

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4246391号
(P4246391)

(45) 発行日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(24) 登録日 平成21年1月16日(2009.1.16)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 27/12 (2006.01) CO8L 27/12
CO8F 214/26 (2006.01) CO8F 214/26
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-549657 (P2000-549657)	(73) 特許権者	597035953
(86) (22) 出願日	平成11年5月19日 (1999. 5. 19)		デュポン パフォーマンス エラストマー
(65) 公表番号	特表2002-515525 (P2002-515525A)		ズ エルエルシー
(43) 公表日	平成14年5月28日 (2002. 5. 28)		アメリカ合衆国 19809 デラウェア
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/011040		州 ウィルミントン ベルビュー パーク
(87) 国際公開番号	W01999/060039		ウェイ300
(87) 国際公開日	平成11年11月25日 (1999. 11. 25)	(74) 代理人	100077481
審査請求日	平成18年4月7日 (2006. 4. 7)		弁理士 谷 義一
(31) 優先権主張番号	60/086, 109	(74) 代理人	100088915
(32) 優先日	平成10年5月20日 (1998. 5. 20)		弁理士 阿部 和夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	高橋 耕太郎
			埼玉県大宮市深作169
		審査官	阪野 誠司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱的に安定した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】

硬化性組成物であって、

A . (1) テトラフルオロエチレンと、(2) パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル、パーフルオロ(アルコキシビニル)エーテル、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)と、(3) ニトリル含有フッ素化オレフィンおよびニトリル含有フッ素化ビニルエーテルからなる群から選択される硬化部位モノマーとの共重合された単位を含有するパーフルオロエラストマー；

B . パーフルオロエラストマー 100 重量部あたり 1 ~ 7 重量部の無水ケイ酸；および

C . (i) 有機酸または無機酸のアンモニウム塩、(i i) ビス(アミノフェノール)および(i i i) ビス(アミノチオフェノール)からなる群から選択される、前記パーフルオロエラストマーの硬化剤を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(関連出願への参照)

本出願は、1998年5月20日に出願された米国仮出願番号60/086,109号の利益を主張する。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、加熱によりフッ化水素を発生する傾向が低減したパーフルオロエラストマー組

成物に関する。

【 0 0 0 3 】

(発明の背景)

パーフルオロエラストマーは、顕著な商業的成功を収め、そして過酷な環境に遭遇する幅広い種類の用途で、特に高温に曝され、および攻撃的化学品が発生する最終用途において使用される。これらのポリマーは、航空機用エンジン用シールにおいて、採油ボーリング装置 (oil-well drilling devices) において、および高温で使用される工業装置用シール部材において使用されることがしばしばである。

【 0 0 0 4 】

電子部品の製造用の装置、例えば、半導体デバイスに使用されるシール部品は、格別に厳格な特性要求に合致しなければならない。特に、そのシールは、反応性プラズマ、腐食性洗浄ガス、および、しばしば約 300 まで上がる高温に曝されることがしばしばであり、それらは物理的特性の急速な低下を引き起こす。さらに、ポリマー劣化は、高度に腐食性化合物であるフッ化水素 (HF) の生成へと導く、遭遇する高温条件下で起こり得る。HFに関連する特定の問題は、その存在が、半導体製造装置中に存在するどんな鋼および石英をも腐食する原因となることである。

【 0 0 0 5 】

従来のパーフルオロエラストマーはたいていの用途に十分であるが、一層耐性のパーフルオロエラストマー組成物を入手することが所望される。すなわち、エレクトロニクス製造において見出される格別かつ厳しいプロセス条件において十分に機能し、さらに約 300 の温度に加熱されるときにHFの最小量だけを放出するパーフルオロエラストマー組成物に対して満たされていないニーズが存在する。

【 0 0 0 6 】

(発明の概要)

本発明は、高温への加熱でHFを生成する傾向が低減された硬化性パーフルオロエラストマー組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、

A . (1) テトラフルオロエチレンと、

(2) パーフルオロ (アルキルビニル) エーテル、パーフルオロ (アルコキシビニル) エーテル、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) と、

(3) ニトリル含有フッ素化オレフィンおよびニトリル含有フッ素化ビニルエーテルからなる群から選択される硬化部位モノマーとの共重合された単位を含有するパーフルオロエラストマー；

B . パーフルオロエラストマー 100 重量部あたり 1 ~ 25 重量部の無水ケイ酸；および

C . 前記パーフルオロエラストマーの硬化剤

を含有する硬化性組成物に関する。

【 0 0 0 7 】

本発明の好ましい実施の形態において、その硬化剤はジアミノビスフェノールAFを含有する。そのような組成物は促進された硬化反応を示す。

【 0 0 0 8 】

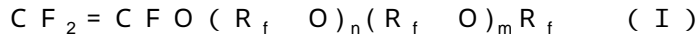
(発明の詳細な説明)

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 (以下、「パーフルオロエラストマー」と称す) に基づき、すなわち、硬化されるときにエラストマー特性を示す実質的に完全にフッ素化されたフルオロポリマーに基づく。そのパーフルオロエラストマーは、ポリマーを架橋可能にするニトリル基を含有する。

【 0 0 0 9 】

パーフルオロエラストマーは、少なくとも2種の主たる過フッ素化モノマーの共重合された単位を有するポリマー組成物である。一般的に、主たるモノマーのひとつはパーフルオロオレフィンであり、一方、他方はパーフルオロビニルエーテルである。典型的な過フッ素化オレフィンは、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを含む。

適当な過フッ素化ビニルエーテルは、式



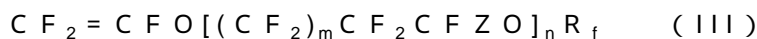
で表され、 R_f および R_f は異なる線状または分岐状の 2 ~ 6 の炭素原子のパーフルオロアルキレン基であり、 m および n は独立して 0 ~ 10 であり、そして R_f は 1 ~ 6 の炭素原子のパーフルオロアルキル基であるものである。

【0010】

パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルの好ましい種類は、式



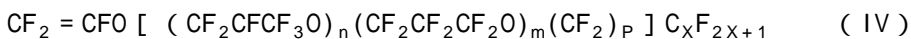
で表され、 X は F または CF_3 であり、 n は 0 ~ 5 であり、そして R_f は 1 ~ 6 の炭素原子のパーフルオロアルキル基である組成物を含む。パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルの最も好ましい種類は、 n が 0 または 1 であり、そして R_f は 1 ~ 3 の炭素原子を含有するそれらのエーテルを含む。そのような過フッ素化エーテルの具体例は、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルおよびパーフルオロ(プロピルビニル)エーテルを含む。他の有用なモノマーは、式



で表され、 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、 $n = 0 \sim 5$ 、および $\text{Z} = \text{F}$ または CF_3 である化合物を含む。この種類の好ましいものは、 R_f は C_3F_7 であり、 $m = 0$ 、そして $n = 1$ であるものである。

【0011】

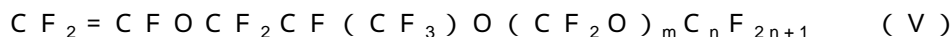
さらなるパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルモノマーは、式



で表され、 m および $n = 1 \sim 10$ 、 $p = 0 \sim 3$ 、そして $x = 1 \sim 5$ である化合物を含む。この種類の好ましいものは、 $n = 0 \sim 1$ 、 $m = 0 \sim 1$ 、そして $x = 1$ である化合物を含む。

【0012】

有用なパーフルオロ(アルコキシビニル)エーテルの具体例は、式



但し、 $n = 1 \sim 5$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、そして好ましくは $n = 1$ であるものを含む。

【0013】

パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルとパーフルオロ(アルコキシビニル)エーテルの混合物も使用することができる。

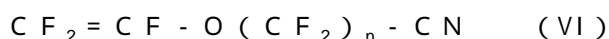
【0014】

好ましいパーフルオロエラストマーは、主たるモノマー単位として、テトラフルオロエチレンと、少なくとも 1 種のパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルから成る。そのようなコポリマーにおいて、共重合された過フッ素化エーテル単位は、そのポリマー中の全てのモノマー単位の約 15 ~ 50 モルパーセントを占める。

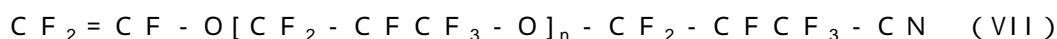
【0015】

そのパーフルオロポリマーは、少なくとも 1 種の硬化部位モノマーの共重合単位を、一般的に 0.1 ~ 5 モルパーセントの量で含有する。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 以上の種類の硬化部位モノマーが存在してもよいが、最も慣用的に 1 種の硬化部位モノマーが使用され、そしてそれは少なくとも 1 つのニトリル置換基を含有する。適当な硬化部位モノマーは、ニトリル含有フッ素化オレフィンおよびニトリル含有フッ素化ビニルエーテルを含む。有用なニトリル含有硬化部位モノマーは、以下に示す式のものを含む。

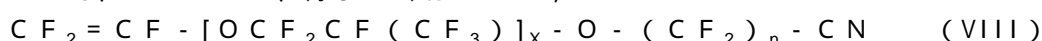
【0016】



ここで、 $n = 2 \sim 12$ 、好ましくは 2 ~ 6；



ここで、 $n = 0 \sim 4$ 、好ましくは 0 ~ 2；



10

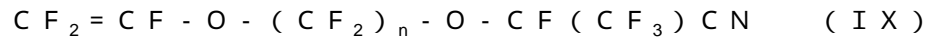
20

30

40

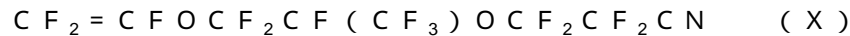
50

ここで、 $x = 1 \sim 2$ 、および $n = 1 \sim 4$ ；そして



ここで、 $n = 2 \sim 4$

式(VIII)のものが好ましい。特に好ましい硬化部位モノマーは、ニトリル基とトリフルオロビニルエーテル基を有する過フッ素化ポリエーテルである。最も好ましい硬化部位モノマーは、



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)または8-CNVEである。

【0017】

本発明の硬化性組成物の第2の成分は、無水ケイ酸（一般的に7未満のpH、好ましくは4～5のpHを有する酸性シリカ、またはヒュームドシリカ）である。そのようなケイ酸は、Degussa Aktiengesellschaft（ドイツ国、フランクフルト）からAerosil（登録商標）の商標の下で入手可能である。特に有用なタイプはAerosil（登録商標）200シリカである。他の有用なケイ酸は、Tokuyama KK（日本国、東京）から入手可能なReolosil（登録商標）シリカを含み、例えば、Reolosil（登録商標）QS13、Reolosil（登録商標）QS102、およびReolosil（登録商標）QS30である。パーフルオロエラストマー100部あたり1～25部（phr）の量がHF生成を低減するのに有効である。しかしながら、1～7phr以下を使用することが好ましい。ケイ酸の一層高い濃度において、硬化されたパーフルオロエラストマーシールの耐圧縮永久歪み性が低下（すなわち減少）するからである。1phr未満の無水ケイ酸が使用されるなら、腐食の程度が多く用途に対して許容されなくなる。

【0018】

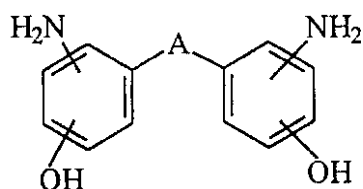
本発明の硬化性組成物の第3の成分は、そのパーフルオロエラストマーを架橋することを可能にする化合物、例えば、有機スズ化合物または一定のアミノ基含有ベンゼン化合物である。適当な有機スズ化合物は、アリル-、プロパルギル-、トリフェニル-、およびアレニルスズ硬化剤を含む。テトラアルキルスズ化合物またはテトラアリールスズ化合物は、ニトリル置換硬化部位との併用に好ましい硬化剤である。使用される硬化剤の量は、パーフルオロエラストマー中の反応成分の種類および濃度と同様に、必然的に、最終製品に所望される架橋の程度による。一般的に、約0.5～10phrの硬化剤が使用され、そして1～4phrがたいいていの目的のために十分である。有機スズのような硬化剤の存在下で、そのニトリル基が三量化してs-トリアジン環を形成し、それによりパーフルオロエラストマーを架橋すると確信される。その架橋は熱的に安定であり、275以上の温度でさえも安定である。脱カルボキシル化され、または部分的に脱カルボキシル化されたパーフルオロエラストマー、例えば米国特許第5,489,509号に開示されたものが、本発明の組成物のポリマー成分として利用されるとき、促進剤を、通常はパーフルオロオクタン酸アンモニウムのような酸のアンモニウム塩を使用することが好ましい。さらに、有機酸および無機酸のアンモニウム塩は、本発明の実施において、それら自体、硬化剤として使用されてもよい。適当なアンモニウム塩およびパーフルオロエラストマーを硬化するために有効な量は、米国特許第5,565,512号に開示される。

【0019】

好ましい硬化系は、式

【0020】

【化4】



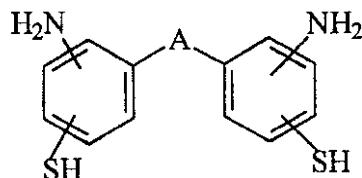
(XI)

【 0 0 2 1 】

および

【 0 0 2 2 】

【 化 5 】



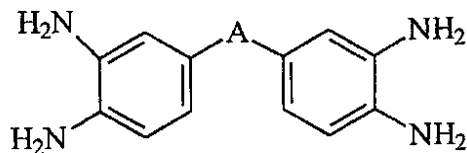
(XII)

【 0 0 2 3 】

で表されるビス(アミノフェノール)およびビス(アミノチオフェノール)、並びに、式

【 0 0 2 4 】

【 化 6 】



(XIII)

【 0 0 2 5 】

で表されるテトラアミンを利用し、ここで、AはSO₂、O、CO、1～6の炭素原子のアルキル、1～10の炭素原子のパーフルオロアルキル、または、その2つの芳香環を結合する炭素-炭素結合である。上記の式X IおよびX I I中のアミノ基およびヒドロキシル基は、基Aに関して互換可能にメタおよびパラ位にある。好ましくは、硬化剤は、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(2 - アミノフェノール) ; 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。これらの最初のものが最も好ましく、ジアミノビスフェノールAF(DABPAF)と称される。DABPAFは、この化合物で硬化されたパーフルオロエラストマーの圧縮永久歪みは格別に良好である(すなわち低い)ため、好ましい。そのアミノ硬化剤は、Angel oの米国特許第3, 332, 907号に開示されたとおり調製することができる。DABPAFは、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)のニトロ化により、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てニトロ化し、続いて接触水素化により、好ましくは溶媒としてのエタノールおよび触媒としての炭素上の触媒量のパラジウムを用いて接触水素化することにより調製することができる。硬化剤の量は所望される硬化物の特性を最適化するように選択するべきである。一般的に、ポリマー中に存在する全硬化部位と反応するのに必要な量よりわずかに過剰の硬化剤が用いられる。典型的に、ポリマー100部あたり硬化剤0.5～5.0重量部が必要である。好ましい範囲は1.0～2.0部である。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

典型的にパーフルオロエラストマーのコンパウンディングに使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は、それらが意図された使用条件に対して適当な安定性を有するならば、本発明の組成物に混合することができる。特に、パーフルオロポリエーテルの混合により低温性能を向上することができる。

【0027】

カーボンブラック充填剤は、組成物のモジュラス、引張強さ、伸び、硬さ、耐摩耗性、伝導率、および加工性をバランスさせる手段としてエラストマー中で用いられる。パーフルオロエラストマー組成物においては、小粒径、高表面積のカーボンブラックが充填剤として選択されてきた。慣用的に選ばれるグレードは、標準平均粒径が約14 nmの高強化ブラックであり、そしてASTM D 1765によりNo. 1グループにおいてN110と指定されている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の特定の種類は、国際公開番号WO 95 / 22575に記載されているものである。これらのカーボンブラックは、ASTM D - 3849により判定されると平均粒径が少なくとも約100 nmから約500 nmである。具体例は、N - 991、N - 990、N - 908、およびN - 907と指定されるMTブラック（ミディアムサーマルブラック）と、大粒径のファーンズブラックを含む。MTブラックが好ましい。使用する場合、一般的には1 ~ 70 phrの大粒径ブラックが十分であり、そしてこの量は硬化時間を遅らせることはない。

【0028】

加えて、または代わりに、組成物中にフルオロポリマー充填剤も存在し得る。一般的に、1 ~ 50 phrのフルオロポリマー充填剤が用いられ、好ましくは少なくとも約5 phrが存在する。フルオロポリマー充填剤は、パーフルオロエラストマー組成物の製造および硬化で使用される最も高い温度において固体である、微粉碎された、容易に分散されるいかなる可塑性のフルオロポリマーであることもできる。固体とは、フルオロプラスチックが、部分的に結晶性の場合、パーフルオロエラストマーの加工温度より高い結晶融点を有することを意味する。このような微粉碎された、容易に分散されるフルオロプラスチックは、慣用的にマイクロパウダーまたはフルオロ添加剤と呼ばれる。マイクロパウダーは、通常は部分的に結晶性ポリマーである。

【0029】

本発明の組成物に使用され得るマイクロパウダーは、テトラフルオロエチレン（TFE）ポリマーとして知られるポリマー群をベースとするものを含むがこれに限定されない。この群は、TFEのホモポリマー（PTFE）、およびTFEと、樹脂が熔融加工されないままであるように低濃度の少なくとも1種の共重合可能な変性用モノマーとのコポリマー（変性PTFE）を含む。変性用モノマーは、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中に側基を導入する別のモノマーであることができる。ポリマー中のこのような共重合された変性剤の濃度は通常1モルパーセント未満である。本発明に用いることができるPTFEおよび変性PTFE樹脂は懸濁重合から誘導されるものと同様に乳化重合から誘導されるものを含む。

【0030】

マイクロパウダーの製造に用いられる高分子量PTFEは、通常、分子量を下げるために電離放射線に当てられる。これは、PTFEが懸濁重合法により製造される場合、粉碎を容易にし、かつ破碎性を高め、またはPTFEが乳化重合法により製造される場合、フィブリル化を抑制し、かつデアグロメレーションを向上させる。米国特許第3,956,000号のなかでKuhlsらが開示しているような乳化重合法において、分子量を適当に制御することによりTFEを重合して直接にPTFEマイクロパウダーにすることも可能である。米国特許第4,879,362号のなかでMorganは、乳化（分散）重合法により製造される非熔融加工性、非フィブリル性の変性PTFEを開示している。このポリマーは、エラストマー性組成物への剪断配合で、フィブリル化の代わりに小板状体を形成する。

【0031】

T F E ポリマーは、融点を P T F E の融点よりかなり低く下げるのに十分な濃度の 1 または 2 以上のモノマーの共重合単位を有する溶融加工可能な T F E のコポリマーも含む。このようなコポリマーは、一般的に $0.5 \sim 60 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲にある溶融粘度を有するが、この範囲から外れた粘度も知られている。パーフルオロオレフィンとパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルは好ましいモノマーである。ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロ(プロピルビニル)エーテルが最も好ましい。F E P (T F E / ヘキサフルオロプロピレンのコポリマー) および P F A [T F E / パーフルオロ(プロピルビニル)エーテルのコポリマー] などの溶融加工可能な T F E コポリマーは、もしそれらがパーフルオロエラストマーの加工温度に関して溶融温度に対する制約を満たすならば用いることができる。これらのコポリマーは、もし粒径が許容されるか、あるいは一層大きな寸法の材料から出発して適当な粒径まで粉碎され得るならば、重合媒体から単離した粉末の形態で利用することができる。

10

【0032】

本発明の硬化性組成物は、ガスケット、チューブ、およびシールの製造に有用である。このような製品は、一般的に、様々な添加剤を含む硬化性組成物の配合調合物を加圧下で成形し、その部品を硬化し、ついで後硬化サイクルを経ることにより製造される。硬化された組成物はすぐれた熱安定性および耐薬品性を有する。これらは、半導体デバイスの製造用シールおよびガスケットなどの用途、および高温の自動車用途のシールにおいて特に有用である。

20

【0033】

ここで本発明はある具体例により具体的に説明される。ここで使われる部は、他に明記されない限り全て重量に基づく。

【0034】

(実施例)

試験方法H F 発生試験

窒素下 305 で 10 時間硬化された標準 A S 5 6 8 - 2 1 4 O - リングの部分である 1 g サンプルから成る試験片を、以下の例に記載された種々のパーフルオロエラストマー化合物から調製した。その試験を行うために、1.0 g 試験片を白金ボートに置き、そして内径が約 3.6 mm であるクロムめっきされたステンレス鋼管にそのボートを置いた。その管に窒素の流れを通しながら (100 ml / 分)、その管を 300 で 30 分間加熱した。形成されたいかなる H F をも捕捉するために、その管を出るガスを NaHCO_3 の 2 mM 溶液に通した。ついで、A S 4 カラムおよび 1.5 ml / 分のフローレートの 2 mM NaHCO_3 溶離剤を用いた D i o n e x 2000 i イオンクロマトグラフでイオンクロマトグラフィーによりその溶液をフッ化物イオンに対して分析した。それで測定されたフッ化物イオン濃度は、そのサンプルの加熱の間に発生した H F に完全に起因すると推定された。結果を ppm H F で表した。

30

【0035】

鋼腐食試験

A S T M D 395 により例に記載された種々のパーフルオロエラストマー化合物から O - リング試験片を調製した。その O - リングを金型中 177 で 16 分間プレス硬化し、ついで金型から取り出し、そして窒素下で 10 時間 305 で後硬化した。得られた硬化 O - リングを別々にステンレス鋼 304 プレートに置き、そしてエアオープン中 300 で 70 時間加熱した。加熱の間に O - リングから放出された H F は、肉眼で見える腐食 (すなわち、黒色の変色) を鋼板上に形成させた。鋼板の腐食の程度は、3 人の観察者により別々に 0 から 4 のスケールで等級付けされた。0 = 肉眼で観察される腐食なし、1 = わずかな腐食 (非常に明るい灰色の環)、そして 4 = ひどい腐食 (黒色の環)。3 つの等級の平均を報告した。

40

【0036】

50

硬化特性

Monsanto MDR 2000 機器を使用して次の条件下で硬化特性を測定した：

可動ダイ周波数：1.66 Hz

振動振幅：1.0

温度：他に注記されない限り 177

サンプルサイズ：直径 45 mm および厚さ 5 mm のディスク

試験の継続時間：20 分

次の硬化パラメーターを記録した：

M_H ：N・m の単位で表された最大トルクレベル

M_L ：N・m の単位で表された最小トルクレベル

t_{s1} ： M_L より 0.04 N・m 上がるまでの分

t_{c90} ：最大トルクの 90 % までの分

以下の例に列挙された配合物において記載されたように、適当な添加剤とコンパウンドしたエラストマーから試験片を調製した。コンパウンディングをラバーミルまたはパンバリーミキサーで実施した。その機械練りされた組成物をシートに形成し、そして 10 g サンプルからディスクを打ち抜いて試験片を形成した。

【0037】

正圧および高められた温度下に維持された機器のシールされた試験キャビティに試験片を置くことにより硬化特性を測定した。双円錐ディスクを試験片に埋め込み、そして特定された周波数で 0.5° のアークを介して振動させ、それによりその試験片に剪断歪みを加えた。そのディスクを回転するために必要とされる最大振幅（トルク）での力は、ラバーの剛性（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。ラバー片の剛性は硬化の間に上がるため、その試験は硬化性の測定を提供する。記録したトルクが平衡に達するか、あるいは最大値に達するとき、または所定の時間が経過するときに試験は完了する。曲線を得るために必要とされる時間は、試験温度の関数であり、そしてラバー化合物の特性である。

【0038】

引張り特性

他に注記されない限り、窒素下で 24 時間にわたり 305 °C で後硬化された試験片で応力 / 歪み特性を測定した。ASTM D 412 に記載された方法により物理的特性測定値を得た。次のパラメーターを記録した：

M_{100} 、MPa の単位で表された 100 % 伸び時の弾性率

T_B 、MPa の単位で表された破断時引張り強さ

E_B 、% の単位で表された破断時伸び

O - リングサンプルの圧縮永久歪みを ASTM D 395 により測定した。

【0039】

次のポリマーを例において使用した：

ポリマー A - 米国特許第 4,281,092 号に記載された一般的方法により、TFE の単位 67.9 モルパーセント、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル（PMVE）の単位 31.5 モルパーセント、および 8 - CNVE の単位 0.60 モルパーセントを含有するターポリマーを調製した。

ポリマー B - PCT 国際公開 WO 97/19982 号および米国特許第 5,789,509 号に記載された一般的方法により、TFE の単位 68.2 モルパーセント、PMVE の単位 31.0 モルパーセント、および 8 - CNVE の単位 0.80 モルパーセントを含有するターポリマーを調製した。

ポリマー C - PCT 国際公開 WO 97/19982 号および米国特許第 5,789,509 号に記載された一般的方法により、TFE の単位 68.6 モルパーセント、PMVE の単位 30.4 モルパーセント、および 8 - CNVE の単位 1.03 モルパーセントを含有するターポリマーを調製した。

【0040】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 2 並びに比較例 A および B

以下の表 I に示した処方により調合された試験片を上記の試験方法にあてた。結果も表 I に示す。それぞれ 3 部および 1 部の無水ケイ酸を含有する本発明の組成物（すなわち、実施例 1 および 2 のサンプル）は、熱に曝されたときに比較例のサンプルを曝したときよりも顕著に少ない HF を発生した。本発明の組成物の引張り特性は、少なくとも比較例のものに匹敵した。硬化特性も少なくとも比較例のものに匹敵した。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

表 I

配合 (p h r)	比較例 A	比較例 B	実施例 1	実施例 2
ポリマー A	100	—	—	—
ポリマー B	—	100	—	100
ポリマー C	—	—	100	—
S A F カーボンブラック	12	—	—	—
パーフルオロオクタン酸 アンモニウム塩	—	0.5	0.5	0.5
ジシクロヘキシルー 1 8 - ク ラウンー 6	0.3	—	—	—
テトラフェニルスズ	3	—	—	—
ケイ酸 ¹	—	—	3	1
二酸化チタン	—	6.5	6.5	6.5
引張り特性 ²				
M ₁₀₀ (MP a)	6.6	2.3	3.6	2.3
T _B (MP a)	14.3	15.4	18.2	15.2
E _B (%)	145	287	246	304
圧縮永久歪み ³	47.6	35	35	34
硬化特性				
ML (N・m)	—	—	0.126	0.070
MH (N・m)	—	—	0.669	0.538
t _s 1 (分)	—	—	1.60	2.05
t _c 90 (分)	—	—	10.05	10.85
HF 発生 (p p m)	2000	49	7	6

【 0 0 4 2 】

¹ A e r o s i l (登録商標) 無水ケイ酸² 窒素下 42 時間 305 で後硬化された³ 200 @ 336 時間

【 0 0 4 3 】

実施例 3 ~ 5 および比較例 C ~ E

ポリマー B および C を表 I I に示す成分と特定された量でコンパウンドした。各コンパウ

ンドのO - リング片を試験してコンパウンドした組成物の腐食性を測定した。結果を表 I I に示す。実施例のこのセットは、無水ケイ酸を含有する本発明の組成物が、ラバー工業において使用される典型的な酸掃去剤 (ZnO および $\text{Ca}(\text{OH})_2$) を含有する比較例の組成物に較べて卓越していることを具体的に示す。表 I I に示されるように、無水ケイ酸を含有する化合物だけが目に見えてステンレス鋼板を腐食しなかった。

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

表 I I

調合(phr)	比較例 C	比較例 D	比較例 E	サンプル 1	サンプル 2	サンプル 3
ポリマー B	100	100	100	100	0	0
ポリマー C	0	0	0	0	100	100
パーフルオロオクタン酸 アンモニウム塩	1	1	1	1	1	1
DABPAF	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TiO_2	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
SiO_2^4	0	0	0	6.5	6.5	3
ZnO	0	1	0	0	0	0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	0	1	0	0	0
腐食等級	2.5	4	4	0	0	0

【 0 0 4 5 】

⁴ A e r o s i l (登録商標) 無水ケイ酸

【 0 0 4 6 】

実施例 6 ~ 9 および比較例 F

ポリマー B および C を表 I I I に示す成分と特定された量でコンパウンドした。HF 放出を非常に減少することに加えて、表 I I I において以下に示すようにパーフルオロエラストマーコンパウンドの硬化速度も無水ケイ酸は促進する。そのコンパウンド中に無水ケイ酸が存在しないときの 11.87 分から 3 p h r の無水ケイ酸が存在したときの 9.23 分への t_{90} における減少により示されるように、硬化性コンパウンド中の無水ケイ酸のレベルが高いほど、硬化は速い。

【 0 0 4 7 】

【 表 3 】

表 I I I

調合(phr)	比較例 F	サンプル 6	サンプル 7	サンプル 8	サンプル 9
ポリマー B	100	100	100	100	0
ポリマー C	0	0	0	0	100
DABPAF	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TiO_2	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
SiO_2^5	0	1	2	3	3
$t_{90}(\text{分})^6$	11.87	11.10	9.28	9.23	7.46

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

⁵ Aerosil (登録商標) 200 無水ケイ酸⁶ 204° で

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. 硬化性組成物であって、

A. (1) テトラフルオロエチレンと、(2) パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル、パーフルオロ(アルコキシビニル)エーテル、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)と、(3) ニトリル含有フッ素化オレフィンおよびニトリル含有フッ素化ビニルエーテルからなる群から選択される硬化部位モノマーとの共重合された単位を含有するパーフルオロエラストマー；

B. パーフルオロエラストマー 100 重量部あたり 1 ~ 25 重量部の無水ケイ酸；および

C. 前記パーフルオロエラストマーの硬化剤を含有することを特徴とする硬化性組成物。

2. 前記パーフルオロ(ビニルエーテル)はパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルであることを特徴とする 1. に記載の組成物。

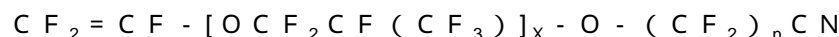
3. 前記パーフルオロ(ビニルエーテル)はパーフルオロ(アルコキシビニル)エーテルであることを特徴とする 1. に記載の組成物。

4. 前記硬化部位モノマーはフッ素化オレフィンであることを特徴とする 1. に記載の組成物。

5. 前記硬化部位モノマーはニトリル含有フッ素化ビニルエーテルであることを特徴とする 1. に記載の組成物。

6. 前記パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルはパーフルオロ(メチルビニル)エーテルであることを特徴とする 2. に記載の組成物。

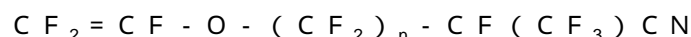
7. 前記ニトリル含有フッ素化ビニルエーテルは、式



で表され、 $x = 1 \sim 2$ および $n = 1 \sim 4$ である化合物であることを特徴とする 5. に記載の組成物。

8. 前記フッ素化ビニルエーテルは 8 - シアノ - 5 - メチル - 3 , 6 - ジオキサ - 1 - オクテンであることを特徴とする 7. に記載の組成物。

9. 前記ニトリル含有フッ素化ビニルエーテルは、式



で表され、 $n = 2 \sim 4$ である化合物であることを特徴とする 5. に記載の組成物。

10. 前記無水ケイ酸は、パーフルオロエラストマー 100 重量部あたり 1 ~ 7 重量部の量で存在することを特徴とする 1. に記載の組成物。

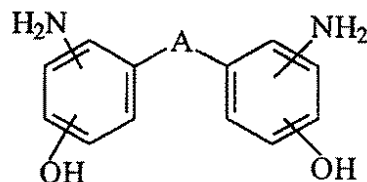
11. 前記硬化剤は、有機スズ化合物であることを特徴とする 1. に記載の組成物。

12. 前記有機スズ化合物はテトラアリールスズ化合物であることを特徴とする 11. に記載の組成物。

13. 前記硬化剤は有機酸または無機酸のアンモニウム塩であることを特徴とする 1. に記載の組成物。

14. 前記硬化剤は、式

【化 1】



で表されるビス(アミノフェノール)、式

【化 2】

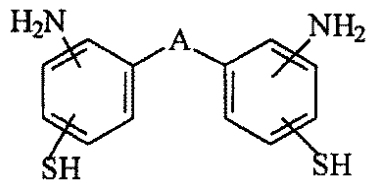
10

20

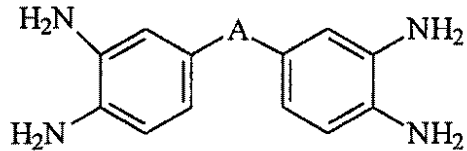
30

40

50



で表されるビス（アミノチオフェノール）、および式
【化 3】



10

で表されるテトラアミン

からなる群から選択され、Aは SO_2 、O、CO、1～6の炭素原子のアルキル、1～10の炭素原子のパーフルオロアルキル、または、その2つの芳香環を結合する炭素-炭素結合であることを特徴とする1．に記載の組成物。

15． 前記硬化剤は、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（2 - アミノフェノール）であることを特徴とする14．に記載の組成物。

20

16． 前記硬化剤は、パーフルオロエラストマー100重量部あたり0.5～5.0重量部の量で存在することを特徴とする1．に記載の組成物。

17． 有機酸のアンモニウム塩をさらに含有することを特徴とする15．に記載の組成物。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第97/019983(WO,A1)

特開平08-104789(JP,A)

特表2000-502123(JP,A)

特開昭59-109546(JP,A)

特開平08-120146(JP,A)

特表2001-504885(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

IPC C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14