

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4571197号  
(P4571197)

(45) 発行日 平成22年10月27日 (2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日 (2010.8.20)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8L 27/12 (2006.01)** CO8L 27/12  
**CO8K 5/17 (2006.01)** CO8K 5/17  
**CO8K 5/092 (2006.01)** CO8K 5/092

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-47521 (P2008-47521)	(73) 特許権者	000110804 ニチアス株式会社 東京都港区芝大門1丁目1番26号
(22) 出願日	平成20年2月28日 (2008.2.28)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(65) 公開番号	特開2009-203361 (P2009-203361A)	(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
(43) 公開日	平成21年9月10日 (2009.9.10)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
審査請求日	平成22年5月14日 (2010.5.14)	(72) 発明者	清水 智也 静岡県浜松市新都田1-8-1 ニチアス株式会社浜松研究所内
早期審査対象出願		(72) 発明者	九澤 直也 静岡県浜松市新都田1-8-1 ニチアス株式会社浜松研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パーフルオロエラストマー組成物及びその成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

含窒素硬化部位を有するパーフルオロエラストマーと、第3級アミン1モルに対して一般式(1)または(2)で表される有機ジカルボン酸を0.4~2モルの割合で混合してなる触媒とを含むことを特徴とするパーフルオロエラストマー組成物。



〔(2)式中のAは、炭素数1~10のアルキル基またはフェニル基で、部分的あるいはすべてフッ素化されていても良い。〕

【請求項2】

上記第3級アミンのpKaが9.0以上であることを特徴とする請求項1に記載のパーフルオロエラストマー組成物。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載のパーフルオロエラストマー組成物を成形架橋してなることを特徴とするパーフルオロエラストマー成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パーフルオロエラストマー組成物及びその成形体に関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

パーフルオロエラストマーは、その優れた化学安定性から半導体製造装置等に多く使用されている。特にトリアジン構造を有する架橋部位を持つパーフルオロエラストマーは、耐熱性が求められる熱拡散炉やプラズマCVD装置、プラズマエッチング装置に好適に使用できる。

## 【 0 0 0 3 】

一般に、パーフルオロエラストマーは、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モノマーユニットの安定性および不活性により、優れた耐化学薬品性、耐熱性を発現しており、主に過酸化物および共架橋剤を用いたパーオキサイド架橋が行なわれる。

10

## 【 0 0 0 4 】

また、例えばパーフルオロ - 8 - シアノ - メチル - 3 , 6 - ジオキサ - 1 - オクテン等の含窒素硬化部位を持つパーフルオロエラストマーは、シアノ基が三量化してトリアジン構造を有する架橋部位を持つようになり、熱的安定性や化学安定性に優れることが知られている。このとき、硬化触媒としてスズ化合物（特許文献1参照）やリン化合物（特許文献2参照）が使用される。

## 【 0 0 0 5 】

しかし、熱拡散工程やプラズマCVD工程では、不純物金属を極端に嫌うため、上記硬化触媒を含むパーフルオロエラストマーは好まれないという面もあり、その使用は限定的となるケースが多い。そこで、近年では、含窒素化合物が新たな硬化触媒として用いられるようになってきている（特許文献3、4参照）。

20

## 【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特公平3-3708号公報

【特許文献2】特表2005-506391号公報

【特許文献3】特表2004-500459号公報

【特許文献4】特表2004-533507号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献3、4に記載されている硬化触媒では、活性が高すぎて混練時に架橋が進行して「スコーチ」と呼ばれる現象が起こる場合がある。また、架橋温度などの架橋条件が変わったときに架橋速度を制御できず、場合によっては架橋できないこともある。

30

## 【 0 0 0 8 】

そこで本発明は、含窒素硬化部位を有するパーフルオロエラストマーの架橋を、スコーチを起こすことなく実現でき、更に架橋条件の変更にも対応可能にすることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するために、本発明は下記を提供する。

40

(1) 含窒素硬化部位を有するパーフルオロエラストマーと、第3級アミン1モルに対して一般式(1)または(2)で表される有機ジカルボン酸を0.4~2モルの割合で混合してなる触媒とを含むことを特徴とするパーフルオロエラストマー組成物。



〔(2)式中のAは、炭素数1~10のアルキル基またはフェニル基で、部分的あるいはすべてフッ素化されていても良い。〕

(2) 上記第3級アミンのpKaが9.0以上であることを特徴とする上記(1)に記載のパーフルオロエラストマー組成物。

(3) 上記(1)または(2)に記載のパーフルオロエラストマー組成物を成形架橋して

50

なることを特徴とするパーフルオロエラストマー成形体。

【発明の効果】

【0010】

本発明のパーフルオロエラストマー組成物では、触媒として第3級アミンを使用しているものの、有機ジカルボン酸の存在により、スコーチの発生を抑えることができる。また、第3級アミンと有機ジカルボン酸との混合比により架橋速度を制御することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0012】

本発明のパーフルオロエラストマー組成物は、含窒素硬化部位を有するパーフルオロエラストマーを含有する。含窒素硬化部位を有するパーフルオロエラストマーとしては、例えば、(a)テトラフルオロエチレン、(b)パーフルオロ(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキルビニルエーテル)および/またはパーフルオロ(C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>アルコキシアルキルビニルエーテル)、(c)シアノ基含有パーフルオロビニルエーテルの3元共重合体を挙げることができる。

【0013】

ここで、(b)成分のパーフルオロ(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキルビニルエーテル)とは、アルキル基の炭素数が1~5であるパーフルオロアルキルビニルエーテルであって、具体的には、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル等が挙げられ、より好ましくはパーフルオロメチルビニルエーテルである。また、(b)成分のパーフルオロ(C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>アルコキシアルキルビニルエーテル)とは、側鎖の全炭素数が3~11のパーフルオロアルコキシアルキルビニルエーテル、すなわちアルコキシ基およびアルキル基の炭素数の合計が3~11のパーフルオロアルコキシアルキルビニルエーテルであって、具体的には、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)OC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(n:1~5)、CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(n:1~5)、CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O(CF<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(n:1~5、m:1~3)CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(n:1~5)等が挙げられる。これらの(b)成分は、単独で、または適宜組み合わせることができる。

【0014】

(c)シアノ基含有パーフルオロビニルエーテルは含窒素硬化部位に相当し、例えば、CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CN(n:2~4)、CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CN(n:2~12)、CF<sub>2</sub>=CFO[CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O]<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CN(n:2、m:1~5)、CF<sub>2</sub>=CFO[CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O]<sub>m</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CN(n:1~4、m:1~2)、CF<sub>2</sub>=CFO[CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O]<sub>n</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CN(n:0~4)等が挙げられる。中でも、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)が好ましい。

【0015】

また、配合比は、(a)テトラフルオロエチレンが50~75モル%、好ましくは60~75モル%、(b)パーフルオロ(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキルビニルエーテル)および/またはパーフルオロ(C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>アルコキシアルキルビニルエーテル)が49.8~25モル%、好ましくは39.8~25モル%、(c)シアノ基含有パーフルオロビニルエーテルが0.2~5モル%、好ましくは0.5~3モル%である。

【0016】

また、本発明のパーフルオロエラストマー組成物は、上記の含窒素硬化部位を有するパーフルオロエラストマーを硬化させるための触媒として、第3級アミンと、下記一般式(1)または(2)で表される有機ジカルボン酸との混合物を含有する。



10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

尚、(2)式中のAは、炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基であり、部分的あるいはすべてフッ素化されていても良い。好ましくは、シュウ酸、アジピン酸およびパーフルオロスベリン酸を用いる。

## 【 0 0 1 8 】

第3級アミンとして、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデセン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ〔4,3,0〕-5-ノネン(DBN)、1,4-ジアザビシクロ〔2,2,2〕オクタン(DABCO)等が挙げられるが、好ましくはpKaが9.0以上のものであり、DBU(pKa12.5)、DBN(pKa12.7)等が該当する。

10

## 【 0 0 1 9 】

第3級アミンと有機ジカルボン酸との混合比は、第3級アミン1モルに対して有機ジカルボン酸を0.4～2モル、好ましくは0.5～1.5モルである。有機ジカルボン酸の混合比が0.4モル未満であるとスコーチを発生しやすく、2モルを超えると活性が低くなりすぎて架橋不足を招くおそれがあり、何れも好ましくない。

## 【 0 0 2 0 】

第3級アミンと有機ジカルボン酸とからなる触媒を調製するには、例えばアルコール等の溶剤に、所定量の有機ジカルボン酸を溶解し、そこへ所定量の第3級アミンを滴下し、その後真空下でアルコールを除去することにより得られる。

## 【 0 0 2 1 】

触媒の配合量は、好ましくはパーフルオロエラストマー100質量部に対して0.1～1.0質量部である。

20

## 【 0 0 2 2 】

更に、本発明のパーフルオロエラストマー組成物には、適用箇所の要求に対応して各種添加剤を配合することができる。例えばカーボンブラック等の充填剤、安定剤、可塑剤、潤滑剤および加工助剤等を配合することが可能である。

## 【 0 0 2 3 】

本発明のパーフルオロエラストマー組成物は、含窒素硬化部位を有するパーフルオロエラストマーと、第3級アミンと有機ジカルボン酸とからなる触媒、必要に応じて添加剤を配合して混練して得られる。尚、混練は通常のゴム用混練機械、例えば、オープンロール、ニーダー等を用いることができる。このとき、有機ジカルボン酸の存在により、スコーチの発生が抑えられる。

30

## 【 0 0 2 4 】

そして、得られた混練物を所定形状、例えばリング等に成形し、加熱して架橋させることで本発明のパーフルオロエラストマー成形体得られる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 2 5 】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

## 【 0 0 2 6 】

(パーフルオロエラストマー(FFKM)の調製)

容量500mlのステンレスオートクレーブ内に、蒸留水200ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2.5g及び $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 4.4gを仕込んだ後、内部を窒素ガス置換して、次いで減圧した。このオートクレーブを50℃まで冷却した後、テトラフルオロエチレン32g、パーフルオロメチルビニルエーテル68g、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6.4gを仕込み、80

40

に昇温させた後、亜硫酸ナトリウム0.75g及び過硫酸アンモニウム3.75gをそれぞれ25mlの水溶液として仕込み重合を開始した。20時間重合を継続した後、未反応ガスをパージし、そこに形成された水性ラテックスを取り出し、10%塩化ナトリウム水溶液で塩析した後、乾燥させクラムラバー状の3元系共重合体を44g得た。この3元

50

共重合体は、赤外線吸収分析の結果から、テトラフルオロエチレン 62 モル%、パーフルオロメチルビニルエーテル 37 モル% 及び (シアノ基の特性吸収  $2268\text{ cm}^{-1}$ ) 1.0 モル%の共重合組成を有していた。

【0027】

(触媒の調製)

メタノール 50 ml にシュウ酸、アジピン酸またはパーフルオロスベリン酸 (東京化成工業 (株) 製) を溶解させ、0.02 モルの第 3 級アミン (1, 8 - ジアザビシクロ [5, 4, 0] - 7 - ウンデンセン (DBU) または 1, 4 - ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン (DABCO) を滴下し、その後真空下でメタノールを除去することにより、触媒を調製した。尚、使用した試薬は、パーフルオロスベリン酸を除きナカライテクス (株) である。また、DBU の  $pK_a$  は 12.5、DABCO の  $pK_a$  は 8.8 であり、シュウ酸、アジピン酸、パーフルオロスベリン酸、DBU 及び DABCO の使用量は、表 1 に示す混合比となる量である。

10

【0028】

また、触媒としてジフェニルグアニジン (川口化学工業 (株) 製「アクセル D」)、DBU (ナカライテクス (株) 製)、DBU - ギ酸混合物 (サンアプロ (株) 製「U-CAT SA603」) を用いた。

【0029】

そして、FFKM 100 質量部に対し触媒を 1 質量部となる配合比にてオープンロールで混練し、パーフルオロエラストマー組成物を得た。得られたパーフルオロエラストマー組成物について、下記の加硫特性および加工性を調べた。

20

【0030】

(加硫特性)

JIS K6300 - 2 に準拠し、Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000 を用いて、以下の条件で行った。

[試験条件]

振動振幅数 :  $\pm 0.5^\circ$

試験温度 : 190

試験時間 : 1 時間

試料サイズ : 38 mm ディスク (試料投入量 : 10 g)

30

[測定項目]

$M_L$  [dN · m] : 最小トルク

$M_H$  [dN · m] : 最大トルク

$T_{c10}$  [分] : トルクが  $M_L + 0.1 \times (M_H - M_L)$  になるまでの時間

(加工性)

[ロール混練性]

FFKM と触媒とをオープンロールで混練したときに、正常に混練できたものを「」、スコーチして混練できなかったものを「」とした。

[成形性]

オープンロールで混練したパーフルオロエラストマー組成物をリング (AS568 - 380) の金型に充填し、190 で 30 分間熱プレスを行った後の外観を目視で評価した。正常に成形できたものを「」、一部スコーチしていたものを「」、発泡等が発生して正常に成形できなかったものを「」とした。

40

【0031】

結果を表 1 に示すが、本発明に従い第 3 級アミン 1 モルに対して有機ジカルボン酸を 0.4 ~ 2 モルの割合で混合してなる触媒を用いた実施例は、 $T_{c10}$  (10) がジフェニルグアニジンを用いた比較例 3 に比べても長くなっており、このことから混練時における架橋を防止できることがわかる。加工性評価においては、実施例はロール混練性、混練性ともに良好であったが、比較例 3 ではロール混練できたものの、成形性では一部スコーチが発生した。また、実施例 1 ~ 3 に示すように、第 3 級アミンと有機ジカルボン酸との混合比

50

により架橋速度が変わっており、このことから第3級アミンと有機ジカルボン酸との混合比により架橋条件の変更に対応できることがわかる。

【0032】

これに対し、有機ジカルボン酸の配合比が0.3モルと過少である比較例1、DBUのみの比較例4、モノカルボン酸を用いた比較例5では、何れも混練できず、トルクおよびTc(10)を測定できなかった。また、有機ジカルボン酸の配合比が3モルと過大である比較例2では、トルクが上昇しなかったためTc(10)は測定できなかった。加工性評価においては、混練はできたものの、成形はできなかった。

【0033】

【表 1】

	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4 比較例5									
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	FFKM									
	第3級7シ:有機ジカルボン酸モル比 第3級7シ:ポKa									
① DBU-シユウ酸	1	1								
② DBU-シユウ酸	1:0.7	12.5								
③ DBU-シユウ酸	1:1.5	12.5	1							
④ DBU-シユウ酸	1:0.3	12.5				1				
⑤ DBU-シユウ酸	1:3	12.5					1			
⑥ DABCO-シユウ酸	1:1	8.8								
⑦ DBU-アジピン酸	1:1	12.5			1					
⑧ DBU-パーフルオロスベリン酸	1:01	12.5								
⑨ シフェニルグアニジン※										
⑩ DBU		12.5								
⑪ DBU-ギ酸		12.5								1
加硫特性	M <sub>H</sub> [dN・m]	8.48	8.32	8.00	2.00	5.13	8.73	0.50	0.86	-
	T <sub>el</sub> 10[min]	3.92	1.21	5.65	12.00	5.96	2.85	-	0.68	-
加工性	ロール連続性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	成形性	○	○	○	○	○	○	○	△	○

※グアニジン系

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 窪山 剛

静岡県浜松市新都田1-8-1 ニチアス株式会社浜松研究所内

(72)発明者 猪谷 秀幸

静岡県浜松市新都田1-8-1 ニチアス株式会社浜松研究所内

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特公平03-003708(JP,B2)

特表2005-506391(JP,A)

特表2004-500459(JP,A)

特表2004-533507(JP,A)

特開2000-095831(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14

DB名 CAplus(STN)

REGISTRY(STN)