する。第1及び第2選択硬化剤は、同一の又は異なった組成物を有してもよい。即ち、選択された硬化剤の1つ又は双方のいずれか一方が機能して、フルオロポリマーの1つ又は双方を架橋させることが可能である。40

【0056】

一般に、硬化剤（複数の組成物を包含してよい）の有効量は、重量ベースで100部（phr）のガム当たり0.1～10部（より好ましくは、0.5～5phr）の範囲内である。

【0057】

本発明の利点の1つは、視覚的に透明なフルオロエラストマー又はペルフルオロエラス50

トマーの形成に好適であることである。当然ながら、本発明のフルオロポリマーを混ぜ合わせる場合には、汚染物質によって透明度が損なわれないように、カーボンブラック、グリース、油、ダストなどの充填剤類は避けるべきである。

【0058】

フルオロポリマー組成物の硬化は、他のタイプの硬化剤を本発明の触媒と共に使用することにより改善することもできる。このような硬化剤の例が知られており、ビス・アミノフェノール類（例えば、米国特許第5,767,204号及び米国特許第5,700,879号）、ビス・アミドオキシム類（例えば、米国特許第5,621,145号）並びにアンモニウム塩類（例えば、米国特許第5,565,512号）を含む。加えて、ヒ素、アンチモン、及びスズの有機金属化合物を使用することが可能である（例えば、米国特許第4,281,092号及び米国特許第5,554,680号）。特定例としては、アリル-、プロパルギル-、トリフェニル-、アレニル-、及びテトラフェニルスズ並びにトリフェニルスズ水酸化物が挙げられる。10

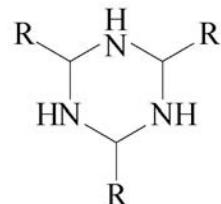
【0059】

本発明のフルオロエラストマー組成物は、1種類以上のアンモニア発生化合物を上記硬化剤と共に使用して硬化することができる。「アンモニア発生化合物」は、周囲条件で固体又は液体であるが、硬化条件下でアンモニアを発生する化合物を含む。このような化合物としては例えば、ヘキサメチレンテトラミン（ウロトロピン）、ジシアンジアミド、及び式 $A^{w+}(NH_3)_xY^{w-}$ の金属含有化合物を含み、式中、 A^{w+} は金属カチオン、例えば Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 、及び Ni^{2+} であり； w は金属カチオンの価数に等しく； Y^{w-} は対イオンであり、典型的には、ハロゲン化物、サルフェート、ニトレート、アセテートなどであり；かつ x は1～約7の整数である。20

【0060】

次式を有するものなどの置換及び非置換トリアジン誘導体類もまたアンモニア発生化合物として有用である。

【化8】



30

式中、Rは水素原子又は1～約20個の炭素原子を有する置換若しくは非置換のアルキル、アリール、若しくはアラルキル基である。特定の有用なトリアジン誘導体類としては、ヘキサヒドロ-1,3,5-s-トリアジン及びアセトアルデヒドアンモニア3量体が挙げられる。

【0061】

窒素含有硬化部位モノマー含有フルオロポリマーのみを包含する本発明のフルオロエラストマー組成物は、1種類以上の過酸化物硬化剤を前述の硬化剤と共に使用して硬化することができる。好適な過酸化物硬化剤は通常、例えば、PCT国際公開特許WO99/48939（本明細書に参考として組み込まれる）に記載されているように、硬化温度にてフリーラジカルを生成するものである。ジアルキル過酸化物及びビス（ジアルキル過酸化物）（その各々は、50℃を超える温度にて分解する）が、特に好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素原子に結合した三級炭素原子を有するジ-第3-ブチルペルオキシドを用いることが好ましい。この種の過酸化物で最も有用なものは、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3及び2,5-ジメチル-2,5-ジ（第3-ブチルペルオキシ）ヘキサンである。他の過酸化物は、過酸化ジクミル、過酸化ジベンゾイル、第3ブチル過安息香酸、'，'-ビス（t-ブチルペルオキシ-ジイソプロピルベンゼン）及びジ[1,3-ジメチル-3-（t-ブチルペルオキシ）-ブチル]カーバー

40

50

ボネットのような化合物から選択することが可能である。一般に、ペルフルオロエラストマー 100 部当たり約 1 ~ 3 部の過酸化物が使用される。

【0062】

本発明で有用な別の硬化剤は、一般式 $\text{CH}_2 = \text{CHR}_f \text{CH} = \text{CH}_2$ を有し、式中、1 以上の H 原子が F などのハロゲン原子により置き換えられてもよく、かつ R_f が $C_1 \sim C_8$ の直鎖又は分枝鎖であり、少なくとも部分的にフッ素化されたアルキレン、シクロアルキレン、又はオキシアルキレンであってよい。同様に、ペンダント基 ($\text{CH}_2 = \text{CHR}_f$) を含有するポリマーもまた、本発明の硬化剤として有用である。このような硬化剤については、例えば、米国特許第 5,585,449 号に記載されている。

【0063】

硬化剤(類)の組み合わせは一般に、全フルオロポリマー量の約 0.01 ~ 約 10 モル% (より好ましくは、約 0.1 ~ 約 5 モル%) である。

【0064】

フルオロポリマー組成物は、硬化性フルオロポリマー配合物にて一般に用いられている補助剤のうち任意のものを含むことができる。例えば、多くの場合、硬化剤系の一部としてフルオロポリマー組成物とブレンドされる材料の 1 つは、過酸化物硬化剤と協働して有用な硬化を提供することができる多価不飽和化合物で構成される助剤 (場合により、共硬化剤 (co-curtative) とも呼ばれる) である。これらの助剤は、過酸化物硬化剤と組み合わされると特に有用である。前記助剤(類)は一般に、フルオロポリマー 100 部当たり (phr)、架橋助剤 0.1 ~ 10 部、好ましくは 1 ~ 5 phr に相当する量で添加することができる。本発明の有機オニウム化合物と共に使用するのに有用な架橋助剤の例としては、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)、トリアリルホスフィレート、N,N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリルホスホラミド、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、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、及びトリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートが挙げられる。トリアリルイソシアヌレートが特に有用である。他の有用な助剤としては、欧州特許第 0661304A1 号、欧州特許第 0784064A1 号、欧州特許第 0769521A1 号、及び米国特許第 5,585,449 号に開示されているビスオレフィン類が挙げられる。

【0065】

このため、本発明の特定の組成物は、2種類又はそれ以上のフルオロポリマー(類)(少なくとも 1 種類のフルオロポリマーが、窒素含有硬化部位モノマーから誘導されるインターポリマー化単位を含んでいることが条件である)、アミジン硬化剤、1種類以上のフルオロポリマー(類)を架橋させるように選択された過酸化物硬化剤及び所望によりトリアリルイソシアヌレートなどの架橋助剤を含んでよい。

【0066】

カーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、フルオロポリマー充填剤を包含する充填剤などの添加剤及び通常はフルオロポリマー・コンパウンディングにて利用される加工助剤は、組成物中へ組み込むことができるが、意図した使用条件で適切な安定性を有することができる。幾つかの実施形態では、組成物の透明度に悪影響を与える添加剤は避ける。特に、ペルフルオロポリエーテル類を組み込むことによって、低温性能を向上させることができる。例えば、米国特許第 5,268,405 号を参照のこと。

【0067】

カーボンブラック充填剤を使用して、組成物の引張応力、引張り強度、伸長、硬度、磨耗耐性、伝導度、及び加工可能性などの性質を調整することができる。好適例としては M T ブラックス (メディアム・サーマル・ブラック) (名称: N-991、N-990、N-908、及び N-907)、F E F N-550、並びに大粒径ファーネスブラックが挙げられる。大型粒子ブラックを使用した場合、フルオロポリマー 100 部当たり (phr) 1 ~ 70 部の充填剤で一般に十分である。

10

20

30

40

50

【0068】

1種類以上の酸受容体もまた配合物へ添加することができる。しかし、抽出可能金属化合物の存在が好ましくない場合（例えば、半導体応用の場合）、無機酸受容体の使用は最小限にするべきであり、好ましくはその使用を完全に避けるべきである。一般に使用される酸受容体としては、例えば、酸化亜鉛、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素（シリカ）などが挙げられる。これらの化合物は一般に、硬化工程中に遭遇する可能性があるような高温にて、又はフルオロポリマーを機能させようとする温度にて、発生し得る任意のHF又はその他の酸類を結合するために、フルオロポリマー配合物内で使用される。

【0069】

10

本発明の硬化性フルオロポリマー組成物はまた、過酸化物硬化性フルオロポリマー組成物などのその他の硬化性フルオロポリマー組成物と混ぜ合わせてもよい。これらの追加の硬化性フルオロポリマー組成物はまた、コモノマーとしての硬化部位モノマーを少量含んでもよい。好適な硬化部位モノマーは、硬化剤（例えば、過酸化物）及び、好ましくは助剤と混ぜ合わされた際に、硬化した組成物を提供するようなものである。好ましくは、これらの硬化部位モノマーは、少なくとも1つのハロ基（例えば、プロモ基又はヨード基）を含む。

【0070】

硬化性組成物の製造方法

硬化性フルオロポリマー組成物は典型的には、1以上のフルオロポリマー（類）、硬化触媒、任意の選択された添加剤又は添加剤類、任意の追加の硬化剤類（所望する場合）、及び任意の他の補助剤類（所望する場合）を、従来のゴム加工装置中で混合することにより調製することができる。所望量のコンパウンドィング成分及びその他の従来補助剤又は成分を、未加硫フルオロカーボンガムストックへ添加し、内部ミキサー（例えば、バンベリーミキサー（Banbury mixers））、ロールミル、又は任意のその他の従来型混合装置のような通常ゴム混合装置のうち任意のものを用いて、及び密に混合する、又はそれらと配合することができる。混合プロセス中の混合物温度は通常、約110℃を超えてはならない。混合中、構成成分類及び補助剤類をゴム全体に均一に分配することが望ましい。

20

【0071】

硬化触媒構成成分は、フルオロポリマー組成物と幾つかの形態でブレンドしてよい。酸及びアミジン構成成分を混ぜ合わせて、塩を形成してよい。次に、塩をフルオロポリマー組成物とブレンドしてよい。あるいは、硬化触媒のアミジン及び酸構成成分は、個々の成分としてフルオロポリマー組成物中へブレンドしてよい。

30

【0072】

次に、押出成形（例えば、フィルム、チューブ、若しくはホースの形状へ）又はモールディング（例えば、シート又はO-リングへ）などによって、混合物を加工及び成形する。次に、成形物品を加熱して、フルオロポリマー組成物を硬化させ、硬化物を形成することができる。

【0073】

40

本発明の意義は、硬化性組成物の熱処理及び成形において現実のものとなる。本発明にて利用される硬化触媒は、硬化性組成物のスコーチを防止するように選択される。好ましくは、耐スコーチ性又はスコーチ耐性は、ASTM D1646に従った、80～110℃の範囲の温度における10分より大きいt₅値によって確認する。

【0074】

コンパウンド混合物を引き続いで成形又はプレス加硫することは通常、混合物を硬化するのに十分な温度で、所望の時間亘って、好適な圧力下で実施される。一般に、これは、約95～約230℃であり、好ましくは、約150～約205℃であり、約1分～15分の間隔であり、通常は5分～30分である。通常、約700kPa～約21,000kPaの圧力をモールド内のコンパウンド混合物に与える。最初に、モールドを離型剤でコーティングしてベークすることが可能である。

50

【0075】

次に、成形混合物又は圧力硬化物を、完全に硬化させるのに十分な温度及び時間にて後硬化（例えば、オープン内で）させるが、通常は、約150～約300であり、典型的には、約230であり、期間は、約2時間～50時間以上であり、一般に、物品の断面厚みと共に増加させる。厚みのある部分では、後硬化中の温度は通常、前記範囲の下限から所望の最高温度まで次第に上昇する。最高使用温度は好ましくは約300であり、この値を約4時間以上保持する。本後硬化工程は通常、架橋を完成させるが、更に硬化した組成物から残留揮発物を放出させることが可能である。好適な後硬化サイクルの一例は、成形部品を窒素又は空気下に6条件工程を使用して加熱させることを含む。第1に、温度を25～200まで6時間かけて上昇させ、次に部品を200にて16時間保持し、その後、温度を200～250へ、2時間かけて上昇させる。次に、部品を250にて8時間保持し、その後、温度を250～300へ、2時間かけて上昇させる。次に、部品を300にて16時間保持する。最後に、オープンの熱を遮断する等により、部品を周囲温度に戻す。

【0076】

好ましい光学的に透明な本発明のフルオロポリマーは、可視光（約390～800ナノメートル）に対応する波長帯で、電磁放射線を本質的に送達することができる。幾つかの実施形態では、フルオロポリマーは、約25%～約95%で送達させつつも、幾らかの光を遮蔽する。特定の実施形態では、約35%～約75%の光を、ポリマーを通して到達することができる。これらの範囲は、それらの終点間にある全てのレベルを包含する。より多くの光が遮蔽されると、フルオロポリマーは半透明であるということができる。本発明の幾つかの態様では、フルオロポリマーは、約50%未満のヘイズ値、及び約25%超の透明度を有する。

【0077】

本発明に係るフルオロポリマーの光学特性は、「ヘイズガード・プラス（haze-gard plus）」露出計（BYK-ガードナー（BYK-Gardner）（米国メリーランド州シルバースプリング））、又はラムダ20UV-VIS分光光度計（パーキンエルマー社（PerkinElmer）（マサチューセッツ州ウェルズリー））（既知の方法を使用）を使用して測定できる。更なる指針は、ASTM D-1033標準試験法（透明プラスチックのヘイズ及び視感透過率）及びASTM D1003-92に見出せる。

【0078】

フルオロポリマー組成物は、O-リング、ガスケット、管類、及びシールなどの物品の製造において、特に透明ペルフルオロエラストマー物品が所望される場合に、有用である。このような物品は、フルオロポリマー組成物の混合配合物を各種添加剤と共に、加圧下で物品を硬化させ、次に後硬化サイクルをそれに施して成形することにより製造される。無機酸受容体無しで処方された硬化性組成物は、半導体装置を製造するためのシール及びガスケットなどの応用に、そして高温での自動車用途のためのシールに特に適している。

【0079】

以下の実施例により、本発明を更に説明する。

【実施例】

【0080】

特に注記がない限り、実施例及び明細書の残りの中の全ての部、百分率、比などは重量による。実施例の中で用いられる全ての試薬は、例えば、シグマ-アルドリッヂ社（Sigma-Aldrich Company）（ミズーリ州セントルイス（Saint Louis））などの一般化学品供給業者から購入したか、又は入手できるか、あるいは従来の方法によって合成してもよい。

【0081】

以下の実施例においてこれらの略語を使用する：g = グラム、min = 分、mol = モル；mmol = ミリモル、phr = 100部のガム当たりの部数、hr = 時間、= 摂氏温度、mL = ミリリットル、L = リットル、psi = 平方インチ当たりのポンド数、MPa = メガパスカル、及びN-m = ニュートン・メートル。

10

20

30

40

50

【0082】

幾つかの実施例にて報告されているような pK_a 値は、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 699 (1989) 及び J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 521 (1990) から得られ、かつてトラクロロメタンの希釈溶液内での有機酸の解離定数として報告された。本発明の目的のために、 pK_a 値は、水中、テトラクロロメタン中、又はピリジン中のいずれかにおける測定によって決定される。当業者は、選択した酸の溶解度に基づいて、適切な溶媒を選択することができる。

【0083】

実施例全体を通して、以下の略称を使用する。

【表 A】

略称	説明	
TFE	テトラフルオロエチレン	
PMVE	ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)	
MV5CN	$CF_2=CF(O(CF_2)_5CN$	
MA	ペルフルオロ-3-メトキシプロピルアミジン	
触媒A	ペルフルオロ-3-メトキシプロピルアミジントリフルオロアセテート	
触媒B	ビス-[ペルフルオロ-3-メトキシプロピルアミジン]ペルフルオロアジペート	
触媒C	ペルフルオロ-3-メトキシプロピルアミジンペルフルオロ-3-メトキシプロピオネート	
触媒D	ペルフルオロ-3-メトキシプロピルアミジニアセテート	20
触媒E	ペルフルオロアジポニトリルビスマジンジアセテート	
触媒F	ペルフルオロ-3-メトキシプロピルアミジントリフルオロメタンスルホネート	
フルオロポリマーA	水性乳化重合によって調製された、65.7モル%のTFE、33.0モル%のPMVEのコポリマー、及び1.3モル%のMV5CNのコポリマー。	

【0084】

アミジン調製

MA の調製 - ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン、 $CF_3OCF_2CF_2C(NH)NH_2$

ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピオニルフルオライド、 $CF_3OCF_2CF_2COOF$ の試料 (1561 g、6.7モル) (米国特許第5,235,094号で記載の如く調製した $CH_3OCF_2CF_2COOCH_3$ を、米国特許第2,713,593号及びPCT国際公開特許WO98/50603に記載されている電気化学的にフッ素化することにより入手) を余剰メタノールと反応させた。メチルペルフルオロ - 3 - メトキシプロピオネート $CF_3OCF_2CF_2COOCH_3$ (1463グラム、6.0モル) は、水を添加し、次にフルオロケミカル生成物の下相を蒸留することによって分離した。機械的攪拌機を装着した5リットル(L)フラスコに、ジメチルホルムアミド中メチルペルフルオロ - 3 - メトキシプロピオネート (1463グラム、6.0モル) を充填し、過剰アンモニア (125グラム、7.4モル) と反応させ、真空によってメタノールを除去した。ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミドのジメチルホルムアミド溶液を、まず -10 でピリジン (1160グラム、14.7モル) と反応させ、次にトリフルオロ無水酢酸 (1493グラム、7.1モル) (アルドリッヂ(ウィスコンシン州ミルウォーキー)から入手可能) と反応させる。18 の沸点を有するペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルニトリル (1165グラム、5.5モル) を、蒸留によって反応混合物から分離した。機械的攪拌機を装着した1リットル(L)フラスコに、ジエチルエーテル中ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルニトリル (120グラム、0.6モル) を充填し、-10 にてアンモニア (16グラム、0.9モル) と反応させ、真空乾燥後に31 の融点を有するペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン (106グラム、0.5モル) を得て、フッ素及びプロトンNMRにて構造を確認した。

【0085】

触媒の調製

触媒 A - ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジントリフルオロアセテート
電磁攪拌器を装着した 100 mL フラスコに、上記で調製したペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン (8.1 グラム、0.04 モル) (メタノール中に溶解) を充填し、トリフルオロ酢酸 (4.1 グラム、0.04 モル) (アルドリッチから入手可能) (pKa = 0.52) にて滴定した。ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジントリフルオロアセテート (10 グラム、0.03 モル) を真空乾燥後に分離した。構造は、フッ素及びプロトン NMR により確認した。

【0086】

触媒 B - ビス - [ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン] ペルフルオロアジペート

電磁攪拌器を装着した 100 mL フラスコに、上記で調製したペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン (20 グラム、0.09 モル) (メタノール中に溶解) を充填し、米国特許第 5,488,142 号に記載されている様なジメチルアジパートの直接フッ素化により調製したペルフルオロアジピン酸 (12.7 グラム、0.05 モル) にて滴定し、水の加水分解後にペルフルオロアジピン酸を分離した。ビス - [ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン] ペルフルオロアジペート (24 グラム、0.03 モル) を真空乾燥後に分離した。構造は、フッ素及びプロトン NMR により確認した。

【0087】

触媒 C - ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジンペルフルオロ - 3 - メトキシプロピオネート

電磁攪拌器を装着した 100 mL フラスコに、上記で調製したペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン (20 グラム、0.09 モル) (メタノール中に溶解) を充填し、上記で調製したペルフルオロ - 3 - メトキシプロピオニルフルオライドから調製したペルフルオロ - 3 - メトキシプロピオン酸 (20.2 グラム、0.09 モル) にて滴定し、水で加水分解させた。ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジンペルフルオロ - 3 - メトキシプロピオネート (34 グラム、0.07 モル) を真空乾燥後に分離した。構造は、フッ素及びプロトン NMR により確認した。

【0088】

触媒 D - ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジンアセテート

電磁攪拌器を装着した 100 mL フラスコに、上記で調製したペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン (50 グラム、0.22 モル) (メタノール中に溶解) を充填し、酢酸 (14.5 グラム、0.24 モル) (アルドリッチから入手可能) (pKa = 4.76) にて滴定した。ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジンアセテート (47 グラム、0.16 モル) を真空乾燥後に分離した。構造は、フッ素及びプロトン NMR により確認した。

【0089】

触媒 E - ペルフルオロアジポニトリルビスマジニアセテート

電磁攪拌器を装着した 100 mL フラスコに、米国特許第 5,488,142 号に記載されている様なジメチルアジパートの直接フッ素化により調製されたペルフルオロアジポニトリルビスマジン (50 グラム、0.17 モル) を充填し、メタノリシス後にペルフルオロアジペートを分離し、引き続きアミジンを調製するための前述の同一化学反応を施し、メタノールに溶解させ、次に酢酸 (22 グラム、0.37 モル) (アルドリッチから入手可能) (pKa = 4.76) にて滴定した。ペルフルオロアジポニトリルビスマジニアセテート (68 グラム、0.17 モル) を真空乾燥後に分離した。構造は、フッ素及びプロトン NMR により確認した。

【0090】

触媒 F - ペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジントリフルオロメタンスルホネート

電磁攪拌器を装着した 100 mL フラスコに、上記で調製したペルフルオロ - 3 - メトキシプロピルアミジン (10 グラム、0.04 モル) (メタノール中に溶解) を充填し、

10

20

30

40

50

トリフルオロメタンスルホン酸（6.6グラム、0.04モル）（3M社（ミネソタ州セントポール）から入手可能）（ハメット酸度関数、 $H_\alpha = -13.8$ ）にて滴定した。当業者は、-13.8というハメット酸度関数は、<-1という対応 pK_a 有すると理解している。ペルフルオロ-3-メトキシプロピルアミジントリフルオロメタンスルホネート（15.2グラム、0.04モル）を真空乾燥後に分離した。構造は、フッ素及びプロトンNMRにより確認した。

【0091】

（実施例1）

フルオロポリマーA（300グラム）を15cm（6インチ）の2ロールミルに巻きつけ、2~3分間、ポリマーが適切なゴムバンクを形成できるようなミルギャップ設定にて混合させる。多量の触媒Aは、表1にて示したように、ゴムバンクへとゆっくりと約2分間かけて添加した。約3~4分かけて、6個のクロスカット（各面に3個）を形成した。次に、化合物をミルから外し、ギャップを最も狭い設定とした。次に、化合物を最も狭い設定で、縛り付けることなく6~7回、約2~3分かけてミルに通した。再度、化合物をミルから外し、5~10分間、測定に先だって冷却させた。

10

【0092】

（実施例2~3）及び比較例A~D

表1にて示したように（下記参照）、触媒B（実施例2）、触媒C（実施例3）、触媒D（比較例A）、触媒E（比較例B）、及び触媒F（比較例C）に置き換えて、実施例1を繰り返した。比較例Dでは、触媒としてMAを使用した。

20

【表B】

表1

構成成分	実施例1	実施例2	実施例3	比較例A	比較例B	比較例C	比較例D
フルオロポリマーA、phr	100	100	100	100	100	100	100
MA、phr	0	0	0	0	0	0	0.60
触媒A、phr	0.95	0	0	0	0	0	0
触媒B、phr	0	1.00	0	0	0	0	0
触媒C、phr	0	0	1.25	0	0	0	0
触媒D、phr	0	0	0	0.60	0	0	0
触媒E、phr	0	0	0	0	0.80	0	0
触媒F、phr	0	0	0	0	0	1.00	0

30

【0093】

結果

レオロジー及びスコーチのそれぞれを表2及び表3に示す。

【0094】

硬化レオロジー試験は、約9グラムの未硬化配合サンプルを用いて、商標名モンサント・ムービング・ダイ・レオメーター（Monsanto Moving Die Rheometer）（MDR）2000型で、モンサント社（Monsanto Company）（ミズーリ州、セントルイス（Saint Louis））により販売されているレオメーターを用いて、ASTM D5289-93aに従い、160°、経過時間10分、及び0.5度arcで実施した。一定状態のトルク又は最大トルク（ M_H ）が得られない場合には、指定の期間中に達成される最小トルク（ M_L ）及び最高トルクのどちらも測定した。トルクが M_L を2単位超えて増加する時間（ t_{s2} ）、トルクが $M_L + 0.5$ （ $M_H - M_L$ ）に等しい値（ $t'50$ ）に達する時間、トルクが $M_L + 0.9$ （ $M_H - M_L$ ）に達する時間（ $t'90$ ）もまた測定した。一定状態のトルク又は最大トルク（ M_H ）が得られない場合には、指定の期間中に達成される最小トルク（ M_L ）と最高トルクとの差を用いることによって、デルタトルクもまた測定された。結果を表2に示す（下記参照）。

40

【表C】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例A	比較例B	比較例C*	比較例D
M _L 、 インチーポンド (N-m)	1. 21 (0. 137)	1. 24 (0. 140)	1. 21 (0. 137)	2. 06 (0. 233)	3. 50 (0. 395)	1. 18 (0. 133)	1. 87 (0. 211)
M _H 、 インチーポンド (N-m)	3. 54 (0. 400)	4. 35 (0. 491)	4. 13 (0. 467)	4. 70 (0. 531)	8. 83 (0. 997)	1. 49 (0. 168)	4. 66 (0. 526)
デルタトルク、 インチーポンド (N-m)	2. 33 (0. 263)	3. 11 (0. 351)	2. 92 (0. 330)	2. 64 (0. 298)	5. 33 (0. 602)	0. 31 (0. 035)	2. 79 (0. 315)
t ₅ 、分	6. 99	4. 49	3. 14	2. 40	1. 40	—	2. 02
t'50、分	2. 44	3. 28	2. 11	1. 34	1. 75	5. 33	1. 36
t'90、分	7. 79	7. 94	5. 63	3. 88	5. 00	8. 91	3. 23

* 比較サンプルCは、10分サイクル後、ガム様テクスチャーを有したが、全ての場合で1.00未満のデルタトルクは、未硬化であると考えられる。

【0095】

ムーニー・スコーチ測定は、約50グラムの未硬化配合サンプルを用いて、商標名モンサント・ムーニーMV2000で、モンサント社(Monsanto Company)(ミズーリ州、セントルイス(Saint Louis))により販売されているレオメーターを用いて、ASTM D1646-04パートCに従い、100、予備加熱1分間、試験時間30分にて、大きなロータサイズを使用して実施した。試験中に達成された最小粘度(ムーニー単位(MU)にて報告)が測定された。粘度が、最小粘度(t₅)に対して5(MU)増大するための時間、及び粘度が最小粘度(t₁₀)に対して10(MU)増大するための時間もまた測定された。

【0096】

表3(下記参照)は、実施例1~3及び比較例A~Dについて、ムーニー・スコーチ試験の結果を報告する。

【表D】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例A	比較例B	比較例C	比較例D
最小粘度 (MU)	131. 5	122. 5	126. 9	167. 9	169. 8	118. 5	139. 6
t ₅ (分)	>30	17. 51	>30	5. 07	3. 18	>30	4. 03
t ₁₀ (分)	>30	23. 01	>30	5. 90	5. 59	>30	4. 57

【0097】

本発明の種々の修正及び変更を本発明の範囲及び趣旨を逸脱せずに当業者によって行つてもよい。本発明は本明細書に記載された例示的な実施形態に不当に限定されるべきではないことが理解されるべきである。

【0098】

本発明の多数の実施態様について説明してきた。しかし、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく、様々な変更が行われてもよいと理解されるであろう。すべての出版物及び特許が、あたかもそれぞれの出版物又は特許が具体的かつ個々に、参照により組み込まれると示されるがごとく、同程度に参照により本明細書に組み込まれる。

フロントページの続き

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 アデアー , エリック ダブリュ .

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

(72)発明者 グルータエルト , ワーナー , エム . エー .

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

(72)発明者 グエラ , ミグエル エー .

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

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特表2006-502283(JP,A)

特表2006-516671(JP,A)

特表2008-500408(JP,A)

特表2008-524425(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

I P C C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

DB名 C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)