

(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2005-506391
(P2005-506391A)

(43) 公表日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 27/12	C08L 27/12	4J002
C08K 5/00	C08K 5/00	
C08L 29/10	C08L 29/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 76 頁)

(21) 出願番号	特願2002-561535 (P2002-561535)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成14年1月31日 (2002.1.31)		スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成15年7月31日 (2003.7.31)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144- 1000, セント ポール, スリーエム センター
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/003099	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開番号	W02002/060969		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開日	平成14年8月8日 (2002.8.8)	(74) 代理人	100095360
(31) 優先権主張番号	60/265,498		弁理士 片山 英二
(32) 優先日	平成13年1月31日 (2001.1.31)	(74) 代理人	100093676
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 純子
(31) 優先権主張番号	60/283,464	(74) 代理人	100114409
(32) 優先日	平成13年4月12日 (2001.4.12)		弁理士 古橋 伸茂
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	60/283,535		
(32) 優先日	平成13年4月12日 (2001.4.12)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマー組成物

(57) 【要約】

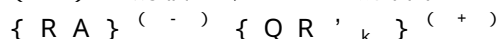
窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を有するフルオロポリマーと触媒組成物とを含む組成物を提供する。触媒組成物は、一般式： $\{RA\}_c \cdot \{QR^k\}_+$ (式中、Rは、非フッ素化、部分的フッ素化、または過フッ素化アルキル、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリールまたはアラルキルであり、Aは、酸アニオンまたは酸誘導体アニオン基であり、Qは、リン、硫黄、窒素、ヒ素、またはアンチモンであり、各R'は、水素またはアルキル、アリール、アラルキルもしくはアルケニル基であり、kは、Qの原子価である)を有する化合物またはその前駆体と、任意に、(c)一般式： R^2-OH (式中、R²は、フッ素化されていてもよいアルキル基である)で表されるアルコールと、を含む。また、フルオロポリマーの製造方法、導入時間を増加させる方法、ならびに硬化性および硬化フルオロポリマー組成物を含有するフルオロポリマー物品を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を含むフルオロポリマーと、

(b) 別個に、または混合物として添加される、一般式：



(式中、Rは、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキルもしくはアルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルもしくはシクロアルケニル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールもしくはアラルキルであり、それらは非フッ素化、部分的フッ素化、または過フッ素化されていてもよく、Aは、酸アニオンまたは酸誘導体アニオンであり、Qは、リン、硫黄、窒素、ヒ素、またはアンチモンであり、各R'は、独立して、水素または置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、アリール、アラルキル、もしくはアルケニル基であるが、ただし、Qが窒素であり、組成物中の唯一のフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのターポリマー、パーフルオロビニルエーテル、およびニトリル基を含むパーフルオロビニルエーテル硬化部位モノマーから本質的になる場合、すべてのR'が水素であるわけではなく、kは、Qの原子価である)を有する化合物またはその前駆体を含む触媒組成物と、任意に、

10

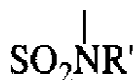
(c) 一般式： $R^2 - OH$ (式中、 R^2 は、1~20個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 は、フッ素化されていてもよい)で表されるアルコールと、を含む組成物。

【請求項 2】

20

Aが、 COO 、 O (Rがアリールまたはアルキルアリールである場合)、 SO_3 、 SO_2 、 SO_2NH 、 PO_3 、 $CF_3CF(CF_3)CH_2O$ 、 $C_nF_{2n+1}CH_2O$ (式中、nは0~100である)、 CH_2OPO_3 、 $(CH_2O)_2PO_2$ 、 C_6H_4O 、 OSO_3 、

【化 1】



【化 2】



30

および、

【化 3】



(式中、R'は請求項1で定義したとおりである)からなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

40

Rが、非フッ素化基、部分的フッ素化基、または過フッ素化基から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

RAが、 $RCOOM$ 、 $ROSO_3M$ 、 RSO_3M 、および ROM (式中、Mは、水素、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属である)から選択される一般式を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

RAが、式： $R_x - Ph_y - \{(CH_2)_n - D\}_m$ [式中、各 R_x は同一または異なる $C_1 \sim C_{10}$ アルケニルまたはアルキルであり、xは0~5であり、yは0または1であり、nは0~10であり、mは1~5であり、Dは、 COO 、 OSO_3 、 SO_3 、および

50

O (y が 1 である場合) から選択されるが、ただし、x と m の合計が 6 以下であり、x および y が両方とも 0 であるわけではない]、

式 : $R C O O$ (式中、R はアルケニル、1 ~ 10 個の炭素原子のアルキル、または 6 ~ 20 個の炭素原子のアリールである)、

式 : $(\quad) O O C - (C X_2)_n - C O O (\quad)$ (式中、n は 0 ~ 10 であり、X は、水素、フッ素または塩素である)、

式 : $P h - ((C H_2)_p - C O O (\quad))_q$ (式中、p および q は、独立して、1 ~ 4 である)、

式 : $C F_3 C F (C F_3) C H_2 O$ または $C_n F_{2n+1} C H_2 O$ (式中、n は 0 ~ 100 である)、ならびに、

10

2 種類以上のかかる化合物のブレンド、

から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

一般式 : $(\quad) O_z - P h - G_y - P h - O_z (\quad)$ (式中、G は、結合であるか、または二官能価脂肪族基、脂環式基、もしくは C_{1-13} 芳香族基、またはチオ、オキシ、カルボニル、スルフィニルもしくはスルホニル基であり、G および / または P h は、任意に、少なくとも 1 個の塩素またはフッ素原子で置換され、y は 0 または 1 であり、各 z は、独立して、1 または 2 であり、ポリオキシ化合物の任意の芳香族環は、任意に、塩素、フッ素、もしくは臭素原子の少なくとも 1 個の原子、またはカルボキシル基、またはアシル基、またはアルキル基で置換されている)、ならびに、2 種以上のかかる化合物のブレンドから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 7】

RA が、一般式 : $(\quad) O - P h - C (C X_3)_2 - P h - O (\quad)$ (式中、X は、水素、塩素、またはフッ素である)、および、2 種以上のかかる化合物のブレンドから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

QR_k が、テトラメチルホスホニウム、トリブチルアリルホスホニウム、トリブ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、トリブチル(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、およびテトラフェニルホスホニウムから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 9】

QR_k が、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、テトラブピルアンモニウム、テトラヘキシルアンモニウム、テトラヘブチルアンモニウム、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-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデク-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、およびビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 10】

前記触媒組成物が *in situ* で調製される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記触媒組成物が、溶媒に溶解された成分から調製される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記フルオロポリマーが、

(i) テトラフルオロエチレンと、任意に、

(i i) 式 : $C F_2 = C F O (R^2_f O)_a (R^3_f O)_b R^4_f$

(式中、 R^2_f および R^3_f は、1 ~ 6 個の炭素原子の、同一または異なる直鎖状または分枝状パーフルオロアルキレン基であり ; a および b は、独立して、0 または 1 ~ 10 の整数であり、 R^4_f は、1 ~ 6 個の炭素原子のパーフルオロアルキル基である) で表され

50

る 1 種以上のパーフルオロビニルエーテルと、
から誘導される共重合化単位を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記フルオロポリマーが、パーフルオロオレフィン、部分的にフッ素化されたオレフィン、非フッ素化オレフィン、フッ化ビニリデン、およびそれらの組合わせからなる群から選択されるモノマーから誘導される共重合化単位をさらに含む、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記硬化部位モノマーが、フッ素化オレフィンおよびニトリル含有モノマーから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 15】

前記硬化部位モノマーが、式： $CF_2 = CFO(CF_2)_L CN$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_u OCF(CF_3)CN$ 、 $CF_2 = CFO[CF_2 CF(CF_3)O]_q (CF_2 O)_y CF(CF_3)CN$ 、または $CF_2 = CF[OCF_2 CF(CF_3)]_r O(CF_2)_t CN$ (式中、 L は 2 ~ 12 であり、 q は 0 ~ 4 であり、 r は 1 ~ 2 であり、 y は 0 ~ 6 であり、 t は 1 ~ 4 であり、 u は 2 ~ 6 である)、およびパーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)を有するニトリル含有モノマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 16】

フルオロポリマー充填剤、カーボンブラック、およびそれらの組合わせから選択される充填剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 17】

前記フルオロポリマーが、フルオロエラストマーおよびフッ素樹脂から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 18】

前記組成物が、約 175 の温度で約 15 分間未満の誘導時間を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 19】

前記組成物が、同一温度で試験された比較組成物の耐スコーチ性よりも高い耐スコーチ性を有し、ここで、前記比較組成物は、請求項 1 に記載の同一のフルオロポリマー組成物を有するが、ウロトロピン硬化剤を含む、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 20】

追加の硬化剤材料をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 21】

前記追加の硬化剤材料が、アンモニア発生化合物、置換トリアジン誘導体、非置換トリアジン誘導体、過酸化物、ビス-アミノフェノール、ビス-アミドオキシム、および有機スズ化合物から選択される、請求項 20 に記載の組成物。

【請求項 22】

請求項 1 に記載のフルオロポリマー組成物を含む、成形物品。

【請求項 23】

パーフルオロオレフィン、部分的フッ素化オレフィン、非フッ素化オレフィン、フッ化ビニリデン、パーフルオロビニルエーテル、およびそれらの組合わせからなる群から選択されるモノマーから誘導される共重合化単位を含有するフルオロポリマーをさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 24】

177 で、少なくとも約 0.01 Nm まで前記フルオロポリマー組成物中の MDR トルクを増加させる硬化剤を含む、請求項 23 に記載の組成物。

【請求項 25】

アンモニウム塩、アンモニア発生化合物、置換トリアジン誘導体、非置換トリアジン誘導体、過酸化物、ビス-アミノフェノール、ビス-アミドオキシム、および有機スズ化合物

50

、および任意に、助剤から選択される硬化剤材料をさらに含む、請求項 2 3 に記載の組成物。

【請求項 2 6】

前記助剤が、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、トリアリルホスファイト、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、およびトリ（5 - ノルボルネン - 2 - メチレン）シアヌレートから選択される、請求項 2 5 に記載の組成物。

10

【請求項 2 7】

追加のフルオロポリマーが、過酸化物硬化反応に関与し得るハロゲンを含有し、前記追加の硬化剤は過酸化物であり、任意にトリアリルシアヌレート助剤を含む、共重合化単位をさらに含む請求項 2 5 に記載の組成物。

【請求項 2 8】

請求項 2 3 に記載のフルオロポリマー組成物を含む、成形物品。

【請求項 2 9】

RA が、式： $CF_3(CF_2)_nCOO(\cdot)$ （式中、n は 1、2、または 6 である）から選択され、 QR'_k がテトラブチルホスホニウム、およびトリブチル（2 - メトキシ）プロピルホスホニウムから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 3 0】

RA が、式： $(\cdot)OOC(CF_2)_nCOO(\cdot)$ （式中、n は 2 または 4 である）から選択され、 QR'_k がテトラブチルホスホニウム、およびトリブチル（2 - メトキシ）プロピルホスホニウムから選択される）から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 1】

RA が、アセテートおよびベンゾエートから選択され、 QR'_k がテトラブチルホスホニウム、およびトリブチル（2 - メトキシ）プロピルホスホニウムから選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 2】

フルオロポリマー組成物を製造する方法であって、

30

a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を有するフルオロポリマーと、

別個に、または混合物として添加される、式： $\{RA\}(\cdot)\{QR'_k\}(\cdot)$

（式中、R は $C_1 \sim C_{20}$ アルキルもしくはアルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルもしくはシクロアルケニル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールもしくはアルキルアリールであり、A は、酸アニオンまたは酸誘導体アニオン基であり、それらはヘテロ環であってもよく、Q は、リン、硫黄、窒素、ヒ素、またはアンチモンであり、各 R' は、独立して、水素または置換または非置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、アリール、アラルキル、またはアルケニル基であるが、Q が窒素であり、組成物中の唯一のフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのターポリマー、パーフルオロビニルエーテル、およびニトリル基を含むパーフルオロビニルエーテル硬化部位モノマーから本質的になる場合、すべての R' が水素であるわけではなく、k は、Q の原子価である）を有する化合物またはその前駆体を含む触媒組成物と、を含む混合物を、任意に、一般式： R^2-OH （式中、 R^2 は $C_6 \sim C_{12}$ のアルキル基である）で表されるアルコールの存在下で形成する工程と、

40

b) 前記混合物を成形する工程と、

c) 前記成形混合物を硬化する工程と、任意に、

d) 前記硬化混合物を加熱劣化する工程と、

を含む方法。

【請求項 3 3】

前記触媒が、触媒前駆体の化合物および混合物から選択される形態で添加される、請求項

50

32に記載の方法。

【請求項34】

前記触媒の個別の成分を別個にフルオロポリマー組成物に添加する、請求項32に記載の方法。

【請求項35】

前記硬化工程が、プレス加硫および任意に後硬化をさらに含む、請求項32に記載の方法。

【請求項36】

請求項32に記載の方法によって調製される硬化物品。

【請求項37】

硬化性フルオロポリマー組成物中の誘導時間を増加させる方法であって、

a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を含むフルオロポリマーを提供する工程と、

b) 別個に、または混合物として添加される、一般式： $\{RA\}^{(-)}\{QR'_k\}^{(+)}$

(式中、Rは $C_1 \sim C_{20}$ アルキルもしくはアルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルもしくはシクロアルケニル、または $C_6 \sim C_{20}$ アリールもしくはアルキルアリールであり、Aは、酸アニオンまたは酸誘導体アニオンであり、Qは、リン、硫黄、窒素、ヒ素、またはアンチモンであり、各R'は、独立して、水素または置換もしくは非置換 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、アリール、アラルキル、またはアルケニル基であるが、Qが窒素であり、組成物中の唯一のフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのターポリマー、パーフルオロビニルエーテル、およびニトリル基を含むパーフルオロビニルエーテル硬化部位モノマーから本質的になる場合、すべてのR'が水素であるわけではなく、kは、Qの原子価である)を有する化合物またはその前駆体を含む触媒組成物を前記フルオロポリマーに組み込む工程と、を含む方法。

【請求項38】

一般式： $R^2 - OH$ (式中、 R^2 は $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基であり、 R^2 はフッ素化されていてもよい)で表されるアルコールを組み込む工程をさらに含む、請求項37に記載の方法。

【請求項39】

c) 前記組成物を成形する工程をさらに含む、請求項37に記載の方法。

【請求項40】

d) 前記成形組成物を硬化する工程と、任意に、

e) 前記硬化組成物を加熱劣化する工程と、

をさらに含む、請求項37に記載の方法。

【請求項41】

前記硬化する工程が、プレス加硫、および任意に後硬化を含む、請求項40に記載の方法。

【請求項42】

請求項37に記載の方法によって調製される成形物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は窒素含有硬化部位成分を含有するフルオロポリマー組成物の硬化、およびかかるフルオロポリマーを硬化するための触媒組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素含有ポリマー(「フルオロポリマー」としても周知である)は、産業上有用な材料の一種である。フルオロポリマーには、例えば、架橋フルオロポリマー、非架橋フルオロ

10

20

30

40

50

ポリマーガム類、および半結晶質フッ素樹脂が挙げられる。フルオロエラストマーは、高温や厳しい化学環境に対して顕著な耐性を示す。従って、それらは、特に、高温および/または腐食性薬品にさらされるシール、ガスケット、および他のシステム中の成形品としての使用に好適である。かかる成形品は広く使用されているが、とりわけ、自動車、化学処理、半導体、航空機、および石油の各産業で利用されている。

【0003】

【特許文献1】

WO00/09569号公報

【特許文献2】

WO00/09603号公報

10

【特許文献3】

米国特許第4、259、463号公報

【特許文献4】

米国特許第3、752、787号公報

【特許文献5】

米国特許第5、767、204号公報

【特許文献6】

米国特許第5、700、879号公報

【特許文献7】

米国特許第5、621、145号公報

20

【特許文献8】

米国特許第5、565、512号公報

【特許文献9】

米国特許第4、281、092号公報

【特許文献10】

米国特許第5、554、680号公報

【特許文献11】

WO99/48939号公報

【特許文献12】

米国特許第5、585、449号公報

30

【特許文献13】

EP0661304号A1公報

【特許文献14】

EP0784064号A1公報

【特許文献15】

EP0769521号A1公報

【特許文献16】

米国特許第5、268、405号公報

【特許文献17】

米国特許出願第09/495、600号明細書

40

【発明の開示】

【0004】

フルオロエラストマーは、触媒の存在下で硬化を促進する硬化部位成分を含んでいることが多い。ある種の有用な硬化部位成分としてはニトリル基含有モノマーが挙げられ、そのモノマーに対して有機スズ触媒が硬化成分として用いられている。かかる触媒により、硬化製品中の望ましくない抽出金属残基を除くことができるが、それは環境上の理由から好ましくない。また、アンモニア発生化合物が硬化系成分として使用されている。それらの硬化系成分は、工程中、所望のレベルのレオロジー調節を必要とする。

【0005】

一態様において、本発明は、

50

(a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導された共重合化単位を有するフルオロポリマーと、

(b) 別個に、または混合物として添加される、一般式：



を有する化合物、またはそれらの前駆体を含む触媒組成物と、任意に、

(c) 一般式： $R^2 - OH$ (式中、 R^2 は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 はフッ素化され得る) のアルコールと、

を含む組成物に関する。

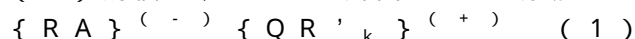
【0006】

別の態様において、本発明は、

(a) 窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を有する少なくとも 1 種のフルオロポリマーと、

(b) 窒素含有硬化部位モノマーを有していてもよい、1 種以上の他のフルオロポリマーと、

(c) 別個に、または混合物として添加される、一般式：



を有する化合物、またはある場合においてそれらの前駆体を含む触媒組成物と、

(d) 1 種以上の他のフルオロポリマーを硬化させるための硬化剤と、任意に、

(e) 一般式： $R^2 - OH$ (式中、 R^2 は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 はフッ素化されていてもよい) のアルコールと、

を含む組成物に関する。

【0007】

式 (1) において、

R は、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルもしくはアルケニル、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキルもしくはシクロアルケニル、または $C_6 \sim C_{20}$ のアリールもしくはアルカリルである。R は、少なくとも 1 個のヘテロ原子、すなわち酸素、リン、硫黄および窒素などの非炭素原子、例えば、エーテル結合など、を含み得る。また、R は置換されていてもよく、例えば、R 基中の 1 個以上の水素原子をフッ素、塩素、臭素、ヨウ素で置換することができる。各 R は、過フッ素化、部分的フッ素化、非フッ素化され得る。

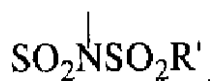
【0008】

A は、酸アニオンまたは酸誘導性アニオン、例えば、A は、 COO 、 SO_3 、 SO_2 、 SO_2NH 、 PO_3 、 CH_2OPO_3 、 $(CH_2O)_2PO_2$ 、 C_6H_4O 、 OSO_3 、O (これらの場合、R はアリールまたはアルキルアリールである)、

【化 1】



【化 2】



および

【化 3】



好ましくは COO 、O、 C_6H_4O 、 SO_3 、 OSO_3 、または

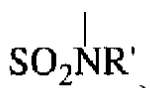
【化 4】

10

20

30

40



最も好ましくは、 COO 、 O 、 SO_3 、および OSO_3 であり；

R' は、上記の R で定義されたとおりであり、 R' に対する特定の選択は、 A に結合する R と同一または異なっているとしてもよく、1個以上の A の基は、 R に結合されているとしてもよく；

Q は、リン(P)、硫黄(S)、窒素(N)、ヒ素(As)、またはアンチモン(Sb)であり、

k は、 Q の原子価である。

【0009】

各 R' は、独立して、水素または置換もしくは非置換の1~20個の炭素原子を含有するアルキル、アリール、アラルキル、またはアルケニル基であり、ただし、 Q が窒素であり、組成物中の唯一のフルオロポリマーが、テトラフルオロエチレンのターポリマー、パーフルオロビニルエーテル、およびニトリル基を含むパーフルオロビニルエーテル硬化部位モノマーから本質的になる場合、すべての R' が水素であるわけではない。すなわち、特定のターポリマーが組成物中でフルオロポリマーのみである場合、 QR'_k は NH_4 ではないが、しかしながら、 NR'_4 、 NHR'_3 、 $\text{NH}_2\text{R}'_2$ 、および $\text{NH}_3\text{R}'$ は全て、本発明のある実施形態の範囲内に含まれる。例えば、硬化部位モノマーがニトリル含有の部分的フッ素化ビニルエーテルである場合、 QR'_k 基は NH_4 であり得る。

10

【0010】

好適な置換基の例としては、ハロゲン(例えば、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素)、シアノ、 OR^3 、および COOR^3 基(式中、 R^3 は、水素またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属から選択され、そのうち、 H 、 K 、 Na 、および NH_4 が好ましい)、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のアルキル、アリール、アラルキル、アルケニル、および R (上記のとおりである)基が挙げられる。さらに、前記 R' 基の任意の対は、複素環を形成するために互いにおよび Q 原子と結合してもよい。

20

【0011】

他の態様において、本発明は、上記の組成物を提供し、その混合物を混合し、成形し、硬化(すなわち、プレス加硫および、任意に後硬化)し、任意に、加熱劣化することを含む、フルオロポリマー組成物の製造方法を提供する。また、本発明は、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を含むフルオロポリマーを提供する工程と、別個に、または混合物として添加される、一般式： $\{\text{RA}\}^{(-)}\{\text{QR}'_k\}^{(+)}$ (式中、 R 、 A 、 Q 、 R' および k は上記の式(1)に関して定義されたとおりである)を有する化合物またはそれらの前駆体を含む触媒組成物を前記フルオロポリマーに組み込む工程とを含む、硬化性フルオロポリマー中の耐スコーチ性(スコーチ安全性とも称する)を改良する方法を提供する。また、本発明は、例えば、ホース、ガスケット、およびリングをはじめとする、硬化性組成物または硬化組成物を含有する物品を提供する。

30

【0012】

前記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)を使用した場合の利点を保持する。前記利点としては、例えば、触媒系として有機スズ化合物またはアンモニア発生化合物をかかるとともに使用した場合に、一般に高温性能特性が得られる。同時に、例えば有機スズ化合物を用いて製造された材料と比較すると、前記組成物では圧縮永久歪み値などの特性が改良されることがわかる。

40

【0013】

さらに、本発明の組成物は、早期硬化(スコーチ)に関する通常の問題を生じることなく、種々の加工操作(例えば成形または押出し成形)が可能である、可変硬化発生時間(誘導時間とも称する)および硬化温度を有する。したがって、本発明は、例えば、(特許文献1)および(特許文献2)に記載されているような、既知のアンモニア発生硬化系と利用できるものよりも良好な耐スコーチ性を提供する。このような利点が見られる一方、本発明の後硬化組成物は、本発明の組成物を使用しないで製造されるフルオロポリマー化合

50

物に少なくとも匹敵する良好な物理的性質を示す。

【0014】

本発明の組成物は、高温での暴露および/または厳しい化学環境での暴露が予想される用途において有用である。

【0015】

本発明の1以上の実施形態の詳細を以下の本明細書中に記載した。本発明の他の特徴、目的、および利点は、以下の説明および請求の範囲から明白である。

【0016】

詳細な説明

本発明の組成物は、フルオロポリマーと、式(1)の触媒組成物と、任意に、アルコールとを含む。 10

【0017】

好適なフルオロポリマーには、窒素含有モノマー、好ましくは、少なくとも2種類の主モノマーから誘導される共重合化単位が挙げられる。主モノマーの好適な候補としては、パーフルオロオレフィン(例えば、テトラフルオロエチレン(TFE)およ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)、パーフルオロビニルエーテル(例えば、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよびパーフルオロアルコキシビニルエーテル)、ならびに任意に、水素含有モノマー、例えばオレフィン(例えば、エチレン、プロピレン等)、およびフッ化ビニリデン(VDF)が挙げられる。かかるフルオロポリマーには、例えば、フルオロエラストマーガム類および半結晶質フッ素樹脂が含まれる。 20

【0018】

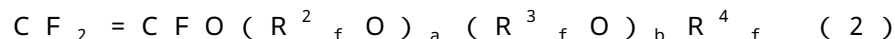
フルオロポリマーを過ハロゲン化、好ましくは過フッ素化する場合、前記ポリマーは、少なくとも50モル%(mol%)のTFEおよび/またはCTFE(任意にHFPを含む)から誘導されるその共重合化単位を含む。フルオロポリマー(10~50モル%)の共重合化単位のバランスは、1種以上のパーフルオロビニルエーテルおよび窒素含有硬化部位モノマー(例えば、ニトリル含有ビニルエーテルまたはイミド酸含有ビニルエーテル)によって構成されている。前記硬化部位モノマーは、エラストマーの約0.1~約5モル%(さらに好ましくは約0.3~約2モル%)を占めている。

【0019】

フルオロポリマーを過フッ素化する場合、前記ポリマーは、約5~約90モル%のTFE、CTFE、および/またはHFPから誘導されるその共重合化単位、約5~約90モル%のVDF、エチレン、および/またはプロピレンから誘導されるその共重合化単位、上限約40モル%のビニルエーテルから誘導されるその共重合化単位、および約0.1~約5モル%(さらに好ましくは約0.3~約2モル%)の窒素含有硬化部位モノマーを含む。 30

【0020】

好適な過フッ素化ビニルエーテルには、式：



(式中、 R^2_f および R^3_f は、同一または異なる直鎖状または分枝状の1~6個の炭素原子のパーフルオロアルキレン基であり； 40

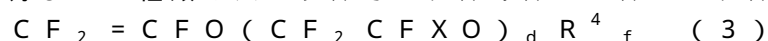
a および b は、独立して、0 または 1 ~ 10 の整数であり；

R^4_f は、1 ~ 6 個の炭素原子のパーフルオロアルキル基である)

で表される過フッ素化ビニルエーテルが挙げられる。

【0021】

好ましい種類のパーフルオロアルキルビニルエーテルには、式：



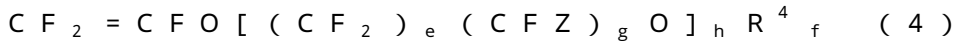
(式中、X はフッ素または CF_3 であり、d は 0 ~ 5 であり、 R^4_f は、1 ~ 6 個の炭素原子のパーフルオロアルキル基である) で表される組成物が挙げられる。

【0022】

最も好ましいパーフルオロアルキルビニルエーテルは、上記の式(2)または式(3)のいずれかに関して、dは0または1であり、各 R^2_f 、 R^3_f 、および R^4_f は1~3個の炭素原子を含むものである。かかる過フッ素化エーテルの例としては、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、およびパーフルオロプロピルビニルエーテルがある。

【0023】

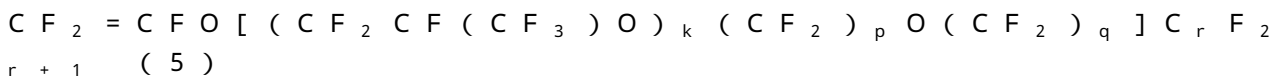
他の有用な過フッ素化モノマーには、式：



(式中、 R^4_f は、1~6個の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基であり、eは1~5であり、gは0~5であり、hは0~5であり、Zはフッ素または CF_3 である) 10
で表されるそれらの組成物が挙げられる。好ましいこの種類の一組成物は、式中、 R^4_f が C_3F_7 であり、eは1または2であり、gは0または1であり、およびhは1である、それらの組成物である。

【0024】

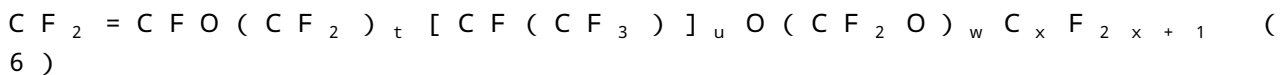
本発明に有用な、さらなるパーフルオロアルキルビニルエーテルモノマーには、式：



(式中、kは0~10であり、pは1~6であり、qは0~3であり、rは1~5である) 20
で表されるものが挙げられる。好ましいこの種類の一組成物には、式中、kが0または1であり、pが1~5であり、qが0または1であり、rが1である、前記組成物が含まれる。

【0025】

本発明において有用なパーフルオロアルコキシビニルエーテルには、式：



(式中、tは1~3であり、uは0~1であり、wは0~3であり、xは1~5、好ましくは1である)で表されるものが挙げられる。特定の代表的な有用なパーフルオロアルコキシビニルエーテルの例としては、 $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFOCF_2OCF_3$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3OCF_3$ 、および $CF_2 = CFOCF_2CF_2OCF_3$ が挙げられる。また、パーフルオロアルキルビニルエーテルとパー 30
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。

【0026】

本発明において有用なパーフルオロオレフィンには、式：



(式中、 R^5_f はフッ素または1~8個、好ましくは1~3個の炭素原子のパーフルオロアルキルである)で表されるものが挙げられる。

【0027】

さらに、フルオロポリマーを過フッ素化しない場合、部分的フッ素化モノマーまたは水素含有モノマー(例えば、オレフィン(エチレン、プロピレンなど))、およびフッ化ビニリデンも本発明のフルオロポリマーに用いることができる。 40

【0028】

有用な一例のフルオロポリマーは、テトラフルオロエチレンおよび少なくとも1種のパーフルオロアルキルビニルエーテルの主モノマー単位からなる。かかるコポリマーにおいて、共重合過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10~約50モル%(さらに好ましくは15~35モル%)を占めている。

【0029】

1種以上の他のフルオロポリマーは、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を含有するフルオロポリマーに混合され得る。さらに、1種以上の他のフルオロポリマー(1種以上のコポリマーを含んでいてもよい)は、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位を含有するフルオロポリマー(コポリマーを含んでいてもよい)と 50

一緒に配合され得る。ブレンドおよびノまたはコポリマーにおいて有用な、かかる他のフルオロポリマーとしては、ホモポリマーおよび上述の共重合化単位を含むコポリマーをはじめとする、上述で列記したすべてのものが挙げられる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) および PFA (テトラフルオロエチレン - パーフルオロビニルエーテル) が有用である。他のフルオロポリマーは、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位がなくてもよく、かつノまたは、選択硬化剤系に適した反応座を含んでいてもよい。例えば、窒素含有硬化部位モノマー (例えばニトリル基を含むモノマー) から誘導される共重合化単位をそれぞれ有する、2種類の異なるフルオロポリマーを配合して、本発明のフルオロポリマーを得てもよい。

【0030】

別のフルオロポリマーは、例えば、下記に記載する別の硬化剤と一緒に含有させて、特定の特性を得てもよい。例えば、過酸化物硬化に適したフルオロポリマーと過酸化物硬化剤を含有させて化学安定性を改良することができる。かかるブレンドにより、得られたブレンドの熱安定性および化学安定性のバランスがとれ、また、経済的利益も得られる。また、それらの他の硬化剤は、窒素含有硬化部位モノマー非含有のフルオロポリマーを含有させることを必要とすることなく、窒素含有硬化部位モノマーを含むフルオロポリマーのブレンドを硬化するために用いることができる。

【0031】

窒素含有硬化部位モノマーを含有するフルオロポリマーが全フルオロポリマーの十分な量を占めることにより、本発明の組成物を含まないフルオロポリマーと比較した場合、高い熱安定性が得られる。その量は、一般に、本発明の全フルオロポリマーの少なくとも25重量% (wt%)、さらに好ましくは少なくとも50重量%である。ある実施形態においては、フルオロポリマーは、全量が窒素含有共重合化単位からなっている。

【0032】

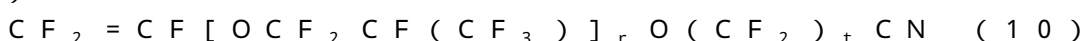
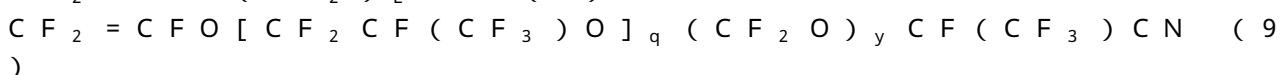
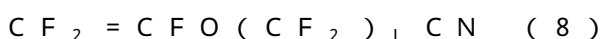
フルオロポリマーは、当技術分野で公知の方法により調製することができる。例えば、重合方法は、水性乳化重合または溶媒中での溶液重合として、モノマーの遊離基重合により実施することができる。フルオロポリマーブレンドを所望する場合、混合の好ましい経路は、選択比率でフルオロポリマーラテックスを配合し、次いで凝固、乾燥させることによるものである。

【0033】

末端基の性質および量は、本発明のフルオロエラストマーの硬化の成功にあたって重要ではない。例えば、本ポリマーは、APS / 亜硫酸系により得られる SO_3^- を含み得、または本ポリマーは、APS 開始剤系により得られる COO^- 末端基を含んでいてもよく、または本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開始剤系または有機過酸化物を使用することによって得られる中性末端基を有し得る。連鎖移動剤はいずれの種類も、末端基の数を顕著に低減することができる。所望により、例えば、改良方法では、強極性末端基、例えば SO_3^- の存在を最小限にすることができ、また、 COO^- 末端基の場合には、後処理 (例えば、脱炭酸反応) によって、その量を低減することができる。

【0034】

硬化部位成分は、フルオロポリマーを硬化させるものである。硬化部位成分は、部分的にもしくは完全にフッ素化されていてもよい。少なくとも1種のフルオロポリマーの少なくとも1種の硬化部位成分は、窒素含有基を含む。本発明の硬化部位モノマーで有用な窒素含有基の例としては、ニトリル、イミド酸、アミジン、アミド、イミド、およびアミノ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およびニトリル含有フッ素化ビニルエーテル、例えば下記、すなわち、



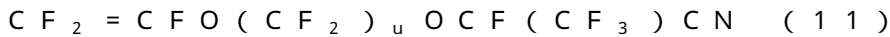
10

20

30

40

50



(ここで、上記の式に関して、Lは2~12であり、qは0~4であり、rは1~2であり、yは0~6であり、tは1~4であり、uは2~6である)が挙げられる。かかるモノマーの代表的な例としては、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3 OCF(CF_3)CN$ 、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)、および $CF_2 = CFO(CF_2)_5 CN$ が挙げられる。

【0035】

本発明で有用な別の好適な硬化部位成分には、過酸化物硬化反応で関与し得るハロゲンを含むフルオロポリマーまたはフッ素化モノマー材料がある。かかるハロゲンは、フルオロポリマー鎖と一緒に存在してもよく、かつ/または末端位中に存在してもよい。一般に、ハロゲンは、臭素またはヨウ素である。共重合は、フルオロポリマー鎖に沿った位置でハロゲンを導入するのが好ましい。この経路では、上述のフルオロポリマー成分の選択と、好適なフッ素化硬化部位モノマーとを組み合わせる。かかるモノマーは、例えば、一般式： $Z-R_f-O_x-CF=CF_2$ [式中、Zは臭素またはヨウ素であり、 R_f は置換または非置換 $C_1 \sim C_{12}$ フルオロアルキレン(過フッ素化されていてもよく、1個以上のエーテル酸素原子を有していてもよい)であり、xは0または1である]から選択することができる。xが0である場合、プロモ-またはヨード-フルオロオレフィンの例としては、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、および4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1などが挙げられる。xが1の場合、プロモ-またはヨード-フルオロビニルエーテルには、 $BrCF_2OCF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2OCF=CF_2$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_3CF(Br)CF_2OCF=CF_2$ などが挙げられる。さらに、非フッ素化プロモ-またはヨード-オレフィン、例えば、臭化ビニルおよび4-プロモ-1-ブテンも使用することができる。

【0036】

フルオロポリマーの側鎖位における硬化部位成分の量は、一般に、約0.05~約5モル% (さらに好ましくは0.1~2モル%)である。

【0037】

また、硬化部位成分は、フルオロポリマー鎖の末端位で生じてもよい。連鎖移動剤または開始剤を使用して末端位にハロゲンを導入する。一般に、好適な連鎖移動剤は、ポリマー調製中の反応媒体または好適な開始剤から誘導される反応媒体中に導入する。

【0038】

有用な連鎖移動剤の例としては、式： $R_f Z_x$ [式中、 R_f は置換または非置換 $C_1 \sim C_{12}$ フルオロアルキル基(過フッ素化されていてもよい)であり、Zは臭素またはヨウ素であり、xは1または2である]を有するものが挙げられる。臭化物を含む特定の例としては、 $CF_2 Br_2$ 、 $Br(CF_2)_2 Br$ 、 $Br(CF_2)_4 Br$ 、 $CF_2(Cl)Br$ 、 $CF_3 CF(Br)CF_2 Br$ などが挙げられる。

【0039】

有用な開始剤としては、 $NaO_2 S(CF_2)_n X$ (式中、Xは臭素またはヨウ素であり、nは1~10である)が挙げられる。

【0040】

フルオロポリマー中の末端位での硬化部位成分の量は、一般に、約0.05~約5モル% (さらに好ましくは0.1~2モル%)である。

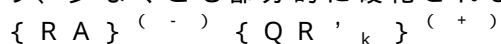
【0041】

また、硬化部位成分の組み合わせも有用である。例えば、過酸化物硬化反応で関与し得るハロゲンを含むフルオロポリマーは、窒素含有硬化部位成分(例えば、ニトリル基含有硬化部位成分)を含んでいてもよい。一般に、約0.1~約5モル% (さらに好ましくは約0.3~約2モル%)の全硬化部位成分をフルオロポリマーに含める。

【0042】

本発明のフルオロポリマー組成物は、有機オニウム触媒組成物(例えば、ハロゲン化物、

水酸化物、アルコキシドなどの有機オニウムと酸または酸性塩との反応産物)の使用により、少なくとも部分的に硬化される。触媒組成物には、一般式：



(式中、R、A、Q、R'、およびkは上記のとおりである)を含有する化合物が挙げられる。好ましいアニオンには、Rがアルキル、ベンジル、およびフェニルから選択され、AがCOO、SO₃から選択されるもの、およびRがアリールまたはアルカリルである場合にAがOであるものが挙げられる。

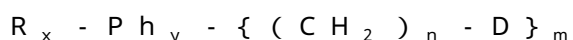
【0043】

本発明の触媒組成物は、水和物または無水物であってよい。触媒は、水および/またはアルコールとの複合体の形態であり得る。触媒は、公知の任意の手段によって調製することができる。触媒調製の一例としては、市販の水酸化物前駆体を安息香酸または酢酸複合体に変換することが挙げられる。別の例としては、溶媒中でオニウムハロゲン化物と酸金属塩とを反応させ、沈澱金属ハロゲン化物をろ過し、溶媒を除去することが挙げられる。他の経路については、当業者に明白である。

10

【0044】

さらに詳しくは、本発明の触媒中のRAアニオンは、カルボン酸塩、アルコキシド、硫酸塩、スルホン酸塩、またはフェノレートであってよい。本明細書では、「置換(された)」とは、所望の産物の妨げにならない、慣用されている置換基により置換されることを意味し、「Ph」とはフェニルを意味する。好適なアニオンには、式：



20

[式中、各R_xは、同一または異なる1~10個の炭素原子のアルケニルまたはアルキルであり、それらは置換または非置換であってもよく、xは0~5であり、yは0または1であり、nは0~10であり、mは1~5であり、DはCOO、OSO₃、SO₃、およびO(yが1である場合)であるが、ただし、xとmの和が6以下であり、かつxとyがともに0ではない]で表される非過フッ素化アニオンが挙げられる。

【0045】

有用なアニオンの例としては、Ph-COO、Ph-O、pが1~10の場合のCH₃-(CH₂)_p-O-SO₃、および一般式：R-COO(式中、Rは、アルケニル、1~10個の炭素原子のアルキル、例えば、酢酸もしくはプロピオン酸、または6~20個の炭素原子のアリールである)で表されるカルボン酸塩が挙げられる。多重カルボン酸塩、多重硫酸塩、多重スルホン酸塩、およびそれらの組み合わせもまた有用であり、例えば、⁽⁻⁾OOC-(CH₂)_n-COO⁽⁻⁾ および ⁽⁻⁾OOC-(CH₂)_n-OSO₃⁽⁻⁾

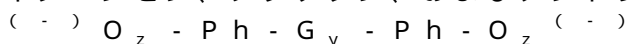
30

(式中、nは0~10である)、ならびにPh-((CH₂)_p-COO⁽⁻⁾)_q(式中、pおよびqは、独立して、1~4である)がある。好ましい二官能カルボン酸の種は、シュウ酸である。また、多重カルボン酸塩、硫酸塩、および組み合わせの場合、(CH₂)_n鎖はフッ素化または過フッ素化されていてもよく、例えば、OOC-(CF₂)_n-COOが挙げられる。また、アニオンのRAは、CF₃CF(CF₃)CH₂OおよびC_nF_{2n+1}CH₂O[式中、nは0~100(好ましくは0~20、およびさらに好ましくは0~10)である]から選択される材料であってよい。さらに、上記の2種以上の化合物の組み合わせを式1中のRAに用いることができる。

40

【0046】

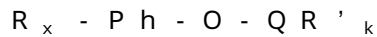
代表的な芳香族ポリオキシ化合物としては、非過フッ素化ジ-、トリ-、およびテトラオキシベンゼン、ナフタレン、およびアントラセン、ならびに、式：



[式中、Gは、結合、または1~13個の炭素原子の二官能価脂肪族、脂環式、もしくは芳香族基、または、チオ、オキシ、カルボニル、スルフィニル、もしくはスルホニル基であり、Gおよび/またはPhは、任意に、少なくとも1個の塩素またはフッ素原子で置換され、yは0または1であり、各zは、独立して、1または2であり、ポリオキシ化合物の任意の芳香族環は、任意に、塩素、フッ素、もしくは臭素原子のうちの少なくとも1個

50

の原子、または、カルボキシルもしくはアシル基（例えば、 $-COOR$ 、式中、 R は水素または $C_1 \sim C_8$ アルキル、アリールもしくはシクロアルキル基である）、または、例えば、 $1 \sim 8$ 個の炭素原子を含むアルキル基で置換されている]で表されるビスフェノールが挙げられる。上記のビスフェノールの式において、酸素基は、いずれの環のいずれの位置（番号1以外）に結合され得る。2種以上のかかる化合物のブレンドも利用することができる。式：



で表されるモノおよびビス複合体も有用である。これらの材料の好ましい種類としては、ビスフェノール、例えば、一般式： $(\quad)O - Ph - C(CX_3)_2 - Ph - O(\quad)$ （式中、 X は水素、塩素、またはフッ素である）を有するものなど（例えば、ビスフェノールAF）が挙げられる。多官能性酸を使用する場合、 QR'_k を含むモノ-、ビス-、および多重複合体を用いることができる。

10

【0047】

当技術分野で公知のように、有機オニウムは、ルイス塩基（例えば、ホスフィン、アミン、および硫化物）の共役酸であり、前記ルイス塩基を好適なアルキル化剤（例えば、アルキルハロゲン化物またはアシルハロゲン化物）と反応させることによって形成することができ、ルイス塩基および有機オニウム化合物上の正電荷の電子供与原子の原子価が拡大する。本発明において好ましい有機オニウム化合物は、有機分子に結合する、少なくとも1個のヘテロ原子、すなわち、非炭素原子、例えばリン、硫黄、または窒素を含む。

【0048】

本発明において広く特に有用である第四級有機オニウム化合物のある種類には、相対的陽イオンおよび相対的陰イオンが含まれる。リン、硫黄、または窒素は一般に陽イオンの中心原子が含まれ、また、陰イオンは、アルキルまたはシクロアルキル酸アニオン（非フッ素化、部分的フッ素化（すなわち、少なくとも1個の水素原子がフッ素により置換されているが、ただし、少なくとも1個の水素原子が保持されている）されていてもよく、または過フッ素化されていてもよい）である。

20

【0049】

Q がリンである場合、好適な前駆体化合物には、テトラメチルホスホニウム、トリブチルアリルホスホニウム、トリブ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、トリブチル（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、およびテトラフェニルホスホニウムが挙げられる。これらのホスホニウムは、水酸化物、塩化物、臭化物、アルコキシド、フェノキシド等がある。テトラアルキルホスホニウム水酸化物およびテトラアルキルホスホニウムアルコキシドが好ましい。

30

【0050】

別のホスホニウム化合物の種類としては、アミノホスホニウム、ホスホラン（例えば、トリアリールホスホラン）、およびリン含有イミニウム化合物からなる群から選択されるものが挙げられる。

【0051】

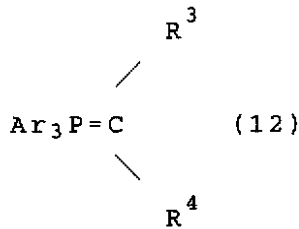
本発明において有用なアミノホスホニウム化合物としては、例えば、（特許文献3）（モッジ（Moggi）ら）などの当技術分野で記載されているようなものが挙げられる。

40

【0052】

本発明において有用なホスホニウム化合物の種類としては、ホスホラン化合物、例えば、トリアリールホスホラン化合物、すなわち、後者の化合物は既知のものがいくつかあり、また、当技術分野で記載されている（例えば、（特許文献4）（デ・ブルナー（de Brunner）を参照）。かかるホスホラン化合物は、まず、酸と反応させて塩を形成させる。次いで、前記塩を硬化剤成分として用いる。本発明において有用ないくつかのトリアリールホスホラン化合物は、一般式：

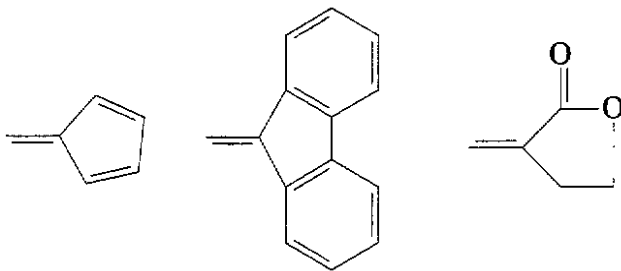
【化5】



(式中、Arは、例えば、フェニル、置換フェニル、例えば、メトキシフェニル、クロロフェニル、トリル、および他の既知の基、例えば、ナフチルアリールから選択されるアリールである)を有する。R³ および R⁴ は、(1)(a)水素、メチル、エチル、プロピル、およびR³ の場合のカルバルコキシ(C₁~C₆アルキル)、ならびに(b)カルバルコキシ(C₁~C₆アルキル)シアノ、およびR⁴ の場合の-C₁NH₂、から独立して選択される分離基(separate group); ならびに、(2)炭素原子と一緒に、下記の式:

10

【化6】



20

(13)

から選択される環状基を形成するように結合する単一基(single group)、からなる群から選択される。

【0053】

代表的なホスホニウム化合物としては、ベンジルトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムクロリド、およびビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロリドが挙げられる。

30

【0054】

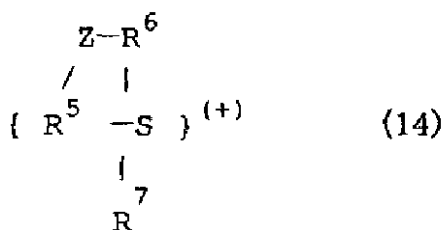
本発明において有用なスルホニウム化合物は、アニオンとイオンの結合し、炭素・硫黄共有結合によって、3つの有機部分(R')に共有結合的に結合する少なくとも1個の硫黄原子を有する。前記有機部分は、同一であっても、また異なってもよい。スルホニウム化合物は、2個以上の相対的に正の硫黄原子を有し、例えば、[(C₆H₅)₂S⁺(CH₂)₄S⁺(C₆H₅)₂]2Cl⁻、2個の炭素-硫黄共有結合は、二価の有機分子の炭素原子間であってよく、すなわち、硫黄原子は環状構造中のヘテロ原子であってよい。

【0055】

本発明において有用なスルホニウム化合物の種類は、式:

40

【化7】



[式中、R⁵、R⁶、およびR⁷は、同一または異なってもよく、ただし、かかる基

50

の少なくとも1個が芳香族であり、また、かかる基は、C₄ ~ C₂₀芳香族基（例えば、置換および非置換フェニル、チエニル、およびフラニル）およびC₁ ~ C₂₀アルキル基から選択することができる。アルキル基は、置換アルキル基（例えば、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールなどの置換基が挙げられる。Zは、酸素、硫黄、>S=O、>C=O、-SO₂-、-NR⁸-（式中、R⁸はアリールまたはアシル（例えば、アセチル、ベンゾイル等）である）；炭素-炭素結合；および、-CR⁹R¹⁰-（式中、R⁹およびR¹⁰は、水素、C₁ ~ C₄アルキル基、およびC₂ ~ C₄アルケニル基からなる群から選択される）から選択する。

【0056】

好ましくは、スルホニウム化合物は、R'について少なくとも1個のアリール基を有する。 10

【0057】

Qが窒素である場合、好ましい陽イオンは、一般式：NR'₄またはHN'R'₃（式中のR'は上記のとおりである）を有する。前駆体化合物として有用な代表的な第四級有機オニウムとしては、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-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-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、およびビス（ベンジルジフェニルホスフィン）イミニウムが挙げられる。これらのアンモニウムは、水酸化物、塩化物、臭化物、アルコキシド、フェノキシドなどがある。これらの陽イオンのうち、テトラブチルアンモニウムおよびテトラフェニルアンモニウムが好ましい。 20

【0058】

Qがヒ素（As）またはアンチモン（Sb）である場合、好ましい陽イオンとしては、テトラフェニルアルソニウムクロリドおよびテトラフェニルスチボニウムクロリドが挙げられる。

【0059】

全体的に、テトラアルキルホスホニウム化合物は、触媒の陽イオンにより好ましい。 30

【0060】

また、有機オニウム化合物の混合物も本発明において有用である。

【0061】

上述の前駆体は、一般に購入可能であるか（例えば、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカルズ（Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI）から入手可能）、または当技術分野で公知の方法によって調製することができる。

【0062】

本発明の触媒を調製するにあたって有用な炭化水素の酸または塩は、一般式：RCOOM、RSO₃M、ROSO₃M、またはROMを有する。これらの式において、Rは上記の式（1）で示したとおりであり、Mは水素、またはアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。Rについての代表的な材料は、上述のカルボン酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、およびフェノレートである。 40

【0063】

さらに、上述のような2種以上の触媒化合物のブレンドも用いることができる。前記ブレンドには、2種以上のRA基および/または2種以上のQR'_k基のブレンドが挙げられる。

【0064】

本発明の触媒組成物は、任意の好適な方法により調製することができる。例えば、本発明で触媒組成物として用いられる2成分の活性複合体、{RA}⁽⁻⁾{QR'_k}⁽⁺⁾ 50

は、酸または塩、例えば、 RAX [式中、 X は、水素またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属（このうち、 H 、 K 、 Na 、および NH_4 が好ましい）から選択される]、あるいは、 QR'_kZ [式中、 Z は、アニオン（有機であっても、無機であってもよく、好ましくは Cl 、 Br 、 OH 、 OR^3 、または SO_4 である）]として別個に混合することができる。2成分は、本発明のエラストマーガムに別個に添加することができ、または混合物として添加することもできる。本方法において、活性複合体は、加工中、加熱中および硬化中、*in situ*で形成される。抽出物の汚染および混入を避けるため、それは、クリーンな用途（例えば、半導体）に特に重要であるが、複合体は、フルオロエラストマー組成物に入れる前に調製すべきであり、得られた塩の XZ は、濾過するか、または活性複合体をエラストマーガムに入れる前に洗浄すべきである。また、当技術分野で公知の他の好適な方法も、触媒組成物を調製するために使用することができる。例えば、触媒組成物の2成分を好適な溶媒（例えば、アルコール）に溶解した後、沈澱させ、得られた塩 XZ を濾過する。塩形成は、オニウム成分（オニウム水酸化物またはオニウムアルコキシドとして）と触媒組成物の酸成分とを反応させることによって、例えば、 Bu_4NOH と $RCOOH$ とを反応させることによって、回避することができる。活性複合体は、溶媒に溶解して、または乾燥化合物として、エラストマーガムに加えることができる。過剰の QR'_k 材料（例えば、テトラアルキルホスホニウムクロリド）または遊離酸（例えば、 RAH ）は、ポリマーの特性に不利益な影響を与えることはない。

10

【0065】

選択した硬化剤化合物（ $\{RA\}^{(-)}\{QR'_k\}^{(+)}$ ）の有効量を、フルオロポリマーを架橋結合するのに用いる。硬化剤の量が少なすぎると、フルオロポリマーは十分に架橋結合できないため、所望の物理的性質に達せず、かつ/または所望の速度よりも架橋結合に時間がかかる。硬化剤の量が多すぎると、フルオロポリマーが材料に架橋結合しても、所望の規格になっていない可能性があり、かつ/または所望の工程条件において架橋結合するには速すぎる可能性がある。特定の組成物の選択は、所望の硬化剤の量に影響する可能性がある。例えば、選択する充填剤の種類および/または量は、充填剤非含有の類似の組成物と比較した場合、硬化を抑制または加速する可能性があり、当業者に公知である硬化剤量の適当な調整が必要である。

20

【0066】

また、フルオロポリマーの組成物は、1種以上の硬化剤の量に影響を及ぼす。例えば、ニトリル含有フルオロポリマーと他のニトリル硬化部位を含まないフルオロポリマーのブレンドを用いる場合、有効量の第1の選択硬化剤化合物を、ニトリル基含有モノマーから誘導される共重合化単位を有するフルオロポリマーを架橋結合するために、別のフルオロポリマーを架橋結合するために用いられる有効量の第2の選択硬化剤化合物と一緒に用いる。第1および第2の選択硬化剤は、同一の組成物であっても、または異なる組成物であってもよい。すなわち、いずれか1種の選択硬化剤または両方の選択硬化剤が、いずれか1種のまたは両方のフルオロポリマーを架橋結合するために機能し得る。

30

【0067】

一般に、硬化剤は2種以上の組成物が挙げられるが、その有効量は、ガム100部に対して0.2~10ミリモル硬化剤（mmhr）、さらに好ましくは0.5~5mmhrである。

40

【0068】

本発明の利点の一つは、可変硬化レオロジーである。トルクの初期低下後、材料の温度の上昇に対応して、トルクが急速に増加し、その最終値または最大値に達した後、本発明の組成物は、比較的長時間（「誘導時間」）使用可能である。急速なトルクの増加は、それが架橋結合するにつれて、組成物中の粘度が急速に上昇するのとは一致する。誘導時間は数秒から数分まで可変する。これは、硬化開始前に、特定の発明の被形成または被成形組成物に対する誘導時間として十分な時間である。また、このレオロジーは、硬化開始後に、短時間で硬化サイクルを完了させることができ、硬化サイクルを不必要に長引かせない。したがって、本発明の組成物は、短時間で形成または成形させ、損傷を与えることなく

50

取り扱いができ、かつ金型から取り出すことができる状態まで硬化させることが完全にできる。

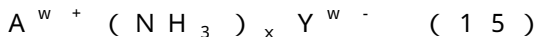
【0069】

また、本フルオロポリマー組成物の硬化は、本発明の触媒と一緒に他の種類の硬化剤を用いることによって変更することができる。かかる硬化剤の例は公知であり、ビスアミノフェノール（例えば、（特許文献5）および（特許文献6）に記載されている）、ビスアミドオキシム（例えば、（特許文献7）に記載されている）、およびアンモニウム塩（例えば、（特許文献8）に記載されている）が挙げられる。さらに、ヒ素、アンチモンおよびスズの有機金属化合物を用いることができ、例えば、（特許文献9）、および（特許文献10）に記載されている。特定の例としては、アリルスズ、プロパルギルスズ、トリフェニルスズ、アレニルスズおよびテトラフェニルスズおよびトリフェニルスズヒドロキシドが挙げられる。

10

【0070】

本発明のフルオロエラストマー組成物は、上述の触媒と一緒に、1種以上のアンモニア発生化合物を用いて硬化することができる。「アンモニア発生化合物」には、周囲条件で固体または液体であるが、硬化の条件下でアンモニアを発生する化合物が含まれる。かかる化合物としては、例えば、ヘキサメチレンテトラアミン（ウロトロピン）、ジシアンジアミド、および式：



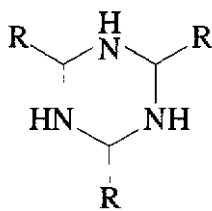
（式中、 A^{w+} は金属カチオン、例えば Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ および Ni^{2+} であり、 w は前記金属カチオンの原子価に等しく、 Y^{w-} は対イオン、一般に、ハロゲン化物、硫酸、硝酸、酢酸などであり、 x は1～約7の整数である）で表される金属含有化合物が挙げられる。

20

【0071】

また、アンモニア発生化合物として有用なものには、置換および非置換トリアジン誘導体、例えば式：

【化8】



(16)

30

（式中、 R は、水素または、1～約20個の炭素原子を含有する置換もしくは非置換アルキル、アリアルもしくはアラルキル基である）で表されるものがある。特定の有用なトリアジン誘導体としては、ヘキサヒドロ-1,3,5-s-トリアジンおよびアセトアルデヒドアンモニアトリマーが挙げられる。

【0072】

本発明のフルオロエラストマー組成物（窒素含有硬化部位モノマー - 含有フルオロポリマー単体を含む）は、上述の触媒と一緒に1種以上の過酸化物硬化剤を用いることによって硬化することができる。好適な過酸化物硬化剤は、一般に、硬化温度で遊離基を発生するものであり、例えば、（特許文献11）に記載されているものが挙げられる。ジアルキル過酸化物およびビス（ジアルキル過酸化物）は、それぞれ、50 を超える温度で分解し、特に好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素原子に結合する第三級炭素原子を有するジ-第三級ブチル過酸化物の使用が好ましい。この種類の最も有用な過酸化物の中には、2,5-ジメチル-2,5-ジ（第三級ブチルペルオキシ）ヘキシン-3および2,5-ジメチル-2,5-ジ（第三級ブチルペルオキシ）ヘキサンがある。他の過酸化物は、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、第三級ブチルペルベンゾエート、 a, a' -ビス（ t -ブチルペルオキシ-ジイソプロピルベンゼン）、およびジ[1,3-ジメ

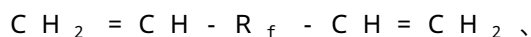
40

50

チル - 3 - (t - ブチルペルオキシ) - ブチル] カルボネートなどのかかる化合物から選択することができる。一般に、100部のパーフルオロエラストマーに対して約1~3部の過酸化物を用いる。

【0073】

本発明において有用な別の硬化剤は、一般式：



(式中、1個以上のH原子は、ハロゲン原子、例えばフッ素で置換されていてもよく、 R_f は直鎖状または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ および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、またはオキシアルキレンである)を有している。同様に、 $\text{CH}_2 = \text{CHR}_f -$ の側基を含有するポリマーも、本発明の硬化剤として有用である。かかる硬化剤は、例えば、(特許文献12)に記載されている。

10

【0074】

触媒と硬化剤の組合わせは、一般に、全フルオロポリマー量の約0.01~約10モル%(さらに好ましくは約0.1~約5モル%)である。

【0075】

フルオロポリマー組成物には、硬化性フルオロポリマー調合物で慣用されている任意の補助剤を含んでいてもよい。例えば、硬化剤系の一部としてのフルオロポリマー組成物と一緒に配合されることが多いある材料は、多価不飽和化合物からなる助剤(時には、共硬化剤とも称する)であり、それは、過酸化物硬化剤と一緒に連携して有用な硬化が生じる。これらの助剤は、特に過酸化物硬化剤との組合わせにおいて有用である。助剤は、一般に、100部のフルオロポリマーに対して0.1~10部に相当する量(phr)、好ましくは1~5phrの助剤を添加することができる。本発明の有機オニウム化合物に加えて有用な助剤の例としては、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、トリアリルホスファイト、N,N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサリルホスホルアミド、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、およびトリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートが挙げられる。特に有用であるのは、トリアリルイソシアヌレートである。他の有用な助剤としては、ビス-オレフィンが挙げられ、それは(特許文献13)、(特許文献14)、(特許文献15)、および(特許文献12)に記載されている。

20

30

【0076】

任意のアルコールは、一般式： $\text{R}^2 - \text{OH}$ (式中、 R^2 は、1~20個の炭素原子、さらに好ましくは6~12個の炭素原子を有するアルキル基である)を有する。 R^2 はフッ素化されていてもよく、例えば、 $\text{R}_f - \text{CH}_2 - \text{OH}$ または $\text{R}_f - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OH}$ (式中、 R_f はパーフルオロアルキル、例えば、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (式中、nは1~20である)、またはパーフルオロシクロアルキル、例えば、 $\text{C}_m\text{F}_{2m-1}$ (式中、mは3~20である)、または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ フルオロアルケニルがある。また、 R_f は部分的にフッ素化されていてもよい。本明細書では、「部分的にフッ素化(される)」とは、アルキル基中の1個以上のフッ素原子が、水素、塩素、臭素またはヨウ素により置換されているが、ただし、少なくとも1個のフッ素原子は残存していることを意味する。また、 R_f は、少なくとも1個のヘテロ原子、すなわち、炭素非含有原子、例えば酸素、リン、硫黄または窒素を含み得る。

40

【0077】

アルコールの添加は必須ではないが、組成物の粘度や硬化特性を変更するのに有効であり得る。アルコールは、すべての組成物と適合性がある。また、アルコールは、フライス作業中、フルオロポリマーと触媒との混合物中に残存する。アルコールは、好ましくは、後続の高温での工程中(例えば、硬化後操作中)に蒸発するはずである。現在、アルコールの好ましい例としては、オクタノールおよびデカノールがある。有効量のアルコールを本硬化系に使用する。有効量は、触媒に対するアルコールの所望の比率、選択される特定の

50

アルコール、およびフライズ温度をはじめとする各種要因によって決定される。選択される組成物に対するその特定の濃度は、通常、慣用の実験の内容である。一般に、100重量部のフルオロポリマーに対し、0.01~10（さらに好ましくは0.5~5）重量部の範囲のアルコール量である。

【0078】

したがって、本発明の特定の組成物は、2種以上のフルオロポリマー（ただし、少なくとも1種のフルオロポリマーに、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合化単位が含まれる）、式（1）の触媒組成物、1種または2種以上のフルオロポリマーを架橋結合するために選択される過氧化物硬化剤、任意に、助剤（トリアリルイソシアヌレートなど）、および任意に、アルコールを含む。

10

【0079】

添加剤、例えば、カーボンブラック、安定化剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤、および一般にフルオロポリマー調剤に用いられる加工助剤は、それらが、所期の使用条件に対する安定性を十分に保持する限り、本組成物に配合することができる。特に、低温での実施は、パーフルオロポリエーテルの混合により強化される。例えば、米国特許公報（特許文献16）を参照。

【0080】

また、カーボンブラック充填剤は、本組成物の平衡弾性率、引っ張り強さ、伸長、硬度、耐摩耗性、伝導率、および加工性に対する手段として、一般にフルオロポリマー中に用いられる。好適な例としては、N-991、N-990、N-908およびN-907という名称のMTブラック（ミディアム・サーマル・ブラック）、FEFN-550、および大粒子ファーンブラックがある。大きなサイズの粒子ブラックが用いられる場合、一般に、フルオロポリマー100部に対して充填剤1~70部（phr）で十分である。

20

【0081】

また、フルオロポリマー充填剤も組成物中に存在してもよい。一般に、1~50phrのフルオロポリマー充填剤が用いられる。フルオロポリマー充填剤は、本発明の組成物の二次加工および硬化において用いられる高温において固体物として微細に分離され、かつ容易に分散され得る。固体により、充填剤材料は、部分的に結晶質の場合、硬化性組成物の加工温度以上で結晶溶解温度を有することを意味する。フルオロポリマー充填剤を配合する好ましい方法は、ラテックスの配合によるものである。種々のフルオロポリマー充填剤を含む、その手順は、2000年2月1日に出願された米国特許出願明細書（特許文献17）に記載されている。

30

【0082】

また、1種以上の酸受容体もまた本調合物に添加することができる。しかしながら、抽出金属性化合物の存在が望ましくない（例えば半導体分野において）場合、無機酸受容体の使用は最小限にすべきであり、また好ましくは、それは完全に避けるべきである。通常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）などがある。これらの化合物は、一般に、フルオロポリマー調合物で用いられ、任意のHFまたは他の酸（硬化工程中に発生し得るような高温、または、フルオロポリマーが機能することを意図する温度で生じ得る）に結合する。

40

【0083】

また、本発明の硬化性フルオロポリマー組成物は、他の硬化性フルオロポリマー組成物、例えば過氧化物-硬化性フルオロポリマー組成物などと結合し得る。また、これらの追加の硬化性フルオロポリマー組成物は、少量の硬化部位モノマーをコモノマーとして用いてもよい。好適な硬化部位モノマーは、硬化剤（例えば、過氧化物）および、好ましくは助剤と組み合わせた場合、硬化組成物を提供するものである。好ましくはそれらの硬化部位モノマーには、少なくとも1個のハロ基（例えば、プロモ基またはヨード基）が含まれるのが好ましい。

【0084】

50

硬化性フルオロポリマー組成物は、1種以上のフルオロポリマー、触媒、任意に選択される1種以上の添加剤、任意の追加の硬化剤（所望により）、および他の補助剤（所望により）を慣用されているゴム加工装置中で混合することによって調製することができる。所望の量の配合成分および他の慣用されている補助剤または成分は、未加硫フルオロカーボンゴム材料に加えることができ、また、任意の通常のゴム混合装置、例えば密閉式混合機、（例えば、バンベリーミキサー（Banbury mixers））、ロールミル、または任意の他の都合のよい混合装置を用いることによって、それとともに完全に混合し、または複合することができる。混合工程中の混合物の温度は、一般に、約120よりも高くすべきではない。混合中、効果的な硬化を行うため、ゴム中に均一に前記成分および補助剤を分散させることが好ましい。

10

【0085】

次いで、混合物を処理し、かつ、例えば、押出し成形（例えば、チューブまたはホースライニングの形状に）または成形（例えば、リングシールの形態で）成形する。次いで、その成形物品を加熱してゴム組成物を硬化させ、硬化物品を形成する。

【0086】

その複合混合物の成形またはプレス硬化は、通常、好適な圧力下で、所望の時間内に混合物を硬化させるのに十分な温度で行われる。一般に、これは、約95～約230、好ましくは約150～約205で、約1分～15時間、一般に5分～30分の間行われる。約700kPa～約21,000kPaの圧力は、通常、成形で複合混合物にかけられる。金型は、まず離型剤でコーティングしてから予備焼成する。

20

【0087】

本発明の組成物の硬化レオロジーは、典型的な処理操作中、それらの最低粘度近くで保たれ、耐コーチ性が改良され、既知の材料よりも加工条件中に多くの選択が提供される。重要なことは、加工時に、最終硬化製品の得られた物理的性質に決定的な影響を与えない、また、得られた本発明のフルオロポリマーは、顕著な高温特性および低い圧縮ひずみ値を有するという利点があることである。

【0088】

成形混合物またはプレス硬化物品は、その後、通常、硬化を十分に行う温度と時間、通常、約150～約300、一般に、約232で、また、約2時間～50時間またはそれ以上の時間で、一般に、その物品の横断的厚みを増加させながら後硬化（例えば、オープンでの硬化）する。厚形について、後硬化中の温度は、通常、その範囲の最低温度から所望の最大温度まで徐々に上昇していく。使用する最大温度は、好ましくは約300であり、この温度は、約4時間以上維持される。この後硬化工程は、一般に、架橋結合を完全にし、また、硬化組成物から残りの揮発性物質を遊離し得る。好適な後硬化サイクルの一例としては、6段階の条件で、窒素下において熱に成形品を暴露することが挙げられる。まず、温度を25～200まで6時間かけて上昇させ、次いで、成形品を200で16時間維持し、その後、温度を200～250に2時間かけて上昇させる。次いで、成形品を250で8時間維持し、その後、温度を250～300に2時間かけて上昇させる。次いで、その成形品を300で16時間維持する。最後に、例えばオープン加熱から遮断することによって、成形品を周囲温度に戻す。

30

40

【0089】

本フルオロポリマー組成物は、物品、例えば、リング、ガスケット、チューブ、およびシールなどの生産において有用である。かかる物品は、フルオロポリマー組成物と種々の添加剤との複合調合物を圧力下で成形し、物品を硬化させ、次いで前記物品を後硬化サイクルに供することによって生産される。無機酸受容体を用いずに配合される硬化性組成物は、特に、例えば半導体装置製造におけるシールおよびガスケット、および高温での自動車用途におけるシールなどの用途において好適である。

【0090】

さらに、本発明を下記の実施例を通して説明する。

【実施例】

50

【0091】

記載した結果は、特段の記載がない限り、下記の試験方法を用いて得た。試験結果は、下記の表に示した。

【0092】

硬化レオロジー：試験は、未硬化の配合サンプルについて、モンサント・ムービング・ダイ・レオメーター（Monsanto Moving Die Rheometer、MDR）2000型を用いて、ASTM D 5289-93aに従って、177、予備加熱無し、経過時間30分、および0.5度アークで行った。特定の時間中に達した最小トルク（ M_L ）と無平坦トルクまたは最大トルクが得られた場合の最高トルク（ M_H ）測定した。また、上記の M_L を超えて2単位増加するまでのトルク時間（「 t_{s2} 」）、 $M_L + 0.5 (M_H - M_L)$ に等しい値に到達するまでのトルク時間（「 t'_{50} 」）、および $M_L + 0.9 (M_H - M_L)$ に到達するまでのトルク時間（「 t'_{90} 」）を測定した。

【0093】

ムーニースコーチ：ASTM D 1646に記載された方法に従い、測定値を121で得た。最小粘度（ユニット）、および種々の粘度レベルに上昇するまでの時間を記録した。例えば、一般に、3、12、および18ユニット上昇に到達するまでの時間を記録した。

【0094】

プレス加硫：150×150×2.0mmに計測したサンプルシートを、特段の記載がない限り、約6.9メガパスカル（MPa）、30分間、177での加圧によって、物理的性質決定用に調製した。

【0095】

後硬化：プレス加硫サンプルシートを下記の6段階の条件下の加熱に暴露した：25～200、6時間以上；200、16時間；200～250、2時間超；250、8時間；250～300、2時間超；および300、16時間。その後、サンプルを試験前の周囲温度に戻した。

【0096】

加熱劣化：プレス加硫および後硬化サンプルシートを70時間290の空気中での加熱にさらし、次いで、周囲温度に戻した後、試験を行った。

【0097】

物理的性質：切断点引張強さ、破断点伸び、および100%伸び率での弾性率は、ASTM Die Dでプレス加硫または後硬化シートからカットしたサンプルについて、ASTM D 412-92を用いて測定した。単位はMPaで報告した。

【0098】

硬度：ショアー押込硬度計A-2型を用い、ASTM D 2240-85方法Aによりサンプルを測定した。単位は、ショアーAスケール上のポイントで報告した。

【0099】

圧縮永久歪：リングサンプルをASTM M 395-89方法Bにより測定した。リングは、0.139インチ（3.5mm）の切断面の厚みを有していた。結果は、オリジナルのたわみのパーセントとして報告した。

【0100】

すべての材料は、格別の記載のない限り、ウィスコンシン州、ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカルズ・カンパニー（Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI）から購入することができる。

【0101】

触媒調製：テトラブチルホスホニウム水酸化物（0.143モル）（アルドリッチ）を水に溶解した40重量%（wt%）溶液の98.66gの混合物を、500mL容フラスコ中で、8.6gの酢酸（99.7%純度）を用いて中和した。その混合物を約5分間攪拌した（pH紙は、pH9を示した）。水分を前記混合物からロータリーエバポレーター

を用いて約50の湯浴温度にて水が濃縮しなくなるまで除去した。エタノール(100 mL)を前記フラスコに添加し、溶液をロータリーエバポレーター上で濃縮が発生しなくなるまで除いた。さらに、100 mLのエタノールをその溶液に添加し、次いで、縮合が生じなくなるまでそのロータリーエバポレーター上で除去した。これにより、透明なわずかに粘性のある油状物59.95 gが得られた。NMR分析により、この油状物は、19%エタノールを含んでいることがわかった。また、カールフィッシャー滴定法により、この油状物は、所望のテトラブチルホスホニウムアセテートと一緒に1.8 wt%の水分を含んでいることがわかった。

【0102】

テトラブチルホスホニウム水酸化物(0.0904モル)(アルドリッチ)を水に溶解した40 wt%溶液の62.45 gの混合物を500 mL容の丸底フラスコに入れた。安息香酸(11.0 g; 0.0904 mol)を固体として添加し、フラスコ内を攪拌して溶解させた。あるまとまった量の安息香酸をスパチュラで粉碎し、すべての安息香酸を溶解させた。水分を水流吸引器付の真空ロータリーエバポレーターを用いて、50~70の湯浴で除去した。水分が濃縮されなくなったら、フラスコをロータリーエバポレーターからはずし、20 gのエタノールをその残留物に添加した。残留物を溶解させ、エタノールを同一のロータリーエバポレーターを用いて、同一の温度にて、エタノールが濃縮されなくなるまで除去した。エタノール添加と除去を再度繰り返した。この操作により、40.7 gの非常に黄白色の粘性油状物得られた。前記油状物を分析したところ、エタノール付加生成物：テトラブチルホスホニウム：安息香酸複合体がほぼ1:1:1の割合で含まれていた。

【0103】

(実施例1)

65.3モル%のテトラフルオロエチレン(モル%TFE)、33.5モル%のパーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、および1.2モル%のニトリル基含有硬化部位モノマーである $CF_2=CFO(CF_2)_5CN$ を含有するフルオロエラストマーを乳化重合により調製した。等モル量のフルオロケミカル酸、パーフルオロオクタン酸をメタノールに溶解したナトリウムメトキシドと反応させ、次いで、等モル量のトリブチル-(2-メトキシ)-プロピルホスホニウムクロリドのメタノール溶液を添加し、残存メタノールは除去せず、トリブチル-(2-メトキシ)-プロピルホスホニウムパーフルオロオク

【0104】

フルオロポリマー(100 g基準)を、1.5 mm hrの前記触媒(メタノールに溶解)、および0.39 gのn-オクタノールとともに混合した。

【0105】

硬化レオロジー試験を未硬化の配合サンプルで行った。その結果を下記の表2に示す。配合混合物のシートをプレス加硫して試験し、続いて後硬化した。後硬化したサンプルを試験し、次いで、加熱老化させて試験し、最後に圧縮永久歪について試験した。すべての試験結果は、下記の表に示した。

【0106】

(実施例2)

配合中に、フルオロポリマー混合物に対して1 gのトリフェニルベンジルホスホニウムクロリド(TPBCl)を添加することを、実施例1のフルオロポリマー化合物調製および試験手順に追加した。

【0107】

(実施例3)

配合中に、フルオロポリマー混合物に対して40 gのBaSO₄および5 gのTiO₂を添加することを、実施例1のフルオロポリマー化合物調製および試験手順に追加した。

【0108】

(実施例4)

10

20

30

40

50

配合中に、フルオロポリマー混合物に対して、1 gのTPBC1（実施例2に記載のとおりである）および15 g MTN990カーボンブラックを添加することを、実施例1のフルオロポリマー化合物調製および試験手順に追加した。

【0109】

（実施例5）

触媒濃度を3 mmhrまで高め、オクタノール濃度を0.78 gまで高めると同時に、15 gのFEFN550カーボンブラックを、配合中にフルオロポリマー混合物に添加することを、実施例1のフルオロポリマー化合物調製および試験手順に追加した。

【0110】

（実施例6）

配合中、フルオロポリマー混合物に対して、1 gのTPBC1（実施例2に記載のとおりである）を添加することを、実施例5のフルオロポリマー化合物調製および試験手順に追加した。

【0111】

これらの結果は、本発明の触媒系が非常に有効であり、かつ本発明のフルオロポリマー組成物の物理的性質が優れていることを示している。

【0112】

（実施例7～8）

66.6モル%のTFE、32.6モル%のPMVE、および0.8モル%のニトリル基含有硬化部位モノマーである $CF_2 = C(F)O(CF_2)_5CN$ を含有するフルオロエラストマーを乳化重合により調製した。等モル量のフルオロケミカル酸、パーフルオロブタン酸をメタノールに溶解したナトリウムメトキシドと反応させ、次いで、等モル量のトリブチル-(2-メトキシ)-プロピルホスホニウムクロリドのメタノール溶液を添加し、残存メタノールは除去せず、トリブチル-(2-メトキシ)-プロピルホスホニウムパーフルオロブチレートになるように生じたNaClをデカントすることによって触媒を調製した。

【0113】

フルオロポリマー（100 g基準）を、2.0 mmhrの前記触媒（メタノールに溶解）、および0.39 gのn-オクタノールとともに混合した。

【0114】

また、実施例7には、25 gのFEFN550カーボンブラックを含有させた。また、実施例8には、40 gのBaSO₄および5 gのTiO₂を含有させたが、カーボンブラックは含有させなかった。

【0115】

硬化レオロジー試験を未硬化の配合サンプルで行った。配合混合物のシートをプレス加硫して試験し、続いて後硬化した。後硬化したサンプルを試験し、次いで、加熱老化させて試験し、最後に圧縮永久歪について試験した。

【0116】

（実施例9～10）

フルオロエラストマーを実施例7および8のようにして調製した。等モル量のフルオロケミカル酸、パーフルオロブタン酸をメタノールに溶解したナトリウムメトキシドと反応させ、次いで、等モル量のトリフェニルベンジルホスホニウムクロリドのメタノール溶液を添加し、残存メタノールは除去せず、トリフェニルベンジルホスホニウムパーフルオロブチレートになるように生じたNaClをデカントすることによって触媒を調製した。

【0117】

フルオロポリマー（100 g基準）を、2.0 mmhrの前記触媒（メタノールに溶解）、および0.39 gのn-オクタノールとともに混合した。

【0118】

実施例9には、25 gのFEFN550カーボンブラックを含有させた。また、実施例10では、40 gのBaSO₄および5 gのTiO₂を含有させたが、カーボンブラックは

10

20

30

40

50

含有させなかった。

【0119】

硬化レオロジー試験を未硬化の配合サンプルで行った。配合混合物のシートをプレス加硫して試験し、続いて後硬化した。後硬化したサンプルを試験し、次いで、加熱老化させて試験し、最後に圧縮永久歪について試験した。

【0120】

(実施例11)

66.6モル%のTFE、32.6モル%のPMVE、および0.8モル%のニトリル基含有硬化部位モノマーである $CF_2 = C(F)(CF_2)_5CN$ を含有するフルオロエラストマーを乳化重合により調製した。等モル量のフルオロケミカル酸、パーフルオロプロパン酸をメタノールに溶解したナトリウムメトキシドと反応させ、次いで、等モル量のトリブチル-(2-メトキシ)-プロピルホスホニウムクロリドのメタノール溶液を添加し、残存メタノールは除去せず、トリブチル-(2-メトキシ)-プロピルホスホニウムパーフルオロプロパノエートになるように生じたNaClをデカントすることによって触媒を調製した。

10

【0121】

フルオロポリマーは、フルオロポリマー充填剤のPFA6502N(ミネソタ州、セント・ポール、ダイネオン・LLC(Dyneon, LLC, St. Paul, MN)から購入可能)を、100gのフルオロポリマーを25gの充填剤(フルオロポリマーおよび充填剤の全量は125g)を用いて混合し、さらに1.03mmolの触媒(メタノールに溶解)、および0.38gのn-オクタノールを混合した。

20

【0122】

硬化レオロジーおよびムーニースコーチ試験は、未硬化の混合・充填フルオロポリマーサンプルで行った。配合混合物のシートをプレス加硫して試験し、続いて後硬化した。後硬化したサンプルを試験し、次いで、加熱老化させて試験し、最後に圧縮永久歪について試験した。

【0123】

(実施例12)

フルオロエラストマーは、実施例1のとおり調製した。触媒-複合体溶液は、0.43gのパーフルオロブタン酸、0.43gのナトリウムメトキシドのメタノール溶液(25重量%固体で溶解)、0.56gのテトラブチルアンモニウムクロリドのメタノール溶液、および0.40gのn-オクタノールを混合することによって調製した。

30

【0124】

フルオロポリマー(100g)を、触媒-複合体溶液および25gのMTN990カーボンブラックと混合した。

【0125】

硬化レオロジー試験は、未硬化の混合サンプルで実施した。配合混合物のシートをプレス加硫して試験し、続いて後硬化した。後硬化したサンプルを試験し、次いで、加熱老化させて試験し、最後に圧縮永久歪について試験した。

【0126】

(比較例1(CE-1))

フルオロポリマー調製および試験は実施例1の手順に従った。ただし、配合中、1gのヘキサメチレントetraアミンおよび15gのFEFN550カーボンブラックを100gのフルオロポリマー混合物に混合し、本発明の触媒およびアルコールは使用しなかった。

40

【0127】

物理的性質は、実施例5のフルオロポリマーの物理的性質と比較したが、得られた本発明の材料においては耐スコーチ性が改善された。

【0128】

(比較例2(CE-2))

62.1モル%のテトラフルオロエチレン、36.8モル%のパーフルオロメチルビニル

50

エーテル、および 1.1 モル% のニトリル基 - 含有硬化部位モノマーである $CF_2 = C F O (C F_2)_5 C N$ を含有するフルオロエラストマーを水性乳化重合により調製した。得られたポリマー (100 g) を 15 g の F E F N 5 5 0 カーボンブラックおよび 2.0 g のテトラフェニルスズとともに混合した。硬化レオロジー試験は、未硬化の混合サンプルで実施した。

【 0 1 2 9 】

(実施例 1 3)

フルオロエラストマーおよび触媒は、実施例 1 のとおり調製した。

【 0 1 3 0 】

フルオロポリマー (100 g 基準) を、 2.06 g の触媒 (メタノールに溶解)、および 15 g の F E F N 5 5 0 カーボンブラックと混合したが、n - オクタノールは添加しなかった。

10

【 0 1 3 1 】

硬化レオロジーおよびムーニースコーチ試験は、未硬化の混合サンプルで実施した。結果 (表中に記載した) は、実施例 1 3 の材料では、比較例 (本発明の触媒およびフルオロポリマーを含まない) よりも、最低粘度、最大粘度がともに高いことが明らかである。

【 0 1 3 2 】

(比較例 C E - 3、4 および 5)

フルオロエラストマーを実施例 1 のようにして調製した。フルオロポリマー (100 g 基準) を、 1.24 g のパーフルオロオクタン酸および 15 g の F E F N 5 5 0 カーボンブラックと混合した。また、比較例 4 (C E - 4) は、 0.40 g の n - オクタノールを含有させた。また、比較例 5 (C E - 5) は、 0.80 g の n - オクタノールを含有させた。

20

【 0 1 3 3 】

硬化レオロジーおよびムーニースコーチ試験は、未硬化の混合サンプルで実施した。その結果を下記の表に記載した。

【 0 1 3 4 】

試験は、実施例 3、5 および 1 1 中、1 時間後に停止し、実施例 1 3 では 2 時間後に停止した。これらの結果から、本発明の触媒系は、比較材料中のものよりも、優れた耐スコーチ性を提供することが示された。

30

【 0 1 3 5 】

(実施例 1 4)

62.2 モル% のテトラフルオロエチレン (モル% T F E)、36.6 モル% のパーフルオロメチルビニルエーテル (P M V E)、および 1.2 モル% のニトリル基含有硬化部位モノマーである $CF_2 = C F O (C F_2)_5 C N$ を含有する第 1 フルオロポリマーガムを乳化重合により調製した。

【 0 1 3 6 】

62.0 モル% T F E、37.4 モル% P M V E、および 0.6 モル% プロモトリフルオロエチレンを含有する第 2 フルオロポリマーガムを乳化重合により調製した。

【 0 1 3 7 】

等モル量のフルオロケミカル酸、パーフルオロオクタノイン酸をナトリウムメトキシドメタノール溶液と反応させ、次いで、等モルの量のトリブチル - (2 - メトキシ) - プロピルホスホニウムクロリドメタノール溶液を添加し、残存メタノールを除きながら、トリブチル - (2 - メトキシ) - プロピルホスホニウムパーフルオロオクタノエートになるまで生じた NaCl をデカントすることによって触媒を調製した。

40

【 0 1 3 8 】

フルオロポリマーブレンド (70 g の第 1 フルオロポリマーおよび 30 g の第 2 フルオロポリマー基準) を、100 g のガムに対して 15 g (p h r) の F E F N 5 5 0 カーボンブラック、1.25 mm h r の触媒、0.8 mm h r の過酸化物 (2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチペルオキシ) ヘキサン (コネティカット州、ノーヴォークのアール・

50

ティー・ヴァンダービルト・カンパニー (R . T . V a n d e r b i l t C o . , N o r w a l k , C T) からヴァロックス (V a r o x) (登録商標) D B P H として購入可能)、1.5 g のトリアリルイソシアヌレート (T A I C)、および 0.4 g の n - オクタノールと混合した。

【0139】

硬化レオロジー試験は、未硬化の混合サンプルで実施した。配合混合物のシートをプレス加硫して試験し、続いて後硬化した。後硬化したサンプルを試験し、次いで、加熱老化させて試験し、最後に圧縮永久歪について試験した。

【0140】

(実施例 15 および 16)

実施例 15 では、62.2 モル% のテトラフルオロエチレン (モル% T F E)、36.6 モル% のパーフルオロメチルビニルエーテル (P M V E)、および 1.2 モル% のニトリル基 - 含有硬化部位モノマーである $C F_2 = C F O (C F_2)_5 C N$ を含有するフルオロエラストマーガムを乳化重合により調製した。また、触媒は、0.55 g の安息香酸、0.64 g のメタノールに溶解した $N a O C H_3$ 溶液 (25% 固体)、および 1.0 g のトリブチル - (2 - メトキシ) - プロピルホスホニウムクロリドのメタノール溶液 (85% 固体)、および 12 g のメタノールを反応させることによって調製した。生じた $N a C l$ を触媒からデカントし、また残存メタノールを除いた。次いで、得られたトリブチル - (2 - メトキシ) - プロピルホスホニウムベンゾエート触媒を、100 g のガムに対し 3 ミリモル (m m h r) 用い、100 g のフルオロポリマーガム、0.8 g の n - デカノール、および 100 g のガムに対して 15 g (p h r) の F E F N 5 5 0 カーボンブラックを混合した。

【0141】

実施例 16 では、同量 (3 m m h r) のトリブチル - (2 - メトキシ) - プロピルホスホニウムアセートの触媒を使用した以外は、フルオロポリマーガムは上記のようにして調製した。この触媒は、等モル量のグラシアル酢酸を安息香酸に代えて用いる以外は、上述の方法により調製した。

【0142】

硬化レオロジー試験は、未硬化の混合サンプルで実施した。配合混合物のシートをプレス加硫して試験し、続いて後硬化した。後硬化したサンプルを試験し、次いで、加熱老化させて試験し、最後に圧縮永久歪について試験した。

【0143】

(実施例 17)

62.0 モル% の T F E、37.4 モル% の P M V E、および 0.6 モル% のプロモトリフルオロエチレンを含有するフルオロポリマーを乳化重合により調製した。このフルオロポリマー (30 g) を、70 g の実施例 15 のフルオロエラストマー、1.5 m m h r の実施例 1 の触媒、0.6 m m h r の過氧化物 (2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチパーオキシ) ヘキサン (コネティカット州、ノーヴォークのアール・ティー・ヴァンダービルト・カンパニー (R . T . V a n d e r b i l t C o . , N o r w a l k , C T) からヴァロックス (V a r o x) (登録商標) D B P H として購入可能)、1 g のトリアリルイソシアヌレート (T A I C)、15 p h r の F E F N 5 5 0 カーボンブラック、および 0.4 g の n - オクタノールと混合した。

【0144】

硬化レオロジー試験は、未硬化の混合サンプルで実施した。配合混合物のシートをプレス加硫して試験し、続いて後硬化した。後硬化したサンプルを試験し、次いで、加熱老化させて試験し、最後に圧縮永久歪について試験した。すべての試験結果は、下記の表に記載した。

【0145】

下記の表において、N / M は、特性が測定されなかったことを示し、T S は、引張り強さに用いられ、E l o n g . は伸び率に用いられ、M o d . は弾性率に用いられている。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 6 】

【 表 1 】

表 1 : C E 1 および C E 2 の結果

	CE-1	CE-2
M_L (Nm)	0.156	0.228
M_H (Nm)	1.386	1.773
t_s 2(分)	1.78	0.48
t' 50(分)	3.72	0.76
t' 90(分)	39.28	5.75
プレス加硫および後硬化の後 :		
切断点引張強さ(MPa)	13.1	13.75
破断点伸び(%)	95	144
100%弾性率(MPa)	--	7.39
ショアーA硬度	73	72
圧縮永久歪(%)70時間、200℃	15.5	59.5
圧縮永久歪(%)70時間、230℃	--	76.6
圧縮永久歪(%)22時間、300℃	--	100
加熱劣化後 :		CE-2
切断点引張強さ(MPa)		11.86
破断点伸び(%)		250
100%弾性率(MPa)		3.65
ショアーA硬度		71

10

20

30

【 0 1 4 7 】

【 表 2 】

表 2 : 試験結果

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
硬化レオロジー :													
M _L (Nm)	0.053	0.037	0.063	0.07	0.064	0.088	0.096	0.085	0.146	0.188	0.182	0.113	1.198
M _H (Nm)	0.473	0.489	1.2	0.603	1.053	0.888	0.635	1.078	0.347	0.44	0.833	1.245	0.112
t ₂ (分)	12.46	7.79	5.35	5.39	3.78	1.87	5.93	3.26	n/a	9.63	10.88	8.54	2.28
t'50(分)	12.19	7.79	6.93	6.41	4.63	2.21	6.16	4.11	3.05	3.71	11.7	9.33	8.14
t'90(分)	20.76	21.34	14.32	18.91	13.45	5.68	9.02	7.49	11.87	9.81	19.63	12.15	7.67
プレス加硫および後硬化の後 :													
破断時 TS (MPa)	6.56	6.7	11.6	12.14	14.09	16.78	14.78	12.58	12.12	11.73	13.51	19.57	9.57
破断時 Elong. (%)	230	218	155	163	108	107	219	232	237	326	229	156	300
100% Mod. (MPa)	1.39	1.42	6.56	3.77	12	14.93	6.18	5.69	5.17	3.94	4.21	8.25	2.83
ショアー A 硬度	55	55	70	68	77	77	78	71	73	70	72	73	71
加熱老化後 :													
破断時 TS (MPa)	9.38	6.83	9.38	13.58	15.87	14.67	10.34	8.92	8.54	6.91	12.76	13.11	8.23
破断時 Elong. (%)	272	234	210	206	155	120	302	305	345	397	250	181	357
100% Mod. (MPa)	1.25	1.29	4.61	2.92	7.6	11.17	3.94	3.41	3.03	2.52	3.94	5.8	2.22
ショアー A 硬度	55	55	71	66	74	77	73	70	72	67	70	72	70
重量損失 (%)	1.4	0.95	1.85	0.8	1.1	1	1	0.9	1.1	1.2	N/M	1.4	0.9

10

20

【 0 1 4 8 】

【 表 3 】

表 3 : 試験結果

実施例 :

		15	16	17
硬化レオロジー	M _L (Nm)	0.0926	0.0994	0.1333
	M _H (Nm)	0.8361	0.8406	0.9943
	t ₂ (分)	4.55	2.36	0.9
	t'50(分)	6.72	3.17	1.39
	t'90(分)	22.11	8.53	5.36
加圧硬化および後硬化	破断時TS(MPa)	16.42	15.73	13.96
	破断点伸び(%)	114	110	145
	100%弾性率(MPa)	12.69	13.11	7.81
	ショアーA硬度	75	74	74
加熱老化*	破断時TS(MPa)	14.09	14.95	9.86
	破断点伸び(%)	150	153	211
	100%弾性率(MPa)	7.14	8.12	3.50
	ショアーA硬度	73	71	71
	重量損失(%)	1.4	1.1	1.4

30

40

実施例 17 は、他の実施例の 290℃ではなく、270℃で70時間加熱老化させた。

【 0 1 4 9 】

【 表 4 】

50

表4 硬化レオロジー

試験例番号：	13	CE-3	CE-4	CE-5
M _L (Nm)	0.099	0.070	0.067	0.050
M _H (Nm)	1.557	0.107	0.095	0.249
t ₂ (分)	4.79	--	--	--
t'50(分)	5.79	33.12	7.89	50.34
t'90(分)	9.41	55.47	39.06	57.91

「--」という記号は、粘度の増加が観測されなかったことを意味する。

10

【0150】

【表5】

表5：圧縮永久歪

実施例：	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
200℃ 70時間	N/M	8.7	10.6	11.9	10.9	11	15	12.2	26.5	21.3	16.3	14.6	50.1
230℃ 70時間	N/M	14.4	13	13.9	15.6	16.6	19	20.4	29.8	25.9	22.5	20.4	62.5
290℃ 70時間	N/M	N/M	33.8	26.7	26.5	28.6	N/M	N/M	N/M	N/M	47	39.6	72.5

20

実施例：	15	16	17
200℃ 70時間	11.6	10.9	32.8
230℃ 70時間	13.4	15.5	59.8
290℃ 70時間	27.4	28.7	*91.2

30

実施例17の3番目の圧縮永久歪試験における*印は、290℃ではなく、270℃にて70時間行ったことを意味する。

【0151】

【表6】

表6：ムーニースコーチ

実施例	3	5	11	13	15	16	CE-1
最低粘度	53.2	42.2	58.8	49.5	7.095	5.932	74.1
t-3(分)	--	--	--	--	>120	>120	5.83
t-10(分)	--	--	--	--	>120	>120	9.91
t-18(分)	--	--	--	--	>120	>120	13.91

40

【0152】

本発明のいくつかの実施形態を記載した。しかしながら、本発明の趣旨および範囲を逸脱することなく種々の変更が行われ得ることを理解できるであろう。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
8 August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/060969 A1

- (51) International Patent Classification: C08F 214/26, C08K 5/18
- (21) International Application Number: PCT/US02/03099
- (22) International Filing Date: 31 January 2002 (31.01.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60265498 31 January 2001 (31.01.2001) US
60283464 12 April 2001 (12.04.2001) US
60283535 12 April 2001 (12.04.2001) US
10/060690 30 January 2002 (30.01.2002) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: KOLB, Robert, E.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); GROOTAERT, Werner, M., A.; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); HINTZER, Klaus; P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: HARTS, Dean, M. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model), DK (utility model), DM, DZ, EC, EE (utility model), ES, FI (utility model), GB, GD, GI, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/060969 A1

(54) Title: FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS

(57) Abstract: Compositions comprising a fluoropolymer having interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer and a catalyst composition are provided. The catalyst composition includes a compound having the general formula: $[RA]_x[QR^1]_y$, or the precursors thereof, wherein R is a nonfluorinated, partially fluorinated, or perfluorinated alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl or aralkyl, A is an acid- or acid-derivative anion, Q is phosphorus, sulfur, nitrogen, arsenic, or antimony, and each R¹ is hydrogen or an alkyl, aryl, aralkyl, or alkenyl group, k is the valence of Q; and optionally (c) an alcohol of the formula R²-OH, wherein R² is an alkyl group which can be fluorinated. Also provided are a method of making a fluoropolymer, a method of increasing induction time, and fluoropolymer articles containing curable or cured fluoropolymer compositions.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS

TECHNICAL FIELD

This invention relates to curing fluoropolymer compositions having nitrogen-containing cure-site components and catalyst compositions for curing such fluoropolymers.

BACKGROUND

Fluorine-containing polymers (also known as "fluoropolymers") are a commercially useful class of materials. Fluoropolymers include, for example, crosslinked fluoroelastomers, uncrosslinked fluoroelastomer gums, and semi-crystalline fluoroplastics. Fluoroelastomers exhibit significant tolerance to high temperatures and harsh chemical environments. Consequently, they are particularly well adapted for use as seals, gaskets, and other molded parts in systems that are exposed to elevated temperatures and/or corrosive chemicals. Such parts are widely used in the automotive, chemical processing, semiconductor, aerospace, and petroleum industries, among others.

Fluoroelastomers often include a cure-site component to facilitate cure in the presence of a catalyst. One class of useful cure-site components includes nitrile group-containing monomers, for which organotin catalysts have been used as curing components. Such catalysts can leave undesirable extractable metal residues in the cured product and are undesirable for environmental reasons. Ammonia-generating compounds have also been used as a cure system component. These cure systems lack the desired level of rheology control during processing.

SUMMARY

In one aspect, the invention relates to a composition that includes (a) a fluoropolymer having interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer; (b) a catalyst composition that includes a compound having the general formula:



or the precursors thereof added separately or as a mixture;

WO 02/060969

PCT/US02/03099

and optionally (e) an alcohol of the general formula R^2-OH , wherein R^2 is an alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms, and wherein R^2 can be fluorinated.

In another aspect, the invention relates to a composition that includes (a) at least one fluoropolymer having interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer; (b) one or more other fluoropolymer(s), which may have nitrogen-containing cure site monomers; (c) a catalyst composition that includes a compound having the general formula:



or in certain cases the precursors thereof added separately or as a mixture; (d) a curative targeted to cure the one or more other fluoropolymer(s); and optionally (e) an alcohol of the general formula R^2-OH , wherein R^2 is an alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms, and wherein R^2 can be fluorinated.

In Formula (1):

R is a C_1-C_{20} alkyl or alkenyl, C_3-C_{20} cycloalkyl or cycloalkenyl, or C_6-C_{20} aryl or alkaryl. R can contain at least one heteroatom, *i.e.*, a non-carbon atom such as O, P, S, and N, such as an ether linkage. R can also be substituted, such as where one or more hydrogen atoms in the group is replaced with F, Cl, Br, or I. Each R can be perfluorinated, partially fluorinated, or non-fluorinated.

A is an acid anion or an acid derivative anion, *e.g.*, A can be COO , SO_3 , SO_2 , SO_2NH , PO_3 , CH_2OPO_3 , $(CH_2O)_2PO_2$, C_6H_4O , OSO_3 , O (in the cases where R is aryl or alkylaryl), $SO_2\overset{|}{N}R'$, $SO_2\overset{|}{N}SO_2R'$, and $SO_2\overset{|}{C}R'SO_2R'$, preferably COO , O, C_6H_4O , SO_3 , OSO_3 , or $SO_2\overset{|}{N}R'$, most preferably COO , O, SO_3 , and OSO_3 ; R' is defined as R (above), and a particular selection for R' may be the same or different from the R attached to A, and one or more A groups may be attached to R;

Q is phosphorous (P), sulfur (S), nitrogen (N), arsenic (As), or antimony (Sb), and k is the valence of Q.

Each R' is, independently, hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl, aryl, aralkyl, or alkenyl group having from 1 to 20 carbon atoms, provided that when Q is nitrogen and the fluoropolymer in the composition consists essentially of a terpolymer of TFE, a perfluorovinylether, and a perfluorovinylether cure site monomer comprising a

WO 02/060969

PCT/US02/03099

nitrile group not every R' is H. That is, when the specified terpolymer is the only fluoropolymer in a composition, the group QR'_k is not NH_4 , however, NR'_4 , NHR'_3 , $NH_2R'_2$, and NH_3R' all fall within the scope of certain embodiments of the present invention. For example, when the cure site monomer is a nitrile-containing partially-fluorinated vinyl ether, the group QR'_k can be NH_4 .

Examples of suitable substituents include halogen (*e.g.*, chlorine, fluorine, bromine, iodine), cyano, OR^3 , and $COOR^3$ groups wherein R^3 is selected from hydrogen or the alkali or alkaline earth metals, of which H, K, Na, and NH_4 , are preferred, C_1 to C_{20} alkyl, aryl, aralkyl, alkenyl, and R (as described above) groups. In addition, any pair of said R' groups may be connected to each other and the Q atom to form a heterocyclic ring.

In other aspects, the invention provides a method of making a fluoropolymer composition involving providing a composition as described above, mixing, shaping, curing (*i.e.*, press-curing and optionally post-curing), and optionally heat aging the composition. The invention also provides a method of improving scorch resistance (also called scorch safety) in a curable fluoropolymer comprising the steps of providing a fluoropolymer comprising interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer and incorporating, into the fluoropolymer, a catalyst composition that includes a compound having the general formula: $\{RA\}^{(-)}\{QR'_k\}^{(+)}$ or the precursors thereof added separately or as a mixture, wherein R, A, Q, R', and k are as defined above in reference to Formula (1). The invention also provides articles containing the curable or cured compositions such as hoses, gaskets, and O-rings.

The compositions retain the advantages of the use of nitrogen-containing cure site monomers (*e.g.*, nitrile group containing cure site monomers) such as the high temperature performance properties typically achieved when organotin compounds or ammonia-generating compounds are used as the catalyst system with such cure site monomers. At the same time, the compositions exhibit improved properties, such as compression set values, as compared to materials made using the organotin compounds.

In addition, the inventive compositions have a controllable cure onset time (also termed induction time), and cure temperature such that various processing operations such as molding or extrusion are possible without the usual concern for premature curing (scorch). Thus, the invention provides better scorch resistance than is available with

WO 02/060969

PCT/US02/03099

known ammonia-generating cure systems, *e.g.*, those described in WO 00/09569 and WO 00/09603. These advantages are achieved while the post-cured compositions of the present invention exhibit physical properties at least as good as comparable fluoropolymer compounds made without the inventive compositions.

5 The inventive compositions are useful in applications where high temperature exposure and/or harsh chemical exposure are expected.

The details of one or more embodiments of the invention are set forth in the description below. Other features, objects, and advantages of the invention will be apparent from the description and from the claims.

10 DETAILED DESCRIPTION

The composition of the present invention comprises a fluoropolymer, a catalyst composition of Formula (1), and optionally, an alcohol.

Suitable fluoropolymers include interpolymerized units derived from a nitrogen-containing monomer and, preferably, at least two principal monomers. Examples of suitable candidates for the principal monomer include perfluoroolefins (*e.g.*, tetrafluoroethylene (TFE) and hexafluoropropylene (HFP)), chlorotrifluoroethylene (CTFE), perfluorovinyl ethers (*e.g.*, perfluoroalkyl vinyl ethers and perfluoroalkoxy vinyl ethers), and optionally, hydrogen-containing monomers such as olefins (*e.g.*, ethylene, propylene, and the like), and vinylidene fluoride (VDF). Such fluoropolymers include, for
20 example, fluoroelastomer gums and semi-crystalline fluoroplastics.

When the fluoropolymer is perhalogenated, preferably perfluorinated, it contains at least 50 mole percent (mol %) of its interpolymerized units derived from TFE and/or CTFE, optionally including HFP. The balance of the interpolymerized units of the fluoropolymer (10 to 50 mol %) is made up of one or more perfluoro vinyl ethers and a nitrogen-containing cure site monomer (*e.g.*, a nitrile-containing vinyl ether or an imidate containing vinyl ether). The cure site monomer makes up from about 0.1 to about 5 mol % (more preferably from about 0.3 to about 2 mol %) of the elastomer.

When the fluoropolymer is not perfluorinated, it contains from about 5 to about 90 mol % of its interpolymerized units derived from TFE, CTFE, and/or HFP, from about 5 to about 90 mol % of its interpolymerized units derived from VDF, ethylene, and/or propylene, up to about 40 mol % of its interpolymerized units derived from a vinyl ether,
30

WO 02/06099

PCT/US02/03099

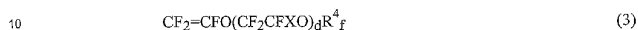
and from about 0.1 to about 5 mol % (more preferably from about 0.3 to about 2 mol %) of a nitrogen-containing cure site monomer.

Suitable perfluorinated vinyl ethers include those of the formula:



5 where R^2F and R^3F are the same or are different linear or branched perfluoroalkylene groups of 1-6 carbon atoms; a and b are, independently, 0 or an integer from 1 to 10; and R^4F is a perfluoroalkyl group of 1-6 carbon atoms.

A preferred class of perfluoroalkyl vinyl ethers includes compositions of the formula:



wherein X is F or CF_3 ; d is 0-5, and R^4F is a perfluoroalkyl group of 1-6 carbon atoms.

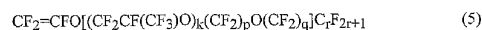
Most preferred perfluoroalkyl vinyl ethers are those where, in reference to either Formula (2) or (3) above, d is 0 or 1 and each R^2F , R^3F , and R^4F contains 1-3 carbon atoms. Examples of such perfluorinated ethers include perfluoromethyl vinyl ether, perfluoroethyl vinyl ether, and perfluoropropyl vinyl ether.

15 Other useful perfluorinated monomers include those compounds of the formula:



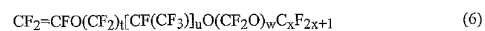
where R^4F is a perfluoroalkyl group having 1-6 carbon atoms, e is 1-5, g is 0-5, h is 0-5, and Z is F or CF_3 . Preferred members of this class are those in which R^4F is C_3F_7 , e is 1 or 2, g is 0 or 1, and h is 1.

20 Additional perfluoroalkyl vinyl ether monomers useful in the invention include those of the formula:



25 where k is 0-10, p is 1-6, q is 0-3, and r is 1-5. Preferred members of this class include compounds where k is 0 or 1, p is 1-5, q is 0 or 1, and r is 1.

Perfluoroalkoxy vinyl ethers useful in the invention include those of the formula:



WO 02/060969

PCT/US02/03099

wherein t is 1-3, u is 0-1, w is 0-3, and x is 1-5, preferably 1. Specific, representative, examples of useful perfluoroalkoxy vinyl ethers include $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_3$, and $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$. Mixtures of perfluoroalkyl vinyl ethers and perfluoroalkoxy vinyl ethers may also be employed.

5 Perfluoroolefins useful in the invention include those of the formula:



where R^5F is fluorine or a perfluoroalkyl of 1 to 8, preferably 1 to 3, carbon atoms.

In addition, partially-fluorinated monomers or hydrogen-containing monomers such as olefins (*e.g.*, ethylene, propylene, and the like), and vinylidene fluoride can be used in the fluoropolymer of the invention, when the fluoropolymer is not perfluorinated.

10 One example of a useful fluoropolymer is composed of principal monomer units of tetrafluoroethylene and at least one perfluoroalkyl vinyl ether. In such copolymers, the copolymerized perfluorinated ether units constitute from about 10 to about 50 mol % (more preferably 15 to 35 mol %) of total monomer units present in the polymer.

15 One or more other fluoropolymers may be incorporated into the fluoropolymer having interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer. In addition, one or more other fluoropolymers (which may include one or more copolymers) may be blended with the fluoropolymer (which may comprise a copolymer) having interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer. Such other fluoropolymers useful in a blend and/or copolymer include the entire array described above, and including homopolymers and copolymers comprising the interpolymerized units mentioned above. For example, polytetrafluoroethylene (PTFE) and PFA (tetrafluoroethylene-perfluorovinylether) are useful. The other fluoropolymer(s) may lack interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer and/or may include reactive sites adapted to a selected curative system. For example, two different fluoropolymers, each having interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer, such as a monomer comprising a nitrile group, may be blended to provide the fluoropolymer for the present invention.

20 Another fluoropolymer may be included along with another curative, such as described below, to provide particular properties. For example, a fluoropolymer suitable for peroxide curing and a peroxide curative may be included to improve chemical stability.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

Such a blend balances the thermal stability and the chemical stability of the resultant blend, and also may provide economic benefits. These other curatives also may be used to cure a blend of fluoropolymers having nitrogen-containing cure site monomers without the need to include a fluoropolymer lacking a nitrogen-containing cure site monomer.

5 The fluoropolymer(s) having nitrogen-containing cure site monomers preferably make up enough of the total fluoropolymer to provide increased thermal stability over a comparative fluoropolymer that lacks the composition of the present invention. This amount is generally at least 25 weight percent (wt %), more preferably at least 50 wt %, of the total fluoropolymer in the invention. In some embodiments, the fluoropolymer is
10 comprised entirely of nitrogen-containing interpolymerized units.

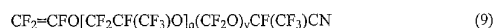
The fluoropolymers may be prepared by methods known in the art. For example, the polymerization process can be carried out by free-radical polymerization of the monomers as an aqueous emulsion polymerization or as a solution polymerization in an organic solvent. When fluoropolymer blends are desired, a preferable route of
15 incorporation is through blending the fluoropolymer latices in the selected ratio, followed by coagulation and drying.

The nature and the amount of end groups are not critical to the success in curing the fluoroelastomers of the invention. For example, the polymer can contain $\text{SO}_3^{(-)}$ end groups generated by an APS/sulfite system, or the polymer may contain $\text{COO}^{(-)}$ end
20 groups generated by an APS initiator system or the fluoroelastomer can have "neutral" end groups, *e.g.*, those generated by the use of fluorosulfinate initiator systems or organic peroxides. Chain transfer agents of any kind can significantly reduce the number of end groups. If desired, such as for improved processing, the presence of strong polar end groups such as $\text{SO}_3^{(-)}$ can be minimized and in the case of $\text{COO}^{(-)}$ end groups, the amount
25 can be reduced through post treatments (*e.g.*, decarboxylation).

The cure site component allows one to cure the fluoropolymer. The cure site component can be partially or fully fluorinated. At least one cure site component of at least one fluoropolymer comprises a nitrogen-containing group. Examples of nitrogen-containing groups useful in the cure site monomers of the present invention include nitrile,
30 imidate, amidine, amide, imide, and amine-oxide groups. Useful nitrogen-containing cure site monomers include nitrile-containing fluorinated olefins and nitrile-containing fluorinated vinyl ethers, such as depicted below:

WO 02/060969

PCT/US02/03099



5 where, in reference to the above formulas, $L=2-12$; $q=0-4$; $r=1-2$; $y=0-6$; $t=1-4$; and $u=2-6$. Representative examples of such monomers include $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$, perfluoro(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxo-1-octene), and $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$.

Another suitable cure site component useful in the present invention is a fluoropolymer or fluorinated monomer material containing a halogen that is capable of participation in a peroxide cure reaction. Such a halogen may be present along a fluoropolymer chain and/or in a terminal position. Typically the halogen is bromine or iodine. Copolymerization is preferred to introduce the halogen in a position along a fluoropolymer chain. In this route, a selection of the fluoropolymer components mentioned above are combined with a suitable fluorinated cure site monomer. Such a monomer can be selected, for example, from the general formula $Z\text{-R}_f\text{-O}_x\text{-CF}=\text{CF}_2$, wherein Z is Br or I, R_f is a substituted or unsubstituted $C_1\text{-}C_{12}$ fluoroalkylene, which may be perfluorinated and may contain one or more ether oxygen atoms, and x is 0 or 1. When x is 0, examples of the bromo- or iodo- fluoroolefins include: bromodifluoroethylene, bromotrifluoroethylene, iodotrifluoroethylene, 1-bromo-2,2-difluoroethylene, and 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene-1, and the like. When x is 1, examples of the bromo- or iodo- fluorovinyl ethers include: $\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$, and the like. In addition, non-fluorinated bromo- or iodo- olefins, e.g., vinyl bromide and 4-bromo-1-butene, can be used.

25 The amount of cure site component in a side chain position of the fluoropolymer is generally from about 0.05 to about 5 mol % (more preferably from 0.1 to 2 mol %).

The cure site component may also occur in the terminal position of a fluoropolymer chain. Chain transfer agents or initiators are used to introduce the halogen in a terminal position. Generally, a suitable chain transfer agent is introduced in the reaction medium during polymer preparation, or derived from a suitable initiator.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

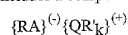
Examples of useful chain transfer agents include those having the formula R_fZ_x wherein R_f is a substituted or unsubstituted C_1 - C_{12} fluoroalkyl radical, which may be perfluorinated, Z is Br or I, and x is 1 or 2. Specific examples involving bromide include: CF_2Br_2 , $Br(CF_2)_2Br$, $Br(CF_2)_4Br$, $CF_2(Cl)Br$, $CF_3CF(Br)CF_2Br$, and the like.

5 Examples of useful initiators include $NaO_2S(CF_2)_nX$, wherein X is Br or I, and n is 1 to 10.

The amount of cure site component in a terminal position in the fluoropolymer is generally from about 0.05 to about 5 mol % (more preferably from 0.1 to 2 mol %).

10 Cure site component combinations are also useful. For example, a fluoropolymer containing a halogen that is capable of participation in a peroxide cure reaction may also contain a nitrogen-containing cure site component such as a nitrile group-containing cure site component. Generally, from about 0.1 to about 5 mol % (more preferably from about 0.3 to about 2 mol %) of the total cure site component is incorporated into the fluoropolymer.

15 The fluoropolymer compositions of the present invention are cured, at least in part, using an organo-onium catalyst composition that is the reaction product of an organo-onium (such as a halide, hydroxide, alkoxide, etc.) and an acid or acid salt. The catalyst composition includes a compound having the general formula:



20 wherein R, A, Q, R', and k are as described above. Preferred anions include those wherein R is selected from alkyl, benzyl, and phenyl, and A is selected from COO , SO_3 , and wherein A is O in the cases where R is aryl or alkaryl.

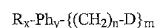
25 The catalyst composition of the invention can be hydrated or anhydrous. The catalyst can be in the form of a complex with water and/or alcohol. The catalyst can be prepared by any known means. One example for catalyst preparation involves converting a commercially-available hydroxide precursor to a benzoate or acetate complex. Another example involves reacting an onium halide with an acid metal salt in a solvent, filtering the precipitated metal halide, and removing the solvent. Other routes will be apparent to the skilled artisan.

30 More specifically, the RA anion in the catalyst of the present invention may be a carboxylate, alkoxide, sulfate, sulfonate, or phenolate. As used herein, "substituted"

WO 02/060969

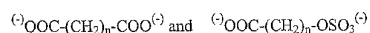
PCT/US02/03099

means substituted by conventional substituents that do not interfere with the desired product, and "Ph" is phenyl. Suitable anions include the non-perfluorinated anions of the general formula:



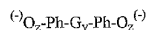
5 wherein each R_x is the same or different alkenyl or alkyl of 1 to 10 carbon atoms, which may be substituted or unsubstituted, x is 0 to 5, y is 0 or 1, n is 0 to 10, m is 1 to 5, and D is selected from COO, OSO₃, SO₃, and O (when y is 1), provided that the sum of x and m is 6 or less and provided that x and y are not both zero.

Useful anion examples include Ph-COO, Ph-O, CH₃-(CH₂)_p-O-SO₃ when p is 1 to 10, and carboxylates of the general formula R-COO wherein R is alkenyl, an alkyl of 1 to 10 carbon atoms, *e.g.*, acetate or propionate, or an aryl of 6 to 20 carbon atoms. Multi-carboxylates, multi-sulfates, multi-sulfonates, and combinations thereof are also useful, *e.g.*,



15 wherein n is 0 to 10, and Ph-((CH₂)_p-COO⁽⁻⁾)_q wherein p and q are independently 1 to 4. A preferred species of bifunctional carboxylic acid is oxalic acid. In the case of multi carboxylates, sulfates, and combinations, the (CH₂)_n chain can also be fluorinated or perfluorinated, *e.g.*, OOC-(CF₂)_n-COO. The anion, RA, can also be a material selected from CF₃CF(CF₃)CH₂O and C_nF_{2n+1}CH₂O wherein n is 0 to 100 (preferably 0 to 20, and more preferably 0 to 10). In addition, combinations of two or more compounds as described above can be used for RA in Formula 1.

Representative aromatic polyoxy compounds include the non-perfluorinated di-, tri-, and tetraoxybenzenes, naphthalenes, and anthracenes, and bisphenols of the formula:



25 wherein G is a bond or a difunctional aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic radical of 1 to 13 carbon atoms, or a thio, oxy, carbonyl, sulfinyl, or sulfonyl radical, G and/or Ph are optionally substituted with at least one chlorine or fluorine atom, y is 0 or 1, each z is, independently, 1 or 2, and any aromatic ring of the polyoxy compound is optionally substituted with at least one atom of chlorine, fluorine, or bromine atom, or carboxyl or an acyl radical (*e.g.*, -COR, where R is H or a C₁ to C₈ alkyl, aryl or cycloalkyl group) or

WO 02/060969

PCT/US02/03099

alkyl radical with, for example, 1 to 8 carbon atoms. In the above bisphenol formula that the oxygen groups can be attached in any position (other than number one) in either ring. Blends of two or more such compounds can also be used. The mono and bis complexes of the formula:



are also useful. A preferred class of these materials includes the bisphenols, such as those having the general formula: $(^{\ominus})\text{O-Ph-C}(\text{CX}_3)_2\text{-Ph-O}^{(\ominus)}$, wherein X is H, Cl, or F (e.g., bisphenol AF). When multifunctional acids are used, the mono-, bis-, and multi-

10 complexes with QR'_k can be used. As is known in the art, an organo-onium is the conjugate acid of a Lewis base (e.g., phosphine, amine, and sulfide) and can be formed by reacting said Lewis base with a suitable alkylating agent (e.g., an alkyl halide or acyl halide) resulting in an expansion of the valence of the electron donating atom of the Lewis base and a positive charge on the organo-onium compound. The preferred organo-onium compounds for the present

15 invention contain at least one heteroatom, i.e., a non-carbon atom such as P, S, or N, bonded to organic moieties.

One class of quaternary organo-onium compounds particularly useful in the present invention broadly comprises relatively positive and relatively negative ions wherein a phosphorus, sulfur, or nitrogen generally comprises the central atom of the

20 positive ion, and the negative ion is an alkyl or cycloalkyl acid anion that may be non-fluorinated, partially fluorinated, i.e., at least one hydrogen atom is replaced with fluorine, provided that at least one hydrogen atom remains, or perfluorinated.

Examples of suitable precursor compounds when Q is phosphorous include tetramethylphosphoniums, tributylallylphosphoniums, tributylbenzylphosphoniums,

25 dibutylidiphenylphosphoniums, tetrabutylphosphoniums, tributyl(2-methoxy)propylphosphoniums, triphenylbenzylphosphoniums, and tetraphenylphosphoniums. These phosphoniums can be hydroxides, chlorides, bromides, alkoxides, phenoxides, etc. The tetraalkyl phosphonium hydroxides and tetraalkyl phosphonium alkoxides are preferred.

30 Another class of phosphonium compounds include those selected from the group consisting of amino-phosphonium, phosphorane (e.g., triarylphosphorane), and phosphorous containing iminium compounds.

WO 02/060969

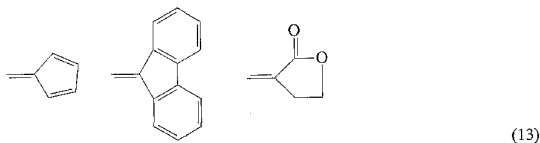
PCT/US02/03099

The amino-phosphonium compounds useful in the present invention include those described in the art, *e.g.*, in U.S. Pat. No. 4,259,463 (Moggi *et al.*).

The class of phosphonium compounds useful in this invention include phosphorane compounds such as triarylphosphorane compounds; some of the latter compounds are known and are described in the art, see for example, U.S. Pat. No. 3,752,787 (de Brunner). Such phosphorane compounds are first reacted with an acid to form a salt, which salt is then used as a curative component. Some of the triarylphosphorane compounds useful in this invention have the general formula:



wherein Ar is aryl, selected for example, from phenyl, substituted phenyl, *e.g.*, methoxyphenyl, chlorophenyl, tolyl, and other known groups, *e.g.*, naphthyl. R^3 and R^4 are selected from the group consisting of (1) separate groups selected individually from (a) hydrogen, methyl, ethyl, propyl, and carbalkoxy (C_1 - C_6 alkyl) in the case of R^3 , and (b) carbalkoxy (C_1 - C_6 alkyl) cyano, and $-\text{CONH}_2$ in the case of R^4 ; and (2) a single group which together with the carbon atom to which the single group is attached form a cyclic group selected from the following:



Representative phosphonium compounds include benzyltris(dimethylamino) phosphonium chloride, and bis(benzyl)diphenylphosphineiminium chloride.

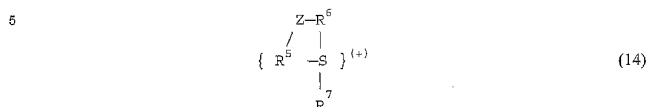
Sulfonium compounds useful in this invention have at least one sulfur atom ionically associated with an anion and covalently bonded to three organic moieties (R') by means of carbon-sulfur covalent bonds. Said organic moieties can be the same or different. The sulfonium compounds may have more than one relatively positive sulfur atom, *e.g.*, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}^+(\text{CH}_2)_4\text{S}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2] 2\text{Cl}^-$, and two of the carbon-sulfur covalent bonds

WO 02/060969

PCT/US02/03099

may be between the carbon atoms of a divalent organic moiety, *i.e.*, the sulfur atom may be a heteroatom in a cyclic structure.

A class of sulfonium compounds useful in the present invention are salts having the formula:



wherein R^5 , R^6 , and R^7 can be the same or different, provided that at least one of such groups is aromatic, and such groups can be selected from C4-C20 aromatic radicals (*e.g.*, substituted and unsubstituted phenyl, thienyl, and furanyl) and C1-C20 alkyl radicals. The alkyl radicals include substituted alkyl radicals (*e.g.*, substituents such as halogen, hydroxy, alkoxy, aryl. Z is selected from oxygen; sulfur; $>\text{S}=\text{O}$; $>\text{C}=\text{O}$; $-\text{SO}_2-$; $-\text{NR}^8-$; where R^8 is aryl or acyl (such as acetyl, benzoyl, etc.); a carbon-to-carbon bond; and $-\text{CR}^9\text{R}^{10}-$ where R^9 and R^{10} are selected from the group consisting of hydrogen, C₁-C₄ alkyl radicals, and C₂-C₄ alkenyl radicals.

Preferably, the sulfonium compounds have at least one aryl group for R⁶.

When Q is nitrogen, the preferred positive ion has the general formula is NR'_4 or HNR'_3 , wherein R' is as described above. Representative quaternary organo-oniums useful as precursor compounds include phenyltrimethylammoniums, tetrapentylammoniums, tetrapropylammoniums, tetrahexylammoniums, tetraheptylammoniums, tetramethylammoniums, tetrabutylammoniums, tributylbenzyl ammoniums, tributylallylammoniums, tetrabenzylammoniums, tetraphenylammoniums, diphenyl diethylamino ammoniums, triphenylbenzylammoniums, 8-benzyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eniums, benzyltris(dimethylamino) phosphoniums, and bis(benzylidiphenyl phosphine)iminiums. These ammoniums can be hydroxides, chlorides, bromides, alkoxides, phenoxides, etc. Of these positive ions, tetrabutylammonium and tetraphenylammonium are preferred.

When Q is As or Sb, the preferred positive ions include tetraphenylarsonium chloride and tetraphenylstibonium chloride.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

Overall, the tetraalkylphosphonium compounds are more preferred for the positive ion of the catalyst.

Mixtures of organo-onium compounds are also useful in this invention.

The precursors described above are generally commercially available (*e.g.*, from Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI) or may be prepared by procedures known in the art.

The acids or salts of hydrocarbons useful in preparing the catalyst of the present invention have the general formula RCOOM, RSO₃M, ROSO₃M, or ROM. In these formulas, R is as described above with Formula (1), and M is hydrogen, or an alkali or alkaline earth metal. Representative materials for R are the carboxylates, sulfates, sulfonates, and phenolates described above.

In addition, blends of two or more catalyst compounds as described above, which includes blends of two or more RA groups and/or two or more QR'_k groups, can be used.

The catalyst composition of the present invention can be prepared by any suitable method. For example, the two components of the active complex used as the catalyst composition in the present invention, {RA}₃⁽⁺⁾{QR'_k}⁽⁻⁾, can be incorporated separately as an acid or a salt, *e.g.*, RAX wherein X is selected from hydrogen or the alkali or alkaline earth metals, of which H, K, Na, and NH₄, are preferred, and QR'_kZ, wherein Z is selected from an anion, which may be organic or inorganic, preferably Cl, Br, OH, OR³, or SO₄.

The two components can be added to the inventive elastomer gum separately or as a mixture. In this method, the active complex is formed *in situ* during processing, heating, and curing. To avoid contamination and the inclusion of extractables, which is especially important for clean applications (*e.g.*, semiconductors), the complexes should be prepared before incorporation into the fluoroelastomer composition, and the resulting salts, XZ, should be filtered or washed out before the active complex is incorporated into the elastomer gum. Other suitable methods, which are known in the art, also may be used to prepare the catalyst composition. For example, the two components of the catalyst composition can be dissolved into a suitable solvent (*e.g.*, an alcohol) before precipitating and filtering out the resulting salt, XZ. Salt formation can be avoided by reacting the onium component as the onium-hydroxide or onium-alkoxide with the acid component of the catalyst composition (*e.g.*, reacting Bu₄NOH with RCOOH). The active complexes can be incorporated into the elastomer gum when dissolved in a solvent or as a dried

WO 02/060969

PCT/US02/03099

compound. An excess of the QR'_k material (e.g., tetraalkyl phosphonium chloride) or the free acid (e.g., RAH) does not detrimentally affect the properties of the polymer.

An effective amount of the selected curative compound ($\{RA\}^{(c)}\{QR'_k\}^{(d)}$) is used to crosslink the fluoropolymer. When the amount of curative is too low, the fluoropolymer may not crosslink sufficiently to develop the desired physical properties and/or may crosslink more slowly than desired. When the amount of curative is too high, the fluoropolymer may crosslink into a material that is less compliant than desired and/or may crosslink too rapidly for the desired process conditions. The selection of a particular composition can affect the amount of curative desired. For example, the type and/or amount of filler selected may retard or accelerate curing relative to a similar, but unfilled, composition, requiring an appropriate adjustment in the amount of curative that is known to those skilled in the art.

The composition of the fluoropolymer also affects the amount of one or more curatives. For example, when a blend of a nitrile containing fluoropolymer and another fluoropolymer lacking nitrile cure sites is used, an effective amount of a first selected curative compound is used to crosslink the fluoropolymer having interpolymerized units derived from a nitrile group-containing monomer together with an effective amount of a second selected curative compound used to crosslink the other fluoropolymer. The first and second selected curatives may have the same or different composition. That is, either one or both selected curatives may function to crosslink either one or both fluoropolymers.

Generally, the effective amount of curative, which may include more than one composition, is in the range of 0.2 to 10 millimoles curative per hundred parts of gum (mmhr) (more preferably 0.5 to 5 mmhr).

One of the advantages of the present invention is controllable cure rheology. After an initial drop in torque, corresponding to an increase in temperature of the material, the inventive compositions have available a relatively long period of time ("induction time") after which the torque increases rapidly to its final or maximum value. The rapid increase in the torque corresponds to a rapid increase in the viscosity of the composition as it crosslinks. The induction time is controllable from seconds to several minutes. This allows a sufficient amount of induction time for a particular inventive composition to be formed or molded before the onset of cure. This rheology also provides a rapid completion of the cure cycle after the cure onset, so the cure cycle is not unnecessarily

WO 02/060969

PCT/US02/03099

prolonged. Thus, compositions of the present invention can be completely formed or molded rapidly, cured to a state that they can be handled without damage, and removed from the mold.

The fluoropolymer composition curing can also be modified by using other types of curatives along with the catalyst of the present invention. Examples of such curatives are known and include bis-aminophenols (*e.g.*, as described in U.S. 5,767,204 and U.S. 5,700,879), bis-amidoximes (*e.g.*, as described in U.S. 5,621,145), and ammonium salts (*e.g.*, as described in U.S. 5,565,512). In addition, organometallic compounds of arsenic, antimony and tin can be used, *e.g.*, as described in U.S. 4,281,092, and U.S. 5,554,680. Particular examples include allyl-, propargyl-, triphenyl- allenyl-, and tetraphenyltin and triphenyltin hydroxide.

The fluoroelastomer compositions of the invention can be cured using one or more ammonia-generating compounds along with the catalysts described above. "Ammonia-generating compounds" include compounds that are solid or liquid at ambient conditions but that generate ammonia under conditions of cure. Such compounds include, for example, hexamethylene tetramine (urotropin), dicyandiamide, and metal-containing compounds of the formula:



wherein A^{w+} is a metal cation such as Cu^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^+ , and Ni^{2+} ; w is equal to the valance of the metal cation; Y^{w-} is a counterion, typically a halide, sulfate, nitrate, acetate or the like; and x is an integer from 1 to about 7.

Also useful as ammonia-generating compounds are substituted and unsubstituted triazine derivatives such as those of the formula:



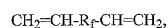
wherein R is a hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl, aryl, or aralkyl group having from 1 to about 20 carbon atoms. Specific useful triazine derivatives include hexahydro-1,3,5-s-triazine and acetaldehyde ammonia trimer.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

The fluoroelastomer compositions of the invention, including the nitrogen containing cure site monomer-containing fluoropolymer alone, can be cured using one or more peroxide curatives along with the catalysts described above. Suitable peroxide curatives generally are those which generate free radicals at curing temperatures, such as those described in WO 99/48939. Dialkyl peroxide and bis(dialkyl peroxide), each of which decomposes at a temperature above 50°C, are especially preferred. In many cases it is preferred to use a di-tertiarybutyl peroxide having a tertiary carbon atom attached to peroxy oxygen atom. Among the most useful peroxides of this type are 2,5-dimethyl-2,5-di(tertiarybutylperoxy)hexyne-3 and 2,5-dimethyl-2,5-di(tertiarybutylperoxy)hexane. Other peroxides can be selected from such compounds as dicumyl peroxide, dibenzoyl peroxide, tertiarybutyl perbenzoate, *a,a'*-bis(*t*-butylperoxy)-diisopropylbenzene, and di[1,3-dimethyl-3-(*t*-butylperoxy)-butyl]carbonate. Generally, about 1 to 3 parts of peroxide per 100 parts of perfluoroelastomer is used.

Another curative useful in the present invention has the general formula:



wherein one or more H atoms may be replaced with halogen atoms, such as F, and R_f is a C_1 - C_8 linear or branched and at least partially fluorinated alkylene, cycloalkylene, or oxyalkylene. Similarly, polymers containing pendant groups of $\text{CH}_2=\text{CHR}_f$ are also useful as curatives in the present invention. Such curatives are described, for example, in U.S. 5,585,449.

The combination of catalyst and curative is generally from about 0.01 to about 10 mol% (more preferably from about 0.1 to about 5 mol%) of the total fluoropolymer amount.

The fluoropolymer compositions can include any of the adjuvants commonly employed in curable fluoropolymer formulations. For example, one material often blended with a fluoropolymer composition as a part of a curative system is a coagent (sometimes also referred to as a co-curative) composed of a polyunsaturated compound that is capable of cooperating with the peroxide curative to provide a useful cure. These coagents are particularly useful in combination with a peroxide curative. The coagent(s) can generally be added in an amount equal to between 0.1 and 10 parts coagent per hundred parts fluoropolymer (phr), preferably between 1 and 5 phr. Examples of coagents

WO 02/060969

PCT/US02/03099

useful with the organo-onium compound of the present invention include triallyl cyanurate; triallyl isocyanurate; tri(methylallyl) isocyanurate; tris(diallylamine)-s-triazine; triallyl phosphite; N,N-diallyl acrylamide; hexaallyl phosphoramidate; N,N,N',N'-tetraalkyl tetraphthalamide; N,N,N',N'- tetraallyl malonamide; trivinyl isocyanurate; 2,4,6-trivinyl methyltrisiloxane; and tri(5-norbornene-2-methylene)cyanurate. Particularly useful is triallyl isocyanurate. Other useful coagents include the *bis*-olefins disclosed in EP 0 661 304 A1, EP 0 784 064 A1 EP 0 769 521 A1, and U.S. 5,585,449.

The optional alcohol has the general formula R^2-OH , wherein R^2 is alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms, more preferably 6 to 12 carbon atoms. R^2 can be fluorinated, e.g., R_F-CH_2-OH or $R_F-CH_2CH_2-OH$ wherein R_F is a perfluoroalkyl, e.g., C_nF_{2n+1} where n is 1 to 20, or perfluorocycloalkyl, e.g., C_mF_{2m-1} where m is 3 to 20, or a C_1-C_{20} fluoroalkenyl. R_F can also be partially fluorinated. As used herein, "partially fluorinated" means where one or more F atoms in the alkyl group is replaced with H, Cl, Br, or I, provided at least one F atom remains. R_F can also contain at least one heteroatom, i.e., a non-carbon atom such as O, P, S, or N.

While the addition of alcohol is not required, it may be helpful to modify the viscosity and cure characteristics of the composition. The alcohol is selected to be compatible in the overall composition. The alcohol should also remain in a mixture of fluoropolymer with catalyst during milling operations. The alcohol preferably should evaporate during subsequent processing at higher temperatures, such as during post-cure operations. Examples of presently preferred alcohols include octanol and decanol. An effective amount of alcohol is used in the curative system. This amount is determined by several factors including the desired ratio of alcohol to catalyst, the particular alcohol chosen, and the milling temperature. The particular level for a selected composition is normally a matter of routine experimentation. Generally, this amount is in the range of 0.01 to 10 (more preferably 0.5 to 5) parts by weight alcohol per hundred parts by weight fluoropolymer.

Thus, a particular composition of the present invention may include two or more fluoropolymer(s) (provided that at least one fluoropolymer includes interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer), a catalyst composition of Formula

WO 02/060969

PCT/US02/03099

(1), a peroxide curative selected to crosslink one or more than one of the fluoropolymer(s), optionally a coagent such as triallyl isocyanurate, and optionally, an alcohol.

Additives such as carbon black, stabilizers, plasticizers, lubricants, fillers, and processing aids typically utilized in fluoropolymer compounding can be incorporated into the compositions, provided that they have adequate stability for the intended service conditions. In particular, low temperature performance can be enhanced by incorporation of perfluoropolyethers. See, *e.g.*, U.S. Pat No. 5,268,405.

Carbon black fillers are typically also employed in fluoropolymers as a means to balance modulus, tensile strength, elongation, hardness, abrasion resistance, conductivity, and processability of the compositions. Suitable examples include MT blacks (medium thermal black) designated N-991, N-990, N-908, and N-907; FEF N-550; and large particle size furnace blacks. When large size particle black is used, 1 to 70 parts filler per hundred parts fluoropolymer (phr) is generally sufficient.

Fluoropolymer fillers may also be present in the compositions. Generally, from 1 to 50 phr of fluoropolymer filler is used. The fluoropolymer filler can be finely divided and easily dispersed as a solid at the highest temperature used in fabrication and curing of the inventive composition. By solid, it is meant that the filler material, if partially crystalline, will have a crystalline melting temperature above the processing temperature(s) of the curable composition(s). The preferred way to incorporate fluoropolymer filler is by blending latices. This procedure, including various kinds of fluoropolymer filler, is described in USSN 09/495,600, filed 01 February 2000.

One or more acid acceptors can also be added to the formulations. However, where the presence of extractable metallic compounds is undesirable (such as for semiconductor applications) the use of inorganic acid acceptors should be minimized, and preferably avoided altogether. Commonly used acid acceptors include, for example, zinc oxide, calcium hydroxide, calcium carbonate, magnesium oxide, silicon dioxide (silica), etc. These compounds generally are used in the fluoropolymer formulation to bind any HF or other acids that might be generated at the high temperatures such as may be encountered during curing steps or at the temperatures where the fluoropolymers are intended to function.

The curable fluoropolymer compositions of the invention may also be combined with other curable fluoropolymer compositions such as peroxide-curable fluoropolymer

WO 02/060969

PCT/US02/03099

compositions. These additional curable fluoropolymer compositions may also employ small amounts of cure site monomers as a comonomer. Suitable cure site monomers are those which, when combined with a curative (*e.g.*, a peroxide) and, preferably a coagent, will provide a cured composition. Preferably these cure site monomers include at least one halo group (*e.g.*, a bromo or an iodo group).

The curable fluoropolymer compositions can be prepared by mixing one or more fluoropolymer(s), the catalyst, any selected additive or additives, any additional curatives (if desired), and any other adjuvants (if desired) in conventional rubber processing equipment. The desired amounts of compounding ingredients and other conventional adjuvants or ingredients can be added to the unvulcanized fluorocarbon gum stock and intimately admixed or compounded therewith by employing any of the usual rubber mixing devices such as internal mixers, (*e.g.*, Banbury mixers), roll mills, or any other convenient mixing device. The temperature of the mixture during the mixing process typically should not rise above about 120°C. During mixing, it is preferable to distribute the components and adjuvants uniformly throughout the gum for effective cure.

The mixture is then processed and shaped, such as by extrusion (*e.g.*, into the shape of a tube or a hose lining) or by molding (*e.g.*, in the form of an O-ring seal). The shaped article can then be heated to cure the gum composition and form a cured article.

Molding or press curing of the compounded mixture usually is conducted at a temperature sufficient to cure the mixture in a desired time duration under a suitable pressure. Generally, this is between about 95°C and about 230°C, preferably between about 150°C and about 205°C, for a period of from about 1 minute to 15 hours, typically from 5 minutes to 30 minutes. A pressure of between about 700 kPa and about 21,000 kPa is usually imposed on the compounded mixture in a mold. The molds first may be coated with a release agent and prebaked.

The cure rheology of the compositions of the present invention maintain near their minimum viscosities during typical processing operations, providing improved scorch resistance and greater options in processing conditions over known materials. Significantly, the advantages in processing do not detrimentally affect the resulting physical properties of the final cured product and the resultant fluoropolymers of the present invention have excellent high-temperature properties and low compression set values.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

The molded mixture or press-cured article is then usually post-cured (*e.g.*, in an oven) at a temperature and for a time sufficient to complete the curing, usually between about 150°C and about 300°C, typically at about 232°C, for a period of from about 2 hours to 50 hours or more, generally increasing with the cross-sectional thickness of the article.

5 For thick sections, the temperature during the post cure is usually raised gradually from the lower limit of the range to the desired maximum temperature. The maximum temperature used is preferably about 300°C, and this value is held for about 4 hours or more. This post-cure step generally completes the cross-linking and may also release residual volatiles from the cured compositions. One example of a suitable post-cure cycle
10 involves exposing molded parts to heat under nitrogen using six stages of conditions. First, the temperature is increased from 25 to 200°C over six hours, then the parts are held at 200°C for 16 hours, after which the temperature is increased from 200 to 250°C over 2 hours. Then the parts are held at 250°C for 8 hours, after which the temperature is increased from 250 to 300°C over 2 hours. Then the parts are held at 300°C for 16 hours.
15 Finally, the parts are returned to ambient temperature such as by shutting off the oven heat.

The fluoropolymer compositions are useful in production of articles such as O-rings, gaskets, tubing, and seals. Such articles are produced by molding a compounded formulation of the fluoropolymer composition with various additives under pressure,
20 curing the article, and then subjecting it to a post-cure cycle. The curable compositions formulated without inorganic acid acceptors are particularly well suited for applications such as seals and gaskets for manufacturing semiconductor devices, and in seals for high temperature automotive uses.

The invention will now be described further by way of the following examples.

25

EXAMPLES

The indicated results were obtained using the following test methods, unless otherwise noted. The test results appear in the tables below.

Cure rheology: Tests were run on uncured, compounded samples using a Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000 in accordance with ASTM D
30 5289-93a at 177°C, no pre-heat, 30 minute elapsed time, and a 0.5 degree arc. Both the minimum torque (M_L) and highest torque attained during a specified period of time when

WO 02/060969

PCT/US02/03099

no plateau or maximum torque was obtained (M_H) were measured. Also measured were the time for the torque to increase 2 units above M_L ("t₂"), the time for the torque to reach a value equal to $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ ("t₅₀"), and the time for the torque to reach $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ ("t₉₀").

5 **Mooney Scorch:** Measurements were taken at 121°C, following the procedures described in ASTM D 1646. Minimum viscosity (units), and the time in minutes to increase to various viscosity levels were recorded. For example, the time to reach a 3, 12, and 18 unit rise typically was recorded.

10 **Press-Cure:** Sample sheets measuring 150 x 150 x 2.0 mm were prepared for physical property determination by pressing at about 6.9 Mega Pascal (MPa) for 30 minutes at 177°C, unless otherwise noted.

15 **Post-Cure:** Press-cured sample sheets were exposed to heat under nitrogen using the following six stages of conditions: 25 to 200°C over 6 hours; 200°C for 16 hours; 200 to 250°C over 2 hours; 250°C for 8 hours; 250 to 300°C over 2 hours; and 300°C for 16 hours. The samples were returned to ambient temperature before testing.

Heat Aging: Press-cured and post-cured sample sheets were exposed to heat in air for 70 hours at 290°C and then returned to ambient temperature before testing.

20 **Physical Properties:** Tensile Strength at Break, Elongation at Break, and Modulus at 100% Elongation were determined using ASTM D 412-92 on samples cut from the press-cure or post-cure sheet with ASTM Die D. Units are reported MPa.

Hardness: Samples were measured using ASTM D 2240-85 Method A with a Type A-2 Shore Durometer. Units are reported in points on the Shore A scale.

25 **Compression set:** O-ring samples were measured using ASTM 395-89 Method B. The O-rings had a cross-sectional thickness of 0.139 in. (3.5 mm.). Results are reported as a percentage of the original deflection.

 All materials were commercially available from Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI unless otherwise indicated.

30 **Catalyst Preparation:** A mixture of 98.66 g of a 40 weight percent (wt%) solution in water of tetrabutyl phosphonium hydroxide (0.143 mol) (Aldrich) was neutralized in a 500 mL flask with 8.6 g of acetic acid (99.7% purity). The mixture was swirled for about 5 minutes (pH paper indicated a pH of 9). Water was removed from the mixture using a

WO 02/060969

PCT/US02/03099

rotary evaporator (rotavap) using a bath temp of around 50°C until no more water condensed. Ethanol (100 mL) was added to the flask and the solution was stripped on the rotavap until no more condensation occurred. Another 100 mL of ethanol was added to the solution, following by stripping on the rotavap until no more condensation occurred. This yielded 59.95 g of a clear, slightly viscous oil. NMR analysis revealed that this oil contained 19% ethanol. Karl-Fisher titration revealed that this oil contained 1.8 wt% water, along with the desired tetrabutyl phosphonium acetate.

A mixture of 62.45 g of a 40 wt% solution in water of tetrabutyl phosphonium hydroxide (0.0904 mol) (Aldrich) was placed into a 500 mL round bottom flask. Benzoic acid (11.0 g, 0.0904 mol) was added as a solid and dissolved via swirling the flask. Any chunks of benzoic acid were broken up with a spatula and all the benzoic acid dissolved. The water was stripped using a water aspirator vacuum rotavap with a bath temperature of 50-70°C. When no more water was condensing, the flask was removed from the rotavap, and 20 g ethanol was added to the residue. The residue was dissolved and the ethanol was stripped on the same rotavap at the same temperature until no more ethanol condensed. The ethanol addition and stripping was repeated once. This yielded 40.7 g of a very pale yellow viscous oil that was analyzed to contain a ratio of very close to a 1:1:1 adduct of an ethanol:tetrabutylphosphonium:benzoic complex.

Example 1

A fluoroelastomer was prepared by emulsion polymerization which contained 65.3 mole percent tetrafluoroethylene (mol % TFE), 33.5 mol % perfluoromethyl vinyl ether (PMVE), and 1.2 mol % of a nitrile group-containing cure site monomer, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$. A catalyst was prepared by reacting equi-molar amounts of a fluorochemical acid, perfluoro octanoic acid, with sodium methoxide in methanol, then adding an equi-molar amount of tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium chloride in methanol, and decanting the resulting NaCl to reach tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium perfluoro octanoate, while the remaining methanol was not stripped.

The fluoropolymer (100 g basis) was compounded with: 1.5 mmhr of the catalyst (dissolved in methanol), and 0.39 g n-octanol.

Cure rheology tests were run on the uncured, compounded sample. The results are included in Table 2, below. A sheet of the compounded admixture was pressed cured and tested and subsequently post-cured. The post-cured samples were tested, then heat aged

WO 02/060969

PCT/US02/03099

and tested, and finally tested for compression set. All test results are included in the tables below.

Example 2

The fluoropolymer compound preparation and testing procedures of Example 1 were followed with the addition of 1 g of triphenyl benzyl phosphoniumchloride (TPBCl) to the fluoropolymer mixture during compounding.

Example 3

The fluoropolymer compound preparation and testing procedures of Example 1 were followed with the addition of 40 g of BaSO₄ and 5 g of TiO₂ to the fluoropolymer mixture during compounding.

Example 4

The fluoropolymer compound preparation and testing procedures of Example 1 were followed with the addition of 1 g of TPBCl (as in Example 2) and 15 g MT N990 carbon black to the fluoropolymer mixture during compounding.

Example 5

The fluoropolymer compound preparation and testing procedures of Example 1 were followed while the catalyst level was increased to 3 mmhr, the octanol level was increased to 0.78 g, and 15 g FEF N550 carbon black was added the fluoropolymer mixture during compounding.

Example 6

The fluoropolymer compound preparation and testing procedures of Example 5 were followed with the addition of 1 g of TPBCl (as in Example 2) to the fluoropolymer mixture during compounding.

These results show the high efficiency of the inventive catalyst system and the excellent physical properties of the inventive fluoropolymer compositions.

Examples 7-8

A fluoroelastomer was prepared by emulsion polymerization which contained 66.6 mole % TFE, 32.6 mol % PMVE, and 0.8 mol % of a nitrile group-containing cure site monomer, CF₂=CFO(CF₂)₅CN. A catalyst was prepared by reacting equi-molar amounts

WO 02/060969

PCT/US02/03099

of a fluorochemical acid, perfluoro butanoic acid, with sodium methoxide in methanol, then adding an equi-molar amount of tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium chloride in methanol, and decanting the resulting NaCl to reach tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium perfluoro butyrate, while the remaining methanol was not stripped.

5 The fluoropolymer (100 g basis) was compounded with: 2.0 mmhr of the catalyst (dissolved in methanol), and 0.39 g n-octanol.

Example 7 further included 25 g of FEF N550 carbon black. Example 8 further included 40 g BaSO₄ and 5 g TiO₂, but no carbon black.

10 Cure rheology tests were run on the uncured, compounded samples. A sheet of each compounded admixture was pressed cured and tested and subsequently post-cured. The post-cured samples were tested, then heat aged and tested, and finally tested for compression set.

Examples 9-10

15 A fluoroelastomer was prepared as in Examples 7 and 8. A catalyst was prepared by reacting equi-molar amounts of a fluorochemical acid, perfluoro butanoic acid, with sodium methoxide in methanol, then adding an equi-molar amount of triphenylbenzyl phosphonium chloride in methanol, and decanting the resulting NaCl to reach triphenylbenzyl phosphonium perfluoro butyrate, while the remaining methanol was not stripped.

20 The fluoropolymer (100 g basis) was compounded with: 2.0 mmhr of the catalyst (dissolved in methanol), and 0.39 g n-octanol.

Example 9 further included 25 g of FEF N550 carbon black. Example 10 further included 40 g BaSO₄ and 5 g TiO₂, but no carbon black.

25 Cure rheology tests were run on the uncured, compounded samples. A sheet of each compounded admixture was pressed cured and tested and subsequently post-cured. The post-cured samples were tested, then heat aged and tested, and finally tested for compression set.

Example 11

30 A fluoroelastomer was prepared by emulsion polymerization which contained 66.6 mole % TFE, 32.6 mol % PMVE, and 0.8 mol % of a nitrile group-containing cure site monomer, CF₂=CFO(CF₂)₅CN. A catalyst was prepared by reacting equi-molar amounts

WO 02/060969

PCT/US02/03099

of a fluorochemical acid, perfluoro propanoic acid, with sodium methoxide in methanol, then adding an equi-molar amount of tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium chloride in methanol, and decanting the resulting NaCl to reach tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium perfluoro propanoate, while the remaining methanol was not stripped.

5 The fluoropolymer was compounded with a fluoropolymer filler, PFA 6502N, commercially available from Dyneon, LLC, St. Paul, MN using 100 g fluoropolymer to 25 g filler (125 g total fluoropolymer and filler) in addition to 1.03 mmol of the catalyst (dissolved in methanol), and 0.38 g n-octanol.

10 Cure rheology and Mooney scorch tests were run on the uncured, compounded, filled fluoropolymer sample. A sheet of the compounded admixture was pressed cured and tested and subsequently post-cured. The post-cured samples were tested, then heat aged and tested, and finally tested for compression set.

Example 12

15 A fluoroelastomer was prepared as in Example 1. A catalyst-complex solution was prepared by mixing 0.43 g perfluoro butanoic acid, 0.43 g sodium methoxide in methanol (at 25 weight percent solids), 0.56 g tetrabutyl ammonium chloride in methanol, and 0.40 g n-octanol.

The fluoropolymer (100 g) was compounded with the catalyst-complex solution and 25 g MT N990 carbon black.

20 Cure rheology tests were run on the uncured, compounded sample. A sheet of the compounded admixture was pressed cured and tested and subsequently post-cured. The post-cured samples were tested, then heat aged and tested, and finally tested for compression set.

Comparative Example 1 (CE-1)

25 The fluoropolymer preparation and testing procedures of Example 1 were followed except that 1 g hexamethylene tetramine and 15 g FEF N550 carbon black was included with 100 g of the fluoropolymer mixture during compounding and no inventive catalyst and no alcohol was used.

30 The physical properties were comparable to the physical properties of the fluoropolymer of Example 5, however the inventive material provided improved scorch resistance.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

Comparative Example 2 (CE-2)

A fluoroelastomer was prepared which contained 62.1 mole percent tetrafluoroethylene, 36.8 mole percent perfluoromethyl vinyl ether, and 1.1 mole percent of a nitrile group-containing cure site monomer, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$, by aqueous emulsion polymerization. The resulting polymer (100 g) was compounded with: 15 g of FEF N550 carbon black and 2.0 g of tetraphenyl tin. Cure rheology tests were run on the uncured, compounded sample.

Example 13

A fluoroelastomer and a catalyst were prepared as in Example 1.

The fluoropolymer (100 g basis) was compounded with 2.06 g of the catalyst (dissolved in methanol), and 15 g FEF N550 carbon black, but no n-octanol was added.

Cure rheology and Mooney scorch tests were run on the uncured, compounded sample. The results (included in the tables) show that the Example 13 material had a higher minimum viscosity and a higher maximum viscosity than the Comparative Examples made without the catalyst and fluoropolymer of the invention.

Comparative Examples CE-3, 4, and 5

A fluoroelastomer was prepared as in Example 1. The fluoropolymer (100 g basis) was compounded with 1.24 g perfluoro octanoic acid and 15 g FEF N550 carbon black. CE-4 further included 0.40 g n-octanol. CE-5 further included 0.80 g n-octanol.

Cure rheology and Mooney scorch tests were run on the uncured, compounded samples. The results are included in the tables below.

The testing was stopped after one hour during Examples 3, 5, and 11 and after two hours during Example 13. These results show that the inventive catalyst system provides excellent scorch resistance, much better than in the comparative material.

Example 14

A first fluoropolymer gum was prepared by emulsion polymerization which contained 62.2 mole percent tetrafluoroethylene (mol % TFE), 36.6 mol % perfluoromethyl vinyl ether (PMVE), and 1.2 mol % of a nitrile group-containing cure site monomer, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$.

WO 02/06099

PCT/US02/03099

A second fluoropolymer gum was prepared by emulsion polymerization which contained 62.0 mol% TFE, 37.4 mol% PMVE, and 0.6 mol% bromotrifluoroethylene.

A catalyst was prepared by reacting equi-molar amounts of a fluorochemical acid, perfluoro octanoic acid, with sodium methoxide in methanol, then adding an equi-molar amount of tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium chloride in methanol, and decanting the resulting NaCl to reach tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium perfluoro octanoate, while the remaining methanol was stripped.

A fluoropolymer blend (70 g first fluoropolymer and 30 g second fluoropolymer basis) was compounded with: 15 grams per hundred grams gum (phr) of FEF N550 carbon black, 1.25 mmhr of the catalyst, 0.8 mmhr peroxide (2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy) hexane, available as Varox® DBPH from R.T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT), 1.5 g triallylisocyanurate (TAIC), and 0.4 g n-octanol.

Cure rheology tests were run on the uncured, compounded sample. A sheet of the compounded admixture was pressed cured and tested and subsequently post-cured. The post-cured samples were tested, then heat aged and tested, and finally tested for compression set.

Examples 15 and 16

In Example 15, a fluoroelastomer gum was prepared by emulsion polymerization which contained 62.2 mole percent tetrafluoroethylene (mol % TFE), 36.6 mol % perfluoromethyl vinyl ether (PMVE), and 1.2 mol % of a nitrile group-containing cure site monomer, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$. A catalyst was prepared by reacting 0.55 g benzoic acid, 0.64 g NaOCH_3 solution in methanol (25% solids), and 1.0 g tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium chloride in methanol (85% solids), and 12 g methanol. The resulting NaCl was decanted from the catalyst and the remaining methanol was stripped. Then 3 millimoles catalyst per hundred grams gum (mmhr) of the resulting tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium benzoate catalyst was compounded with 100 g of the fluoropolymer gum, 0.8 g n-decanol, and 15 grams per hundred grams gum (phr) of FEF N550 carbon black.

In Example 16, a fluoropolymer gum was prepared and compounded as above except that the same quantity (3 mmhr) of a tributyl-(2-methoxy)-propyl phosphonium acetate catalyst was substituted. This catalyst was prepared by the method described

WO 02/060969

PCT/US02/03099

above except that an equi-molar amount of glacial acetic acid was substituted for the benzoic acid.

Cure rheology tests were run on the uncured, compounded samples. Sheets of the compounded admixtures were pressed cured and tested and subsequently post-cured. The
5 post-cured samples were tested, then heat aged and tested, and finally tested for compression set.

Example 17

A fluoropolymer was prepared by emulsion polymerization which contained 62.0 mol% TFE, 37.4 mol% PMVE, and 0.6 mol% bromotrifluoroethylene. This
10 fluoropolymer (30 g) was compounded with: 70 g of the fluoroelastomer of Example 15, 1.5 mmhr of the catalyst of Example 1, 0.6 mmhr peroxide (2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy) hexane, available as Varox® DBPH from R.T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT), 1 g triallylisocyanurate (TAIC), 15 phr FEF N550 carbon black, and 0.4 g n-octanol.

Cure rheology tests were run on the uncured, compounded sample. A sheet of the
15 compounded admixture was pressed cured and tested and subsequently post-cured. The post-cured samples were tested, then heat aged (70 h at 270°C) and tested, and finally tested for compression set. All test results are included in the tables below.

In the following tables, N/M indicates that the property was not measured, TS was
20 used for Tensile Strength, Elong. was used for elongation, and Mod. was used for modulus.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

Table 1: CE 1 and CE 2 Results

	CE-1	CE-2
M _i (N m)	0.156	0.228
M _{ii} (N m)	1.386	1.773
t ₂ (min)	1.78	0.48
t'50 (min)	3.72	0.76
t'90 (min)	39.28	5.75
After Press Cure and Post Cure:		
Tensile Strength at Break (MPa)	13.1	13.75
Elongation at Break (%)	95	144
100% Modulus (MPa)	--	7.39
Shore A Hardness	73	72
Compression Set (%) 70 hrs at 200°C	15.5	59.5
Compression Set (%) 70 hrs at 230°C	--	76.6
Compression Set (%) 22 hrs at 300°C	--	100
After Heat Aging:		CE-2
Tensile Strength at Break (MPa)		11.86
Elongation at Break (%)		250
100% Modulus (MPa)		3.65
Shore A Hardness		71

WO 02/060969

PCT/US02/03099

Table 2: Test Results

Example	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
Cure Rheology:													
M _L (Nm)	0.053	0.037	0.063	0.07	0.064	0.088	0.096	0.085	0.146	0.188	0.182	0.113	1.198
M _H (Nm)	0.473	0.489	1.2	0.603	1.053	0.888	0.635	1.078	0.347	0.44	0.833	1.245	0.112
t ₂ (min)	12.46	7.79	5.35	5.39	3.78	1.87	5.93	3.26	n/a	9.63	10.88	8.54	2.28
t ⁵⁰ (min)	12.19	7.79	6.93	6.41	4.63	2.21	6.16	4.11	3.05	3.71	11.7	9.33	8.14
t ⁹⁰ (min)	20.76	21.34	14.32	18.91	13.45	5.68	9.02	7.49	11.87	9.81	19.63	12.15	7.67
After Press-Cure and Post-Cure:													
TS at Break (MPa)	6.56	6.7	11.6	12.14	14.09	16.78	14.78	12.58	12.12	11.73	13.51	19.57	9.57
Elong. at Break (%)	230	218	155	163	108	107	219	232	237	326	229	156	300
100% Mod. (MPa)	1.39	1.42	6.56	3.77	12	14.93	6.18	5.69	5.17	3.94	4.21	8.25	2.83
Shore A Hardness	55	55	70	68	77	77	78	71	73	70	72	73	71
After Heat-Aging:													
TS at Break (MPa)	9.38	6.83	9.38	13.58	15.87	14.67	10.34	8.92	8.54	6.91	12.76	13.11	8.23
Elong. at Break (%)	272	234	210	206	155	120	302	305	345	397	250	181	357
100% Mod. (MPa)	1.25	1.29	4.61	2.92	7.6	11.17	3.94	3.41	3.03	2.52	3.94	5.8	2.22
Shore A Hardness	55	55	71	66	74	77	73	70	72	67	70	72	70
Weight Loss (%)	1.4	0.95	1.85	0.8	1.1	1	1	0.9	1.1	1.2	N/M	1.4	0.9

WO 02/060969

PCT/US02/03099

Table 3: Test Results

Example:		15	16	17
Cure Rheology	M_L (N m)	0.0926	0.0994	0.1333
	M_H (N m)	0.8361	0.8406	0.9943
	t_{g2} (min)	4.55	2.36	0.9
	t^{*50} (min)	6.72	3.17	1.39
	t^{*90} (min)	22.11	8.53	5.36
Press Cured and Post Cured	TS at Break (MPa)	16.42	15.73	13.96
	Elongation at Break (%)	114	110	145
	100% Modulus (MPa)	12.69	13.11	7.81
	Shore A Hardness	75	74	74
Heat Aged*	TS at Break (MPa)	14.09	14.95	9.86
	Elongation at Break (%)	150	153	211
	100% Modulus (MPa)	7.14	8.12	3.50
	Shore A Hardness	73	71	71
	Weight Loss (%)	1.4	1.1	1.4

Example 17 was heat aged for 70 h at 270°C rather than the 290°C of the other examples.

5

Table 4: Cure Rheology

Example Number:	13	CE-3	CE-4	CE-5
M_L (N m)	0.099	0.070	0.067	0.050
M_H (N m)	1.557	0.107	0.095	0.249
t_{g2} (min)	4.79	--	--	--
t^{*50} (min)	5.79	33.12	7.89	50.34
t^{*90} (min)	9.41	55.47	39.06	57.91

The designation "--" indicates that no viscosity increase was observed.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

Table 5: Compression Set

Example:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14
70 hrs at 200°C	N/M	8.7	10.6	11.9	10.9	11	15	12.2	26.5	21.3	16.3	14.6	50.1
70 hrs at 230°C	N/M	14.4	13	13.9	15.6	16.6	19	20.4	29.8	25.9	22.5	20.4	62.5
70 hrs at 290°C	N/M	N/M	33.8	26.7	26.5	28.6	N/M	N/M	N/M	N/M	47	39.6	72.5

Example:	15	16	17
70 hrs at 200°C	11.6	10.9	32.8
70 hrs at 230°C	13.4	15.5	59.8
70 hrs at 290°C	27.4	28.7	*91.2

The asterisk on the third compression set test for Example 17 indicates that 70 h at 270°C was used, rather than 290°C.

5

Table 6: Mooney Scorch

Example	3	5	11	13	15	16	CE-1
Minimum viscosity	53.2	42.2	58.8	49.5	7.095	5.932	74.1
t-3 (min)	--	--	--	--	>120	>120	5.83
t-10 (min)	--	--	--	--	>120	>120	9.91
t-18 (min)	--	--	--	--	>120	>120	13.91

A number of embodiments of the invention have been described. Nevertheless, it will be understood that various modifications may be made without departing from the spirit and scope of the invention.

10

WO 02/060969

PCT/US02/03099

CLAIMS

1. A composition comprising:
- (a) a fluoropolymer comprising interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer;
- 5 (b) a catalyst composition that includes a compound having the general formula:
- $$\{RA\}^{(-)}\{QR'_k\}^{(+)}$$
- or the precursors thereof added separately or as a mixture;
- wherein R is a C₁-C₂₀ alkyl or alkenyl, C₃-C₂₀ cycloalkyl or cycloalkenyl, or C₆-C₂₀ aryl or aralkyl, which may be nonfluorinated, partially fluorinated, or perfluorinated, A is an acid anion or an acid derivative anion, Q is phosphorous, sulfur, nitrogen, arsenic, or
- 10 antimony, each R' is, independently, hydrogen or a substituted or unsubstituted C₁-C₂₀ alkyl, aryl, aralkyl, or alkenyl group, provided that when Q is nitrogen and the only fluoropolymer in the composition consists essentially of a terpolymer of tetrafluoroethylene, a perfluorovinylether, and a perfluorovinylether cure site monomer comprising a nitrile group not every R' is H, and k is the valence of Q; and
- 15 optionally (c) an alcohol of the general formula R²-OH, wherein R² is an alkyl group having from 1 to 20 carbon atoms, and wherein R² can be fluorinated.
2. A composition according to claim 1 wherein A is selected from the group consisting of: COO, O when R is aryl or alkylaryl, SO₃, SO₂, SO₂NH, PO₃,
- 20 CF₃CF(CF₃)CH₂O, C_nF_{2n+1}CH₂O wherein n is 0 to 100, CH₂OPO₃, (CH₂O)₂PO₂, C₆H₄O, OSO₃, SO₂NR', SO₂NSO₂R', and SO₂CRSO₂R', wherein R' is as defined in claim 1.
3. A composition according to claim 1 wherein R is selected from a non-fluorinated, partially-fluorinated, or perfluorinated group.
4. A composition according to claim 1 wherein RA has the general formula selected
- 25 from RCOOM, ROSO₃M, RSO₃M, and ROM, wherein M is hydrogen, or an alkali or alkaline earth metal.
5. A composition according to claim 1 wherein RA is selected from the formula R_x-Ph_y-((CH₂)_n-D)_m wherein each R_x is the same or different C₁-C₁₀ alkenyl or alkyl, x

WO 02/060969

PCT/US02/03099

- is 0 to 5, y is 0 or 1, n is 0 to 10, m is 1 to 5, and D is selected from COO, OSO₃, SO₃, and O (when y is 1), provided that the sum of x and m is 6 or less and provided that x and y are not both zero; RCOO wherein R is alkenyl, an alkyl of 1 to 10 carbon atoms, or an aryl of 6 to 20 carbon atoms; ⁽⁻⁾OOC-(CX₂)_n-COO⁽⁻⁾ wherein n is 0 to 10, X = H, F, or Cl; and
- 5 Ph-((CH₂)_p-COO⁽⁻⁾)_q wherein p and q are independently 1 to 4; CF₃CF(CF₃)CH₂O or C_nF_{2n+1}CH₂O wherein n is 0 to 100; and blends of two or more such compounds.
6. A composition according to claim 1 wherein RA is selected from the general formula ⁽⁻⁾O_z-Ph-G_y-Ph-O_z⁽⁻⁾ wherein G is a bond or a difunctional aliphatic, cycloaliphatic, or C₁-C₁₃ aromatic radical, or a thio, oxy, carbonyl, sulfinyl, or sulfonyl
- 10 radical, G and/or Ph are optionally substituted with at least one Cl or F atom, y is 0 or 1, each z is, independently, 1 or 2, and any aromatic ring of the polyoxy compound is optionally substituted with at least one atom of Cl, F, or Br atom, or carboxyl, or an acyl radical, or an alkyl radical; and blends of two or more such compounds.
7. A composition according to claim 1 wherein RA is selected from the general
- 15 formula ⁽⁻⁾O-Ph-C(CX₃)₂-Ph-O⁽⁻⁾, wherein X is H, Cl, or F; and blends of two or more such compounds.
8. A composition according to claim 1 wherein QR_k is selected from tetramethylphosphoniums, tributylallylphosphoniums, tributylbenzylphosphoniums, dibutyldiphenylphosphoniums, tetrabutylphosphonium, tributyl(2-methoxy)
- 20 propylphosphoniums, triphenylbenzylphosphoniums, and tetraphenylphosphoniums.
9. A composition according to claim 1 wherein QR_k is selected from phenyltrimethylammoniums, tetrapentylammoniums, tetrapropylammoniums, tetrahexylammoniums, tetraheptylammoniums, tetramethylammoniums, tetrabutylammoniums, tributylbenzyl ammoniums, tributylallylammoniums,
- 25 tetrabenzylammoniums, tetraphenylammoniums, diphenyl diethylamino ammoniums, triphenylbenzylammoniums, 8-benzyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eniums, benzyltris(dimethylamino) phosphoniums, and bis(benzylidiphenyl phosphine)iminiums.
10. A composition of claim 1 wherein the catalyst composition is prepared in situ.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

11. A composition according to claim 1 wherein the catalyst composition is prepared from components dissolved in a solvent.
12. A composition according to claim 1 wherein the fluoropolymer comprises interpolymerized units derived from (i) tetrafluoroethylene, and optionally (ii) one or more perfluorovinyl ethers of the formula: $CF_2=CFO(R^2_fO)_a(R^3_fO)_bR^4_f$ 5
wherein R^2_f and R^3_f are the same or are different linear or branched perfluoroalkylene groups of 1-6 carbon atoms; a and b are, independently, 0 or an integer from 1 to 10; and R^4_f is a perfluoroalkyl group of 1-6 carbon atoms.
13. A composition according to claim 12 wherein the fluoropolymer further comprises interpolymerized units derived from monomers selected from the group consisting of perfluoroolefins, partially-fluorinated olefins, non-fluorinated olefins, vinylidene fluoride, and combinations thereof.
14. A composition according to claim 1 wherein said cure site monomer is selected from a fluorinated olefin and a nitrile-containing monomer.
15. A composition according to claim 1 wherein said cure site monomer is a nitrile-containing monomer having the formula $CF_2=CFO(CF_2)_L CN$; $CF_2=CFO(CF_2)_u OCF(CF_3)CN$; $CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)O]_q(CF_2O)_y CF(CF_3)CN$; or $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_r O(CF_2)_t CN$; 15
wherein $L = 2-12$; $q = 0-4$; $r = 1-2$; $y = 0-6$; $t = 1-4$, and $u = 2-6$; and perfluoro(8-cyano-5-methyl-3,6-dioxo-1-octene). 20
16. A composition according to claim 1 further comprising a filler selected from fluoropolymer filler, carbon black, and combinations thereof.
17. The composition of claim 1 wherein the fluoropolymer is selected from a fluoroelastomer and a fluoroplastic.
- 25 18. The composition of claim 1 wherein the composition has an induction time below about 15 minutes at a temperature of about 175°C.
19. The composition of claim 1 wherein the composition has a scorch resistance greater than the scorch resistance of a comparative composition tested at the same

WO 02/060969

PCT/US02/03099

temperature, which comparative composition has the same fluoropolymer composition of claim 1 but with a urotropin curative.

20. The composition of claim 1 further comprising an additional curative material.

21. The composition of claim 20 wherein the additional curative material is selected from ammonia-generating compounds, substituted triazine derivatives, unsubstituted triazine derivatives, peroxides, bis-aminophenols, bis-amidoximes, and organotin compounds.

22. A shaped article comprising the fluoropolymer composition of claim 1.

23. The composition of claim 1 further comprising a fluoropolymer containing interpolymerized units derived from monomers selected from the group consisting of perfluoroolefins, partially-fluorinated olefins, non-fluorinated olefins, vinylidene fluoride, perfluorovinyl ethers, and combinations thereof.

24. The composition according to claim 23 comprising a curative that increases MDR torque in the fluoropolymer composition at 177°C by at least about 0.01 N m.

25. The composition of claim 23 further comprising a curative material selected from ammonium salts, ammonia-generating compounds, substituted triazine derivatives, unsubstituted triazine derivatives, peroxides, bis-aminophenols, bis-amidoximes, and organotin compounds; and optionally a coagent.

26. The composition of claim 25 wherein the coagent is selected from triallyl cyanurate; triallyl isocyanurate; tri(methylallyl) isocyanurate; tris(diallylamine)-s-triazine; triallyl phosphite; N,N-diallyl acrylamide; hexaallyl phosphoramidate; N,N,N',N'-tetraalkyl tetraphthalamide; N,N,N',N'- tetraallyl malonamide; trivinyl isocyanurate; 2,4,6-trivinyl methyltrisiloxane; and tri(5-norbornene-2-methylene)cyanurate.

27. The composition of claim 25 wherein the additional fluoropolymer includes interpolymerized units containing a halogen that is capable of participation in a peroxide cure reaction and wherein the additional curative is a peroxide, and optionally further comprising a triallyl cyanurate coagent.

28. A shaped article comprising the fluoropolymer composition of claim 23.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

29. The composition of claim 1 wherein RA is selected from the formula $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^{(-)}$ wherein n is 1, 2, or 6, and wherein QR'_k is selected from tetrabutylphosphonium, and tributyl(2-methoxy)propylphosphonium.
30. The composition of claim 1 wherein RA is selected from the formula $^{(-)}\text{OOC}(\text{CF}_2)_n\text{COO}^{(-)}$ wherein n is 2 or 4 and wherein QR'_k is selected from tetrabutylphosphonium, and tributyl(2-methoxy)propylphosphonium.
31. The composition of claim 1 wherein RA is selected from acetate and benzoate and wherein QR'_k is selected from tetrabutylphosphonium, and tributyl(2-methoxy)propylphosphonium.
32. A method of making a fluoropolymer composition comprising the steps of:
- forming a mixture comprising a fluoropolymer having interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer, a catalyst composition comprising a compound having the formula: $\{\text{RA}\}^{(+)}\{\text{QR}'_k\}^{(-)}$ or the precursors thereof added separately or as a mixture, wherein R is a C_1 - C_{20} alkyl or alkenyl, C_3 - C_{20} cycloalkyl or cycloalkenyl, or C_6 - C_{20} aryl or alkylaryl, A is an acid anion or an acid derivative anion group, which may be heterocyclic, Q is P, S, N, As, or Sb, and each R' is, independently, hydrogen or a substituted or unsubstituted C_1 - C_{20} alkyl, aryl, aralkyl, or alkenyl group, provided that when Q is nitrogen and the only fluoropolymer in the composition consists essentially of a terpolymer of TFE, a perfluorovinylether, and a perfluorovinylether cure site monomer comprising a nitrile group not every R' is H, and k is the valence of Q, and optionally in the presence of an alcohol of the general formula $\text{R}^2\text{-OH}$, wherein R^2 is a C_6 - C_{20} alkyl group;
 - shaping the mixture;
 - curing the shaped mixture; and optionally
 - heat aging the cured mixture.
33. A method according to claim 32 wherein the catalyst is added in a form selected from a compound and a mixture of catalyst precursors.
34. A method according to claim 32 wherein individual components of the catalyst are separately added to the fluoropolymer composition.

WO 02/060969

PCT/US02/03099

35. A method according to claim 32 wherein the step of curing further comprises press-curing and optionally post-curing.
36. A cured article prepared according to the method of claim 32.
37. A method for increasing the induction period in a curable fluoropolymer composition comprising the steps of:
- 5 a) providing a fluoropolymer comprising interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer; and
- b) incorporating, into the fluoropolymer, a catalyst composition that includes a compound having the general formula: $\{RA\}^{(c)}\{QR'_k\}^{(k)}$ or the precursors thereof added
- 10 separately or as a mixture, wherein R is a C₁-C₂₀ alkyl or alkenyl, a C₃-C₂₀ cycloalkyl or cycloalkenyl or a C₆-C₂₀ aryl or alkylaryl; A is an acid anion or an acid derivative anion; Q is P, S, N, As, or Sb; each R' is, independently, hydrogen or a substituted or unsubstituted C₁-C₂₀ alkyl, aryl, aralkyl, or alkenyl group, provided that when Q is N and the only fluoropolymer in the composition consists essentially of a terpolymer of TFE, a
- 15 perfluorovinylether, and a perfluorovinylether cure site monomer comprising a nitrile group not every R' is H; and k is the valence of Q.
38. The method of claim 37 further comprising the step of incorporating an alcohol of the general formula R²-OH, wherein R² is a C₁-C₂₀ alkyl group, and wherein R² can be
- 20 fluorinated.
39. The method of claim 37 further comprising the step of:
- c) shaping the composition.
40. The method of claim 37 further comprising the step of:
- d) curing the shaped composition; and optionally
- 25 e) heat aging the cured composition.
41. The method of claim 40 wherein the step of curing includes press-curing, and optionally post-curing.
42. A shaped article prepared according to the method of claim 37.

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization International Bureau



(43) International Publication Date 8 August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number WO 2002/060969 A1

- (51) International Patent Classification: C08F 214/26, C08K 3/18
- (21) International Application Number: PCT/US2002/003099
- (22) International Filing Date: 31 January 2002 (31.01.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
 - 60/265,498 31 January 2001 (31.01.2001) US
 - 60/283,464 12 April 2001 (12.04.2001) US
 - 60/283,535 12 April 2001 (12.04.2001) US
 - 10/060,690 30 January 2002 (30.01.2002) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US], 3M Center, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: KOLB, Robert, E., P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); GROOTAERT, Werner, M., A., P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US); HINTZER, Klaus, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: HARTS, Dean, M. et al., Office of Intellectual Property Counsel, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published: with international search report
- (48) Date of publication of this corrected version: 13 May 2004
- (15) Information about Correction: see PCT Gazette No. 20/2004 of 13 May 2004, Section II



WO 2002/060969 A1

(54) Title: FLUOROPOLYMER COMPOSITIONS

(57) Abstract: Compositions comprising a fluoropolymer having interpolymerized units derived from a nitrogen-containing cure site monomer and a catalyst composition are provided. The catalyst composition includes a compound having the general formula: [RA]₂(-)^y{QR^k]₂(+)^z or the precursors thereof, wherein R is a nonfluorinated, partially fluorinated, or perfluorinated alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, aryl or aralkyl, A is an acid- or acid-derivative anion, Q is phosphorous, sulfur, nitrogen, arsenic, or antimony, and each R^k is hydrogen or an alkyl, aryl, aralkyl, or alkenyl group, k is the valence of Q, and optionally (c) an alcohol of the formula R²-OH, wherein R² is an alkyl group which can be fluorinated. Also provided are a method of making a fluoropolymer, a method of increasing induction time, and fluoropolymer articles containing curable or cured fluoropolymer compositions.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Inter. # Application No PCT/US 02/03099
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F214/26 C08K5/18		
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 7 C08F C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 694 045 A (MOORE ALBERT L) 15 September 1987 (1987-09-15) column 2, line 20 -column 2, line 44; example 8 --- -/--	1-4, 10-12, 14, 15, 17, 22, 23, 25, 26, 28, 32, 36, 37, 40-42
<input checked="" type="checkbox"/> X	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> X Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *B* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone **Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *R* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 June 2002		Date of mailing of the international search report 24/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, TX: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Thomas, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	Application No
PCT/US	02/03099

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 01 02448 A (DYNEON LLC) 11 January 2001 (2001-01-11)</p> <p>page 2, line 15 -page 3, line 5 page 5, line 25 -page 6, line 16 page 7, line 4 -page 10, line 7; claims; examples</p>	<p>1-4, 8, 11, 12, 14, 15, 17, 22, 32, 33, 36, 37, 42</p>
A	<p>US 3 546 186 A (GLADDING EDWARD KARCHER ET AL) 8 December 1970 (1970-12-08) *the whole document*</p>	1-42
A	<p>US 5 728 773 A (KOLB ROBERT E ET AL) 17 March 1998 (1998-03-17) claims; examples; tables</p>	1-42
A	<p>US 4 281 092 A (BREAZEALE ALMUT F) 28 July 1981 (1981-07-28) column 1, line 1 -column 3, line 10; examples</p>	1-42

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern Application No
PCT/US 02/03099

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4694045	A	15-09-1987	CA 1271891 A1	17-07-1990
			DE 3677076 D1	28-02-1991
			DE 3689832 D1	09-06-1994
			DE 3689832 T2	17-11-1994
			EP 0208314 A2	14-01-1987
			EP 0365053 A1	25-04-1990
			JP 2587578 B2	05-03-1997
			JP 7003101 A	06-01-1995
			JP 7094503 B	11-10-1995
JP 62015212 A	23-01-1987			
WO 0102448	A	11-01-2001	AU 5906800 A	22-01-2001
			EP 1194462 A1	10-04-2002
			WO 0102448 A1	11-01-2001
US 3546186	A	08-12-1970	DE 1618761 A1	28-01-1971
			DE 1745300 A1	02-09-1971
			FR 1527816 A	07-06-1968
			GB 1145445 A	12-03-1969
			US 3641104 A	08-02-1972
US 5728773	A	17-03-1998	AU 6134698 A	09-09-1998
			DE 69805283 D1	13-06-2002
			EP 0961810 A1	08-12-1999
			JP 2001512515 T	21-08-2001
			WO 9837135 A1	27-08-1998
			US 5929169 A	27-07-1999
US 4281092	A	28-07-1981	AU 529869 B2	23-06-1983
			AU 5334179 A	05-06-1980
			CA 1141896 A1	22-02-1983
			DE 2965005 D1	14-04-1983
			DK 507779 A	31-05-1980
			EP 0011853 A2	11-06-1980
			BR 7907746 A	08-07-1980
			JP 1464612 C	10-11-1988
			JP 55098212 A	26-07-1980
			JP 63005409 B	03-02-1988

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10/060,690

(32)優先日 平成14年1月30日(2002.1.30)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 コルブ,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,ピー.オー.ボックス
33427

(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,ピー.オー.ボックス
33427

(72)発明者 ヒンツァー,クラウス

アメリカ合衆国 ミネソタ州 55133-3427,セントポール,ピー.オー.ボックス
33427

Fターム(参考) 4J002 BD121 BD141 BD151 BD161 EC027 EC067 EN136 EV296 EW016 EW176

EY006 EY026 FD010 FD156 FD207 GJ02