

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-510353

(P2010-510353A)

(43) 公表日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.

C08L 27/18 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01)

F 1

C08L 27/18
C08K 3/22
C08K 3/36
C08F 8/00
C08F 214/26

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-537279 (P2009-537279)
(86) (22) 出願日 平成19年11月8日 (2007.11.8)
(85) 翻訳文提出日 平成21年5月18日 (2009.5.18)
(86) 国際出願番号 PCT/US2007/084107
(87) 国際公開番号 WO2008/063905
(87) 国際公開日 平成20年5月29日 (2008.5.29)
(31) 優先権主張番号 11/561,677
(32) 優先日 平成18年11月20日 (2006.11.20)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 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】二重硬化ハイドロタルサイト含有フルオロポリマー組成物

(57) 【要約】

硬化性フルオロポリマー組成物であって、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含む、フルオロポリマーと、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための触媒と、有機過酸化物と、過酸化物硬化に関する助剤と、ハイドロタルサイト化合物と、を含む、硬化性フルオロポリマー組成物を提供する。また、硬化性組成物の硬化フルオロポリマー反応生成物を含む物品、並びに成形した物品を形成するための方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性フルオロポリマー組成物であって、

a) テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーと、

b) 該窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための触媒と、

c) 有機過酸化物と、

d) 過酸化物硬化に関する助剤と、

e) ハイドロタルサイト化合物と、を含む、硬化性フルオロポリマー組成物。

【請求項 2】

10

前記窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための前記触媒は、トリアジン架橋を形成する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための前記触媒は、アミジン、ビス・アミジン、トリス・アミジン、又はテトラ・アミジンから選択される、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

20

前記窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための前記触媒は、個別で又は混合物として添加される一般式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_k\}^{\left(+\right)}_n$ を有する化合物又はその前駆体を含む触媒組成物であって、式中 R は、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₃ ~ C₂₀ シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、及び C₆ ~ C₂₀ アリール若しくはアラルキルから選択され、更に R は、非フッ素化、部分的にフッ素化、又は完全フッ素化され得、{R(A)_n}^{(-n)} は酸性アニオン又は酸誘導体アニオンであり、n はアニオン中の A 基の数であり、Q はリン、窒素、イオウ、ヒ素、及びアンチモンから選択され、それぞれの R' は水素及び置換又は非置換 C₁ ~ C₂₀ アルキル基、C₂ ~ C₂₀ アルケニル基、並びに C₆ ~ C₂₀ アリール又はアラルキル基から独立して選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

20

A は、CO₂⁻; -O⁻ であって、R がアリール又はアルキルから選択される -O⁻、及び C_nF_{2n+1}CH₂⁻ であって、n が 1 ~ 100 より選択される C_nF_{2n+1}CH₂⁻; SO₃⁻; SO₂⁻; SO₂NH⁻; PO₃⁻; CH₂OPPO₃⁻; (CH₂)₂PO₂⁻; C₆H₄O⁻; OSO₃⁻; SO₂NR'⁻; SO₂NSO₂R'⁻; 及び SO₂CRSO₂R'⁻ からなる群から選択され、R 及び R' はそれぞれ請求項 3 に定義される、請求項 4 に記載の組成物。

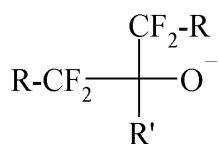
30

【請求項 6】

R(A_n)ⁿ⁻ は、一般式

【化 1】

40



により既定され、式中、それぞれの R は、独立して H、ハロ、アルキル、アリール、アラルキル、又はシクロアルキルであり、またこれらはハロゲン化、フッ素化、又は完全フッ素化されてもよく、更に式中 2 つ以上の R 及び R' 基は共に環を形成し得、それぞれの R 基は、独立して 1 つ以上のヘテロ原子を含有してもよく、R' は R と同じであるが、ただし、R' がハロになることができない、請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 7】

QR'_k の前駆体は、フェニルトリメチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラヘキシリルアンモニウム、テトラヘプチルアンモニ

50

ウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリプチルベンジルアンモニウム、トリプチルアリルアンモニウム、テトラベンジルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム、ジフェニルジエチルアミノアンモニウム、トリフェニルベンジルアンモニウム、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エニウム、ベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム、及びビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムからなる群から選択される、請求項4に記載の組成物。

【請求項8】

$Q R'_{k}$ の前駆体は、テトラメチルホスホニウム、トリプチルアリルホスホニウム、トリプチルベンジルホスホニウム、ジブチルジフェニルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、トリプチル(2-メトキシ)プロピルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム、及びテトラフェニルホスホニウムからなる群から選択される、請求項4に記載の組成物。

10

【請求項9】

$R(A)_n$ の前駆体は、 $RCOO M$ 、 $ROSO_3 M$ 、 $RSO_3 M$ 、及び ROM からなる群から選択される一般式を有し、式中Mは、水素、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属から選択される、請求項4に記載の組成物。

【請求項10】

$R(A_n)$ は、 $(\cdots)OOC-(CX_2)_t-COO(\cdots)$ であり、tは、0~10であり、それぞれのXは、独立してH、F、及びC1から選択される、請求項4に記載の組成物。

20

【請求項11】

前記窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための前記触媒は、アンモニア生成化合物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】

前記窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための前記触媒は、有機スズ化合物である、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】

前記窒素含有硬化部位モノマーは、ニトリル含有モノマーを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項14】

過酸化物硬化に関する前記助剤は、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)-s-トリアジン、トリアリルリン酸、N,N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサアリルホスホルアミド、N,N,N',N'-テトラアルキルテトラフルタラミド、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、トリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレート、1,3,5-トリビニルシクロヘキサン、テトラビニルシラン、テトラアリルシラン、及びこれらの組み合わせから選択される、請求項1に記載の組成物。

30

【請求項15】

ヒュームドシリカを更に含む、請求項1の組成物。

40

【請求項16】

過酸化物硬化に関する前記助剤は、一般式、 $CH_2=CHR_fCH=CH_2$ を有するものから選択され、式中R_fは、フッ素化C₁~C₁₀直鎖アルキレン、分枝状アルキレン、シクロアルキレン、又はオキシアルキレンである、請求項1の組成物。

【請求項17】

R_fは完全フッ素化される、請求項16の組成物。

【請求項18】

窒素含有硬化部位及び1つ以上のフッ素化モノマー由来の単位を含む、フッ素樹脂を更に含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項19】

50

前記フッ素化モノマーは、ペルフルオロオレフィン、ペルフルオロビニルエーテル、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項18に記載の組成物。

【請求項20】

- 硬化性フルオロポリマー組成物であって、
 a) テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーと、
 b) 該窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための硬化剤と、
 c) 有機過酸化物と、
 d) 過酸化物硬化に関する助剤と、
 e) ハイドロタルサイト化合物と、を含む、硬化性フルオロポリマー組成物。

10

【請求項21】

前記窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための前記硬化剤は、ビスアミノフェノール及びビスアミドオキシムから選択される、請求項20に記載の組成物。

【請求項22】

- 物品であって、
 a) テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーと、
 b) 該窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成する触媒と、
 c) 有機過酸化物と、
 d) 過酸化物硬化に関する助剤と、
 e) ハイドロタルサイト化合物と、の硬化フルオロポリマー反応生成物を含む、物品。

20

【請求項23】

- 硬化物品を形成するための方法であって、
 a) テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーを、該窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成する触媒、有機過酸化物、過酸化物硬化に関する助剤、及びハイドロタルサイト化合物と混合し、硬化性組成物を形成する工程と、
 b) 該硬化性組成物を成形し、成形した組成物を形成する工程と、
 c) 該成形した組成物を硬化温度で硬化する工程と、
 d) 該硬化温度を上回る温度で該成形した組成物を任意に後硬化する工程と、を含む、方法。

30

【請求項24】

- 硬化物品を形成するための方法であって、
 a) テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーを、該窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成する触媒、有機過酸化物、過酸化物硬化に関する助剤、及びハイドロタルサイト化合物と混合し、硬化性組成物を形成する工程と、
 b) 該硬化性組成物を硬化し、硬化組成物を得る工程と、
 c) 該硬化組成物を成形する工程と、
 d) 該成形した組成物を前記硬化温度を上回る温度で任意に後硬化する工程と、を含む、方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性フルオロポリマー組成物であって、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーと、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための触媒と、有機過酸化物と、過酸化物硬化に関する助剤と、ハイドロタルサイト化合物と、を含む、硬化性フルオロポリマーに関する。

【背景技術】

50

【0002】

別の態様において、本発明は、硬化物品であって、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーと、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成する触媒と、有機過酸化物と、過酸化物硬化に関する助剤と、を反応させることによって得られる、硬化フルオロポリマー反応生成物を含む硬化物品に関する。組成物はハイドロタルサイト化合物を更に含む。

【0003】

更なる態様において、本発明は、フルオロポリマーを硬化する方法に関する。フルオロポリマーは、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含む。この方法は、フルオロポリマーを、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成する触媒、有機過酸化物、過酸化物硬化に関する助剤、及びハイドロタルサイト化合物と反応させる工程を含む。

10

【0004】

別の態様において、本発明は、成形した物品を形成するための方法について、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーを、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための触媒、有機過酸化物、過酸化物硬化に関する助剤、及びハイドロタルサイト化合物と混合し、硬化性組成物を形成する工程を含む。方法は、硬化性組成物を成形し、成形した組成物を形成する工程と、成形した組成物を硬化温度で硬化する工程を更に含む。方法は、硬化温度を上回る温度で成形した組成物を任意に後硬化する工程を更に含み得る。

20

【0005】

更にまた別の態様において、本発明は、硬化性フルオロポリマー組成物であって、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ(脂肪族ビニル)エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含むフルオロポリマーと、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための硬化剤と、有機過酸化物と、過酸化物硬化に関する助剤と、ハイドロタルサイト化合物と、を含む、硬化性フルオロポリマー組成物に関する。

20

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

30

本発明の1つの目的は、改善された耐化学性及び、特に高温の水及び蒸気中で改善された(即ち、減少された)隆起体積を有する硬化フルオロエラストマー組成物を提供することである。本発明の別の目的は、ハイドロタルサイトを伴わない同一の処方よりも改善された圧縮永久歪み抵抗及び低隆起体積を有する硬化フルオロエラストマー組成物を提供することである。本発明の更なる目的は、化学物質取扱い(例えば、ポンプ、ホース、ガスケット等のためのシール)を含む多くの業界における用途を有する物質を提供することである。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

40

本発明の実施形態の詳細は、以下の説明に記述されている。本発明の他の特性、目的、及び利点は、説明及び実施例並びに請求項より明らかになるであろう。

【発明を実施するための形態】**【0008】**

本発明で使用されるハイドロタルサイト化合物は、任意の天然、又は合成ハイドロタルサイト化合物、又はこれらの混合物、又は同等のものを含み得る。特に、適したハイドロタルサイト化合物は、合成又は天然由来のMg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O及びハイドロタルサイト群のメンバーが挙げられ、それらはステッチタイト(Strichtite)Mg₆Cr₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O、パイロオーライト(Pyroaurite)Mg₆Fe_(III)₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O、デゾーテルス(Desautelsite)Mg₆M

50

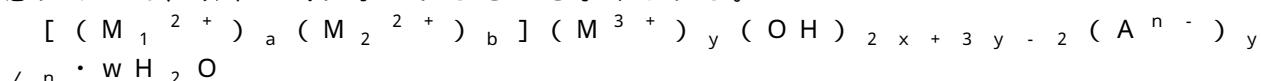
$n(\text{III})_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、及び同様のものなどである。

【0009】

また、ハイドロタルサイト化合物は合成ハイドロタルサイト化合物であり得る。合成ハイドロタルサイト化合物の例としては、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （合成的に製造され得る天然ハイドロタルサイト）、 $\text{Mg}_4 \cdot 5\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_4 \cdot 5\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3$ 、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{10}\text{CO}_3 \cdot 1 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、及び $\text{Mg}_3\text{ZnAl}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ が挙げられる。市販される合成ハイドロタルサイトとしては、例えば、オランダ、フェーンダム (Veendam) のキスマケミカルズ社 (Kisuma Chemicals BV) の DHT - 4A (商標) 及び DHT - 4V (商標) 及び ZHT - 4H (商標) という名称のもの、及びスイス、バーゼル (Basel) のチバスペシャリティケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) より入手可能なハイサイト (Hycite) (商標) 713 が挙げられる。
10

【0010】

本発明に関連して使用することが可能なハイドロタルサイト化合物には、更なる実施形態において、以下の式に示されるものも挙げられる。



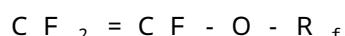
式中、 M_1^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価金属を示し、 M_2^{2+} は、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 及び Sn^{2+} からなる群から選択される少なくとも 1 つの二価金属を示し、 M^{3+} は、三価金属イオンを示し、 A^{n-} は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 CH_3COO^- 、シウ酸ジアニオン、又はサリチル酸アニオン等の n 値のイオンを示し、 a 及び b はそれぞれ独立して 0 ~ 10 の値を示し、 x は $a + b$ の合計を示し、1 ~ 10 の値を有し、 y は 1 ~ 5 の整数を示し、 w は実数を示す。
20

【0011】

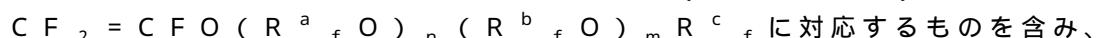
ハイドロタルサイト化合物は、一般に、フルオロポリマーの量に対して 0.3 ~ 2.0 重量%、好ましくは 0.5 重量% と 1.0 重量% の間の量でフルオロポリマー層に使用される。
30

【0012】

適したフルオロポリマーは、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロ (脂肪族ビニル) エーテル、及び窒素含有硬化部位モノマーの共重合単位を含む。ペルフルオロ (脂肪族ビニル) エーテルには、例えば、一般式：



(式中、 R_f は 1 つ以上の酸素原子を含有してもよい完全フッ素化脂肪族基を表す) に対応するものが挙げられる。特定のペルフルオロ (脂肪族ビニル) エーテルには、式

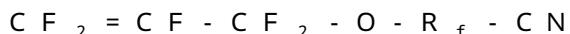


式中、 $\text{R}_{\text{a}}^{\text{a}}$ 及び $\text{R}_{\text{b}}^{\text{b}}$ は、1 ~ 6 の炭素原子の異なる直鎖又は分枝鎖ペルフルオロアルキル基であり、 m 及び n は、それぞれ独立して 0 ~ 10 であり、 $\text{R}_{\text{c}}^{\text{c}}$ は、1 ~ 6 の炭素原子のペルフルオロアルキル基である。ペルフルオロ (脂肪族ビニル) エーテルの特定の例としては、ペルフルオロ (メチルビニル) エーテル (PME)、ペルフルオロ (エチルビニル) エーテル (PEVE)、ペルフルオロ (n-プロピルビニル) エーテル (PPVE-1)、ペルフルオロ - (2-プロポキシプロピルビニル) エーテル (PPVE-2)、ペルフルオロ - (3-メトキシ-n-プロピルビニル) エーテル、 n が 0 ~ 6 である $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{OCF}_2 - \text{O}(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ 、及び $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_2 - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}(\text{CF}_3) - \text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ が挙げられる。
40

【0013】

本明細書に説明されるフルオロポリマーは、窒素含有硬化部位モノマー、又は窒素含有硬化部位モノマーの組み合わせを更に含む。このような窒素含有硬化部位モノマーには、

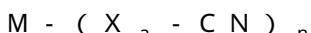
フルオロポリマー中のニトリル基の量を増加させるための重合プロセスに使用され得る、ニトリル基含有硬化部位モノマーが挙げられる。特定のニトリル基含有硬化部位モノマーには、



等のニトリル含有フッ素化オレフィン及びニトリル含有ビニルエーテルが挙げられ、式中、上記式を参照すると、 L は2~12、 g は0~4、 k は1~2、 v は0~6、及び u は1~4である。 R_f は、ペルフルオロアルキル又は二価のペルフルオロエーテル基である。このようなモノマーの例としては、例えば、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)、 $CF_2 = CFO(CF_2)_5 CN$ 、及び $CF_2 = CFO(CF_2)_3 OCF(CF_3)CN$ が挙げられる。一般に、0.1~約5モル・パーセント(mol%)のこれらの化合物が硬化部位モノマーとしてフルオロポリマーに組み込まれる。いくつかの実施形態において、モノマーは、0.2~約4mol%、更には1.3~2mol%で組み込まれる。

【0014】

本明細書に記載されるフルオロポリマーは、ニトリル末端基を更に含み得る。ニトリル末端基は、フッ素化モノマーのフリーラジカル重合の開始においてニトリル含有塩、又は擬似ハロゲンを使用することにより、フルオロポリマーで得ることができる。重合に使用するのに適したニトリル基含有塩には、塩のアニオンにニトリル基を有するものが挙げられ、特に、以下の式に対応するものが挙げられる。



式中、 M は、金属カチオン又はアンモニウムを含むモノ-又は多価のカチオンを表す。 X はO、S、Se、又はNであり、 a は0~1の値を有し、 n はカチオンの価数と一致する。適したカチオンである M には、有機(例えば、テトラアルキルアンモニウムカチオン)及び無機カチオンが挙げられる。特に有用なものは、ナトリウム及びカリウム等の一価のカチオン、並びにカルシウム及びマグネシウム等の二価のカチオンを含む、アンモニウム及び金属カチオンである。カリウム塩の例としては、シアノ化カリウム、シアノ酸カリウム、及びチオシアノ酸カリウムが挙げられる。

【0015】

フルオロポリマーのニトリル末端基を提供するための更なる方法は、米国特許第6,411,625号に記載されるように、脱水剤の存在下で、フルオロポリマー鎖中に含有されるアミド基をニトリル基に変換する工程を含む。代替的又は付加的に、米国特許第6,166,157号に記載されるように、ニトリル末端基を提供するために、フリーラジカル重合において連鎖移動剤としてヨードペルフルオロアルキルニトリルを使用してもよい。

【0016】

更に、擬似ハロゲンニトリル含有化合物を使用して、ニトリル末端基を提供することができる。擬似ハロゲンニトリル含有化合物は、1つ以上のニトリル基を有し、かつニトリル基(单数又は複数)がハロゲン原子で置換される化合物と同様に作用する、化合物である。したがって、「擬似ハロゲン」という用語となる。重合に使用するための擬似ハロゲンニトリル含有化合物の特定の例としては、 $NC-CN$ 、 $NC-S-S-CN$ 、 $NC-Se-S-CN$ 、 $NC-S-CN$ 、 $NC-Se-CN$ 、 $Cl-CN$ 、 $Br-CN$ 、 $I-CN$ 、及び $NC-N=N-CN$ が挙げられる。

【0017】

ニトリル含有塩及び/又は擬似ハロゲン化合物の量は、概して重合開始剤の量に対して選択される。比率は、FT-IR測定値に従い(Grootaert)による米国特許第6,825,300B2号に載されるように)ニトリル末端基群の量が少なくとも0.0002、少なくとも0.0004、又更には0.0001となるように、選択

10

20

30

40

50

され得る。一般に、ニトリル塩又は擬似ハロゲン化合物に含有されるニトリル基のモル比は、10：1～1：100、又更には2：1～1：50である。

【0018】

いくつかの実施形態において、エラストマーが望ましい場合、フルオロポリマーは硬化される。フルオロポリマーは、フルオロポリマー鎖を互いに連鎖させるいずれの方法で硬化されてもよく、これにより三次元網状組織を形成する。このような構成成分には、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成する触媒、有機過酸化物、及び過酸化物硬化に関する助剤が挙げられる。いくつかの実施形態において、窒素含有硬化部位モノマーと形成した架橋は、トリアジン架橋である。

【0019】

トリアジン架橋を形成するための触媒には、周囲条件で、固体又は液体であるが、硬化の条件下で架橋させる化合物が挙げられる。このような化合物には、例えば、以下の式の金属含有化合物が挙げられる。



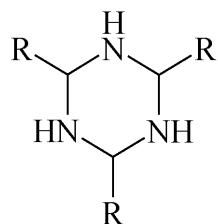
式中、 A^w は、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 、及び Ni^{2+} 等の金属カチオンであり、 w は、金属カチオンの価数と等しく、 Y^w は対イオンであり、一般に、ハロゲン化物、硫酸、ニトレート、アセテート又は同様のものであり、 v は1～約7の整数である。またこのような触媒には、尿素等の他のアンモニア生成化合物、ヘキサメチレンテトラアミン（ウロトロピン）、カルバメート、 $HCF_2CF_2CH(CH_3)OCO NH_2$ 、尿素塩酸塩；チオ尿素；フタルアミド等のアミド；テトラアミン銅（II）硫酸水和物等の特定の金属アミン錯体；アンモニア-ルイス酸付加物；オキサミド酸等のカルボキサミド；ビウレット；ホルムアミジン、塩酸ホルムアミジン、及びホルムアミジンアセテート等の非置換アミジン；有機又は無機酸のアンモニウム塩、並びに他の欧州特許第1,112,311号（マクラクラン（Maclachlan）ら）に記載される物が挙げられる。アンモニア生成化合物は、アンモニアを生成するように、例えば、40から330の間の温度、例えば、90から220の間の温度で分解することが可能である。

【0020】

トリアジン架橋を形成するための他の有用な触媒としては、式に示されるもの等の、置換及び非置換トリアジン誘導体が挙げられる。

【0021】

【化1】



式中、それぞれのRは、独立して水素又は1～約20部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、又はアラルキル基である。特定の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。

【0022】

更なる実施形態において、トリアジン架橋を形成するための触媒には、一般式X-Y(-Z)_nを有する化合物が挙げられる。この式中、Xは式Iにより表される部分である。

【0023】

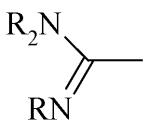
10

20

30

40

【化2】



式中、それぞれの R は独立して、H、任意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 は結合又は多価の連結基であり、Z は H 又は式 I に従う部分であって、同一でも異なっていてもよく、n が 1 ~ 3 の整数である。つまり、これらの実施形態において、触媒は、アミジン、ビス・アミジン、トリス・アミジン、又はテトラ・アミジンを含み得る。加えて、アミジン含有硬化剤は、XYZ_n 材料の塩を含み得るか、又は、XYZ_n 材料の塩の前駆体が個別で又は混合物として提供され得る。塩が使用される場合、アニオンには、例えば、ペルフルオロアジペート等の完全フッ素化カルボン酸塩が挙げられる。

【0024】

更なる触媒の実施形態には、例えば、R¹C(O R²) = NH の式を有するイミデート及びこれらの塩が挙げられ、式中、R¹ 及び R² は、独立して、置換又は非置換アルキル、アリール、アラルキル、又はアルケニル基である。R¹ 及び R² は、それぞれ 1 ~ 20 の炭素原子を有し得る。置換 R¹ 及び R² 基の置換基の例としては、ハロゲン（例えば、塩素、フッ素、臭素、及びヨウ素）、シアノ、アルコキシ、及びカルボキシ基が挙げられる。加えて、1 つ以上の炭素原子は、酸素、又は窒素などのヘテロ原子により置換され得る。有用な基の特定の例としては、フルオロアルキル（例えば、C₁ ~ C₂₀ フルオロアルキル基）、ペルフルオロアルキル（例えば、C₁ ~ C₂₀ ペルフルオロアルキル基）及び米国特許第 5,266,650 号に記載されるもの等のペルフルオロポリエーテル基が挙げられる。特定の実施形態において、R¹ は、ペルフルオロアルキル基であり、R² は、C₁ ~ C₁₀ アルキル基である。また更なる実施形態において、R¹ は、第 2 のイミデート基（即ち、-C(O R²) = NH で置換され得る。イミデートは、例えば、その H C 1 - 塩形態で、又は、別の無機又は有機酸の塩として使用され得る。イミデート触媒のレベルは、100 の部のフルオロポリマー（重量で）（phr）ごとに、0.05 ~ 10 部と様々であり、特に 0.1 ~ 5 部 phr である。

【0025】

別の実施形態において、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための触媒は、一般式 R₁R₂R₃N · HA を有し、式中、基 HA は酸であり、それぞれの R₁、R₂、及び R₃ は、独立して同一又は異なる C₁ ~ C₂₀ アルキル基、C₃ ~ C₂₀ 環状又は複素環基、R_f(CH₂)_x - (R_f は、C₁ ~ C₈ の直鎖又は分枝鎖フッ素化アルキル基である)、シクロアルキル基、又はオキシアルキル基であり、x は 1 ~ 4 であるか、又は窒素が、イミノ又は複素環基と結合するか、又はその一部であるような別の R 基と結合する。2 つ以上の R 基は、任意にヘテロ原子を含む環状、二環式、又は芳香族群を形成するために連結され得る。このような触媒の特定の例は、例えば、米国特許第 6,794,457 号（グロウタート（Grootaert）ら）に記載される。

【0026】

また、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための触媒の更なる実施形態は、米国特許第 6,657,012 号（グロウタート（Grootaert）ら）に記載されるもの等の二価金属アミン錯体を含む。二価金属アミン錯体には、一般式：

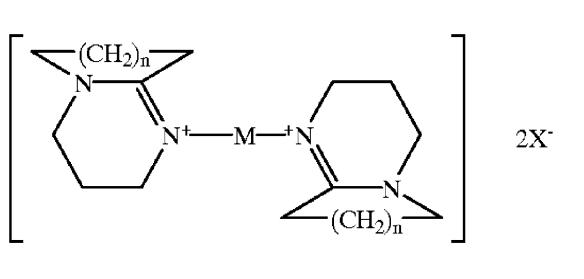
10

20

30

40

【化3】



により得られるものが挙げられ、式中Mは二価金属であり、Xはアニオン基であり、n
10
は2~6である。

【0027】

また更なる実施形態において、窒素含有硬化部位モノマーとトリアジン架橋を形成するための触媒は、一般式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_{k(+)}\}_n$ を有する化合物、又は個別で又は混合物として添加されるその前駆体を含む、触媒組成物である。一般式 $\{R(A_n)\}^{(-n)}\{QR'_{k(+)}\}_n$ において、RはC¹~C₂₀アルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₃~C₂₀シクロアルキル若しくはシクロアルケニル、及び非フッ素化された、部分的にフッ素化された、又は完全フッ素化されたC₆~C₂₀アリール若しくはアラルキル、{R(A)_n}⁽⁻ⁿ⁾はアニオン酸又は酸誘導体アニオンであり、nはアニオンのA基の数である。Qは、リン、窒素、イオウ、ヒ素、及びアンチモンから選択され、それぞれのR'は水素、及び置換C₁~C₂₀アルキル基、C₂~C₂₀アルケニル基、及びC₆~C₂₀アリール若しくはアラルキル基より独立して選択される。
20

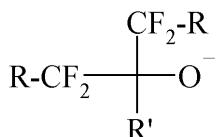
【0028】

また更なる実施形態において、上に説明の触媒組成物については、Aは、CO₂⁻；-O⁻であって、Rがアリール又はアルキルから選択される-O⁻、及びC_nF_{2n+1}C_{H2-}であって、nが1~100より選択されるC_nF_{2n+1}CH₂⁻；SO₃⁻；SO₂⁻；SO₂NH⁻；PO₃⁻；CH₂OP₂O₃⁻；(CH₂)₂PO₂⁻；C₆H₄O⁻；OSO₃⁻；SO₂NR'⁻；SO₂NSO₂R'⁻；及びSO₂CR₂SO₂R'⁻からなる群から選択され、R及びR'はそれぞれ上に定義される。
30

【0029】

いくつかの実施形態において、R(A_n)ⁿ⁻は、一般式：

【化4】



により既定され、式中、それぞれのRは、独立してH、ハロ、アルキル、アリール、アラルキル、又はシクロアルキルであり、またこれらはハロゲン化、フッ素化、又は完全フッ素化されてもよく、更に式中2つ以上のR及びR'基は共に環を形成し得、それぞれのR基は、独立して1つ以上のヘテロ原子を含有してもよく、R'はRと同じであるが、ただし、R'がハロになることができない。
40

【0030】

触媒組成物の更なる実施形態において、QR'kの前駆体は、フェニルトリメチルアンモニウム、テトラペンチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラヘキシリルアンモニウム、テトラヘプチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウム、トリブチルアリルアンモニウム、テトラベンジルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム、ジフェニルジエチルアミノアンモニウム、トリフェニルベンジルアンモニウム、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデス-7-エニウム、ベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム
50

ム、及びビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムからなる群から選択される。

【0031】

触媒組成物の更に別の実施形態において、 $Q R'_{k}$ の前駆体は、テトラメチルホスホニアム、トリブチルアリルホスホニアム、トリブチルベンジルホスホニアム、ジブチルジフェニルホスホニアム、テトラブチルホスホニアム、トリブチル(2-メトキシ)プロピルホスホニアム、トリフェニルベンジルホスホニアム、及びテトラフェニルホスホニアムからなる群から選択される。

【0032】

触媒組成物の別の実施形態において、 $R(A)_n$ の前駆体は、 $RCOOM$ 、 $ROSO_3M$ 、 RSO_3M 、及び ROM からなる群から選択される一般式を有し、式中 M は、水素、アルカリ金属、又はアルカリ土類金属から選択される。触媒の更なる例には、 $R(A_n)$ は、 $(-OOC-(CX_2)_t-COO(-)$ であり、式中 t は0~10であり、それぞれの X は、独立してH、F、及びClから選択されるものが挙げられる。10

【0033】

また更なる実施形態において、窒素含有硬化部位モノマーとトリアジン架橋を形成するための触媒は、テトラフェニルスズ及び触媒としての役割を果たす当該技術分野において既知の他の実施例等の有機スズ化合物であり得る。

【0034】

いくつかの実施形態において、ハイドロタルサイトは、トリアジン架橋の形成に触媒するのに役立ち得る。このような実施形態において、ハイドロタルサイトは助剤としての役割を果たし、上に説明される更なる触媒も添加される。また、ハイドロタルサイトは、場合によっては、良好な水隆起抵抗を与える充填剤としての役割を果たす。20

【0035】

本明細書に説明するフルオロポリマー組成物は、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成する代わりに、又はそれに加えて、窒素含有硬化部位を硬化するのに関与し得る硬化剤を含む。これらの硬化剤には、例えば、ビスマミノフェノール及びビスマミドオキシムが挙げられる。

【0036】

またフルオロポリマーは、窒素含有硬化部位モノマーと架橋を形成するための触媒と共に、1つ以上の過酸化物硬化剤を使用して硬化することができる。適した過酸化物硬化剤は、概して硬化温度でフリーラジカルを生成するものである。それぞれ約50℃を上回る温度で分解するジアルキル過酸化物及びビス(ジアルキル過酸化物)は、特定の例である。特定の例としては、ペロキシ酸素原子と付着する三級炭素原子を有するテトラブチル過酸化物が挙げられる。この種の過酸化物の中でも特に、2,5-ジメチル-2,5-(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、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ 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]カーボネートのような化合物から選択されるものが挙げられる。いくつかの実施形態において、10部のペルフルオロエラストノマーごとに、約3部の過酸化物が使用される。30

【0037】

フルオロポリマー組成物は、硬化性エラストマー処方に用いられる更にあらゆる物質を含み得る。例えば、組成物は、過酸化物硬化に関与する助剤を更に含み得る。いくつかの実施形態において、助剤は、フルオロポリマーの有用な硬化を提供する過酸化物と協同する能力がある、多価不飽和化合物を含み得る。このような助剤は、概して100部のフルオロポリマーごとに0.1~10部、例えば、100部ごとに1~5部で添加することが可能である。過酸化物硬化に関与する助剤の例としては、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)-s-トリアジン、トリアリルホスフィレート、N,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'-テトラアリルマロンアミド、トリビ

50

50

50

50

50

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、トリ(5 - ノルボルネン - 2 - メチレン)シアヌレート、1, 3, 5 - トリビニルシクロヘキサン、テトラビニルシラン、及びテトラアリルシランが挙げられる。他の有用な助剤には、一般式 $C H_2 = C H R_f C H = C H_2$ のものを含む、歐州特許第0, 661, 304 A1号、同第0, 784, 064 A1号、及び同第0, 769, 521 A1号に記載のビス - オレフィンが挙げられ、式中、1つ以上のH原子がフッ素等のハロゲン原子と置換され、R_fはC₁ ~ C₁₀直鎖又は分枝鎖であり、少なくとも部分的にフッ素化アルキレン、シクロアルキレン、又はオキシアルキレンである。同様に、 $C H_2 = C H R_f$ のペンドント基を含有するポリマーは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。

10

【0038】

いくつかの実施形態において、助剤の混合物又は組み合わせは、単一の助剤の使用を上回る改善を示し得る。例えば、テトラアリルシランとトリアリルイソシアヌレートの混合物は、トリアリルイソシアヌレートのみよりもより良好なプロセス(例えば、成形型からの解放)を提供する。

【0039】

本明細書で説明するフルオロポリマー組成物は、いずれもフルオロポリマーの配合によく知られている、カーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤、ヒュームドシリカ(例えば、デグサ社(Degussa)、ニュージャージー州パルシッパン(Parsippany)より入手可能なエアロシリル(Aerosil)(登録商標)R-972、ペルフルオロポリエーテル、及び成形助剤等の添加剤を更に含有することが可能であるが、充填剤が企図とする使用条件について適切な安定性を有することを条件とする。

20

【0040】

カーボンブラック充填剤は概して、組成物の引張応力、引張り強度、伸長、硬度、磨耗耐性、伝導度、及び成形可能性などの性質に影響を与えるために使用することが可能である。カーボンブラックの例としては、MT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)、FEF 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。

30

【0041】

いくつかの実施形態において、本明細書に説明する二重硬化システム(即ち、窒素含有硬化部位モノマー架橋及び過酸化物硬化)は、増加された架橋密度を提供し、したがって、過酸化物硬化のみ又は窒素含有硬化部位モノマーのみのいずれかを含む、組成物に関して、圧縮永久歪み抵抗、耐化学性、及び/又は耐熱性等の改善された特性を提供する。窒素含有硬化部位モノマー架橋、特にトリアジン架橋は、少なくとも過酸化硬化された組成物と比較した場合、高温の水及び蒸気環境に対し、従来不安定であることが分かっている。本発明で判明したことは、二重硬化システムへのハイドロタルサイトの添加は、例えば、トリアジン架橋(低圧縮永久歪み等)の効果を可能にするが、トリアジン架橋エラストマーに一般に関連する好ましくない不安定性を減少することである。

40

【0042】

本明細書に説明するフルオロポリマー組成物は硬化性であり、1つ以上のフルオロポリマー、窒素含有硬化部位モノマーとトリアジン架橋を形成する触媒、有機過酸化物、過酸化物硬化に関する助剤、及びハイドロタルサイト化合物を混合することによって調製することが可能である。また、任意の他の望ましい添加剤を添加することも可能である。混合は、従来のゴム加工装置で行なうことができる。望ましい量の配合成分は、非硫化処理のフルオロポリマーに添加され、内部混合機、圧延ロール、又は従来のあらゆる他の混合機等の、任意の通常のゴム成形機を採用することにより、密接に混合されるか、配合される。混合プロセス中の混合物温度は通常、約120℃を上回ってはならない。混合中、構成成分類を組成物全体に均一に分配することが望ましい。

【0043】

50

本説明のフルオロポリマー組成物は、フルオロエラストマーを得るために硬化する能力のあるフルオロポリマーガムの混合物と、窒素含有硬化部位を有するフルオロプラスチックポリマーを含む組成物を含む。このような実施形態において、フルオロプラスチックは、窒素含有硬化部位及び1つ以上のフッ素化モノマー由来の単位を含み得る。これらの組成物は、硬化され、成形された物品及びラテックス混合物を提供するために、更に使用され得る。窒素含有硬化部位は、例えば、上に説明のもの等の窒素含有硬化部位モノマーにより提供され得る。特定の実施形態において、1つ以上のフッ素化モノマーは、ペルフルオロオレフィン(テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及び同様のもの)、ペルフルオロビニルエーテル(ペルフルオロアルキルビニルエーテル、ペルフルオロアルコキシビニルエーテル、及び同様のもの)、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される。

10

【0044】

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○-リングへ)などによって、混合物をプロセス及び成形され得る。次に、成形組成物を加熱して、硬化物を形成するためにフルオロポリマー組成物を硬化することができる。いわゆる硬化され成形した組成物を、硬化温度を上回る温度で更に後硬化してもよい。

20

【0045】

配合した混合物をモールディング又はプレス硬化することは通常、混合物を硬化するのに十分な温度で、所望の時間に好適な圧力下で実施される。例えば、第1の硬化工程において、組成物は、窒素硬化部位架橋よりは過酸化物架橋形成を容易にする温度で硬化され得る。更なる窒素硬化部位の硬化及び過酸化物の硬化を開始する、第2の加熱が行なわれ得る。第2の加熱は、例えば、トリアジン硬化を完了するのに十分な温度及び時間で後硬化(例えば、オープン中で)することであり得る。特定の時間、温度、及び圧力は、当業者により選択されることが可能、特に制限はない。

30

【0046】

いくつかの実施形態において、本明細書に説明される組成物を硬化することから得られるペルフルオロエラストマーは、標準的な過酸化物等級のフルオロエラストマーよりも、優良な熱及び化学耐性を提供する。

【実施例】

【0047】

特に言及しない限り、実施例及び本明細書の他の箇所における全ての部、パーセント、及び比率は重量基準であり、実施例に使用される全ての試薬は、一般的な化学品供給業者、例えばミズーリ州セントルイス(Saint Louis)のシグマ・アルドリッヂ(Sigma-Aldrich)社から入手した、又は入手可能であり、あるいは従来の方法により合成することができる。

40

【0048】

以下の実施例においてこれらの略語を使用する: in = インチ、g = グラム、min = 分、phr = 100部のゴム当たりの部数、hr = 時間、= 摂氏温度、°F = 華氏温度、psi = 平方インチあたりのポンド数、MPa = メガパスカル、及びN·m = ニュートンメートル。

【0049】

実施例全体を通して、以下の略称を使用する。

【0050】

【表1】

略称	説明
アエロジル(AEROSIL)R972	ドイツ、デュッセルドルフ(Düsseldorf)のデグサ社(Degussa AG)から商品名「アエロジル(AEROSIL)R972」として入手可能な、シリカ
TAS	テトラアリルシラン
バロックス(Varox) DBPH-50HP	コネチカット州、ノーウォーク(Norwalk)のR. T. ベンダービルト社(R.T.Vanderbilt Co.)より市販される、有機過酸化物
TAIC-DLC	ジョージア州、サバンナ(Savannah)のナトロケム社(Natrocchem)より市販される、トリアリルイソシアヌレート乾燥液体濃縮物(不活性キャリア上の72%活性物質TAIC)
DHT-4HA	日本国、香川県、協和化学工業株式会社より市販される、合成ハイドロタルサイト
PMVE	ロシア、サンクトペテルブルク(Saint Petersburg)のアンレスプラス(Anles Plus)より入手可能な、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)
MV5CN	ロシア、サンクトペテルブルク(Saint Petersburg)のアンレスプラス(Anles Plus)より入手可能な、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$
TBPPA	ビステトラブチルホスホニウムペルフルオロアジペート；ペルフルオロアジピン酸で水酸化テトラブチルホスホニウムを中和する、米国特許第7,019,083号(グロウタート(Grootaert)ら)の触媒調製のように調製。
ポリマー1	48.7重量%TFE、47.6重量%PMVE及び3.7重量%MV5CNのコポリマー
ポリマー2	47.8重量%TFE、47.0重量%PMVE及び5.2重量%MV5CNのコポリマー
CM(触媒マスターバッジ)	TBPPAの20重量%及びポリマー1の80重量%で混合
N-550FEFブラック	ブラジル、コロンビア化学社(Colombian Chemicals)から取引表記「STATEX」として入手可能な、ASTM設計のN-550カーボンブラック

【0051】

実施例1～3及び比較例A～C

フルオロポリマーガム(300g)に、表1に示した他の添加剤を添加しながら2つのロールミルで配合した。配合した混合物をプレス成形した後、テストシートを成形し、O-リングを後硬化した。プレス硬化及び後硬化の後、後硬化した試験厚板から切断したダンベルを用いて物理特性を測定した。圧縮永久歪みをO-リング上で測定した。

【0052】

【表2】

表1

構成成分	実施例1	実施例2	実施例3	CE A	CE B	CE C
ポリマー2、phr	97.6	100	48.8	97.6	100	48.8
CM、phr	3.0	—	3.0	3.0	—	3.0
ポリマー1、phr	—	—	48.8	—	—	48.8
N-550、phr	5.0	—	5.0	5.0	—	5.0
TAS、phr	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
バロックス(Varox)DBPH-50HP	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
TAIC-DLC	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
DHT-4A	2.0	2.0	2.0	—	—	—
アエロジル(AEROSIL)R972、phr	1.5	—	1.5	1.5	—	1.5
残留物ニトリル内容物、 ^{a,b} モル%	0.262	0.503	0.094	0.177	0.66	0.507
トリアジン比率 ^{a,c}	0.696	0.155	0.055	0.380	-0.046	0.016

^a 16時間、200℃の後硬化の後；ニトリル内容物及びトリアジン比率を全圧縮硬化及び後硬化の後、N-550を含まない試料で測定した。

10

20

30

40

50

^b 残留ニトリル内容物を、様々な - C N 内容物を有する試料の群について 2 2 6 4 c m ⁻¹ でピーク高さを測定することにより調製された較正曲線に対する所定の資料について、F T - I R ピーク高さと相関することにより得られ、- C N 内容物は、¹⁹ F N M R 光分法により決定された。

^c トリアジン比率は、1 5 4 1 c m ⁻¹ と 1 5 7 8 c m ⁻¹ (トリアジンピーク最高値は 1 5 5 6 c m ⁻¹ である)との間のピークのF T I Rスペクトルから補間及びベースライン修正ピーク高さを取得し、それを、2 2 1 6 c m ⁻¹ と 2 6 3 8 c m ⁻¹ (C - F 伸張倍音)との間のピークの補間、ベースライン修正ピーク高さで割ることにより測定された。

【0053】

結果

表 1 に示すように、特に実施例 2 を C M が存在しない比較例 B と比較した場合、上記の組成物中のハイドロタルサイトは、トリアジン架橋の形成を促進した。更に、比較例 A 及び C と比較し、実施例 1 及び 3 において、それぞれハイドロタルサイトは、それぞれの硬化組成物において量が増加した。レオロジー、物理特性、圧縮永久歪み、隆起体積を表 2 ~ 4 に示す。

【0054】

硬化レオロジー試験は、未硬化の配合サンプルを用いて、ムービング・ダイ・レオメータ (Moving Die Rheometer) (M D R) 2 0 0 0 型で、アルファテクノロジー社 (Alpha Technologies) (オハイオ州アクロン (Akron)) により販売されているレオメータを用いて、A S T M D 5 2 8 9 - 9 3 a に従い、1 7 7 、前加熱なし、経過時間 1 2 分、及び 0 . 5 度 a r c で実施された。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、指定された期間中に達成される最小トルク (M _L) 及び最高トルクの両方を測定した。トルクが M _L から 2 単位増加する時間 (t _s 2) 、トルクが M _L + 0 . 5 (M _H - M _L) に等しい値に到達する時間 (t' 5 0) 、及びトルクが M _L + 0 . 9 (M _H - M _L) に到達する時間 (t' 9 0) もまた測定した。結果を表 2 に示す (下記参照)。

【0055】

【表 3】

表 2 ^a

	実施例1	実施例2	実施例3	C E A	C E B	C E C
M _L 、lbで(N-m)	1. 06 (0. 120)	1. 08 (0. 122)	1. 23 (0. 139)	0. 76 (0. 086)	0. 85 (0. 096)	0. 85 (0. 096)
M _H 、lbで(N-m)	16. 25 (1. 836)	18. 68 (2. 110)	15. 42 (1. 742)	18. 04 (2. 038)	12. 11 (1. 368)	12. 56 (1. 419)
t _s 2 、分	2. 83	1. 67	3. 07	2. 32	1. 71	2. 63
t' 5 0 、分	5. 73	3. 58	6. 24	6. 92	3. 2	5. 49
t' 9 0 、分	15. 94	9. 97	15. 63	19. 06	10. 54	16. 5

^a レオロジー測定を、N - 5 5 0 を添加する前に行なった。

【0056】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 A ~ C で調製された硬化性組成物のプレス硬化シート (1 5 0 mm × 1 5 0 mm × 2 . 0 mm) は、表 3 及び 4 に指示される場合を除いて、物理特性の決定のために約 6 . 9 M P a の圧力及び 1 7 7 (3 5 0 ° F) の温度で 1 5 分間プレスすることによって調製された。プレス硬化したシートは、2 0 0 (3 9 2 ° F) の大気下で 1 6 時間熱に暴露することにより、後硬化された。すべての被検査物は試験前に周囲温度に戻した。

【0057】

物理的特性

破断点引張強さ、破断点伸長、及び 5 0 % 伸長時弾性率を、A S T M D 4 1 2 - 9 2 によって、対応する被検査物から A S T M ダイ D を用いて切断した試料を用いて、決定

10

20

30

40

50

した。

【0058】

硬さはASTM D 2240-85法Aを使用し、タイプA-2ショアジユロ硬度を用いて測定した。

【0059】

表3(下記)は、指示されている場合を除き、実施例1~3及び比較例A~Cの硬化性組成物の後硬化シートの物理的特性を報告する。

【0060】

【表4】

表3^a、^b

	実施例1	実施例2	実施例3	CE A	CE B	CE C
破断点引張強さ、MPa(psi)	14.78 (2143)	nm	14.81 (2128)	13.82 (2005)	nm	16.62 (2410)
破断点での伸長、%	101	nm	97	101	nm	119
50%弾性率、MPa(psi)	4.65 (675)	nm	4.85 (704)	4.26 (618)	nm	3.66 (531)
ショアA硬度	80	nm	77	79	nm	75

^a「nm」は、「測定されず」を意味する。

^bN-550は、物理特性を測定する前に添加された。

【0061】

実施例1~3及び比較例A~Cの硬化性組成物の被検査物は、214 O-リング(ID中1.0の横断面で0.139)でプレス硬化及び後硬化された。被検査物の圧縮永久歪の測定を、ASTM 395-89の方法Bを用いて行なった。表4(下記)に、結果を永久歪のパーセンテージとして報告する。

【0062】

【表5】

表4

	実施例1	実施例2	実施例3	CE A	CE B	CE C
^a 圧縮永久歪み、%	35	nm	39	40	nm	43
^b 隆起量、%	2.0	nm	1.4	3.2	nm	3.4

表4中(上記)、「nm」は、「測定されず」を意味する。

^a25%偏差で70時間230。

^b脱イオン水中で168時間230でエージングした。

【0063】

この発明の種々の修正及び変更は、この発明の範囲及び趣旨から反することなく当業者により行われ得るが、この発明は、本明細書で詳述された説明的な実施形態に必要以上に限定されないと理解すべきである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2007/084107
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08L 27/12(2006.01)i, C08L 27/18(2006.01)i, C08F 14/26(2006.01)i, C08F 14/18(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 8: C08L, C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models since 1975 Japanese utility models and applications for utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal), STN		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Anon. 'Crosslinkable fluorocarbon elastomer composition.' Research Disclosure. 2001, Vol. 447, page 1155.	1-24
A	US 2005/0159557 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 21 Jul. 2005 See the whole document.	1-24
A	US 2004/0054055 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 18 Mar. 2004 See the whole document.	1-24
A	JP 02-151608 A (MITSUI PETROCHEM. IND. LTD.) 11 Jun. 1990 See the whole document.	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
Date of the actual completion of the international search 25 APRIL 2008 (25.04.2008)		Date of mailing of the international search report 25 APRIL 2008 (25.04.2008)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer YOO, JUN SEOK Telephone No. 82-42-481-5996 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.	
PCT/US2007/084107	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US20050159557A1	21.07.2005	CN1984947A EP01709113A1 EP1709113A1 JP19517964 JP2007517964T2 KR1020070004625 KR2007004625A US2005159557AA US7138470BB W02005073304A1	20.06.2007 11.10.2006 11.10.2006 05.07.2007 05.07.2007 09.01.2007 09.01.2007 21.07.2005 21.11.2006 11.08.2005
US20040054055A1	18.03.2004	AU2003273314A1 AU2003273314AA CN1681860A EP01537154A1 EP1537154A1 JP17539115 JP2005539115T2 KR1020050053655 KR2005053655A RU2005105936A US2004054055AA US7148300BB W02004024788A1	30.04.2004 30.04.2004 12.10.2005 08.06.2005 08.06.2005 22.12.2005 22.12.2005 08.06.2005 08.06.2005 10.10.2005 18.03.2004 12.12.2006 25.03.2004
JP02151608A	11.06.1990	JP2151608A2	11.06.1990

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/14 (2006.01) C 0 8 K 5/14

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(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 グローティエルト, ワーナー エム. エイ.

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 エガーズ, ロバート イー.

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

F ターム(参考) 4J002 BD151 DE148 DJ019 EA027 EK026 EK036 EK056 EK086 EP017 EP037

EU187 EU197 EW157 EX017 EX037 FD019 FD146 FD157 FD208 GM00

4J100 AC26P AE38Q AE38R BA02Q BA02R BA40R BB12Q BB12R BB13Q BB13R
BB18Q BB18R CA05 CA31 HA53 HC01 HC36 HC59 HC63 HC80
JA28