

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4777652号
(P4777652)

(45) 発行日 平成23年9月21日(2011.9.21)

(24) 登録日 平成23年7月8日(2011.7.8)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 27/12 (2006.01) CO8L 27/12
CO8K 5/29 (2006.01) CO8K 5/29

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-543324 (P2004-543324)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成15年9月23日 (2003.9.23)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2006-502283 (P2006-502283A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成18年1月19日 (2006.1.19)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/029570		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02004/033546		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成16年4月22日 (2004.4.22)		ム センター
審査請求日	平成18年9月5日 (2006.9.5)	(74) 代理人	100092783
(31) 優先権主張番号	10/269, 615		弁理士 小林 浩
(32) 優先日	平成14年10月11日 (2002.10.11)	(74) 代理人	100095360
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100093676
			弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100114409
			弁理士 古橋 伸茂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロポリマー組成物

(57) 【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単位を含むフルオロポリマー；
および

(b) ビス - アミジン、トリス - アミジン、テトラ - アミジン、もしくはこれらの塩であるアミジン含有硬化剤；

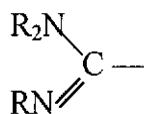
を含み、前記フルオロポリマーがペルフルオロ化されていてもよい、組成物。

【請求項 2】

前記硬化剤が、一般式 X - Y (- Z)_n

(式中、X が次式の部分であり；

【化 1】



(I)

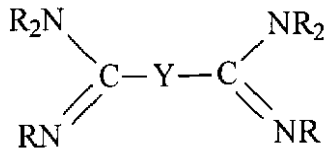
各 R はそれぞれ独立して、H、置換されていてもよいアルキル、アルケニル、アリール、アルカリルまたはアルケニルアリール基であり、Y は単結合または結合基であり、Z は H または式 I で表される部分であって、それは X と同一であっても異なってもよく、そして n は 1 ~ 3 の整数であり、少なくとも 1 つの Z が式 (I) で表される部分である)

を有する化合物もしくはそれらの塩、または、個別もしくは混合物として得られる前記塩の前駆体を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記硬化剤が次式：

【化 2】

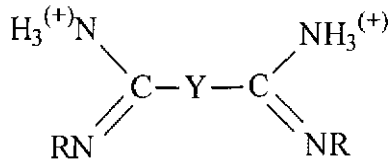


10

(式中、Y が、結合基および $\text{C X}_2\text{O C X}_2$ から選択されるが、それぞれの X が独立して、H、F、または Cl であり、それぞれの R が独立して、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルもしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルケニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アルカリルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アルケンアリールから選択され、そして R が置換されていてもよく、またはそれぞれの R が H である)；

または、次式：

【化 3】



20

(式中、Y が、結合基、 $(\text{C F}_2\text{O C F}_2)_m$ (m は 1 ~ 10 の整数) および $\text{C X}_2\text{O C X}_2$ から選択されるが、それぞれの X が独立して、H、F、または Cl であり、それぞれの R が独立して、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキルもしくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルケニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アルカリルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アルケンアリールから選択され、そして R が置換されていてもよく、またはそれぞれの R が H である)；

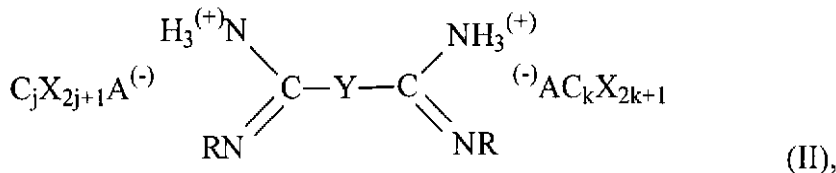
の化合物を含む、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 4】

前記硬化剤が次式：

【化 4】



(式中、j と k は 1 ~ 12 の範囲であり、Y は結合基であるか、Y は $\text{C X}_2\text{O C X}_2$ 、 $(\text{C X}_2\text{O C X}_2)_p$ または $(\text{C X}_2\text{C X}_2)_p$ であってもよく、ここで p は 1 ~ 5 であり、それぞれの X は独立して H、F または Cl であり、それぞれの R は独立して、H、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ アルキル、アルケニル、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アリール、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アルカリルまたは $\text{C}_6 \sim \text{C}_{15}$ アルケンアリールから選択され、そして R は置換されていてもよく、そして A はアニオンである)；

40

または、次式：

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項のフルオロポリマー組成物を含む造形品。

【請求項 11】

少なくとも 35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、および95%から選択される可視光線透過率を有する、請求項 10 に記載の物品。

【請求項 12】

250 以上で70時間経過後の圧縮永久歪みの値が、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、および20%未満から選択される、請求項 10 または 11 に記載の物品。

10

【請求項 13】

ペルフルオロオレフィン、部分フルオロ化オレフィン、フルオロ化されていないオレフィン、フッ化ビニリデン、ペルフルオロビニルエーテル、およびそれらの組合せからなる群より選択されるモノマーから誘導される共重合単位を有するフルオロポリマーをさらに含み；そして、さらに、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、ペルオキシド、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硬化剤原料；および、架橋助剤を含んでいてもよく、前記架橋助剤が、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 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 14】

フルオロポリマー組成物の製造方法であって：

(a) 請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物を含む混合物を形成させる工程；

(b) 前記混合物を造形する工程；

(c) 前記造形混合物を硬化させる工程；および、任意に

(d) 前記硬化させた混合物を加熱エージングさせる工程、

を含む製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミジン含有硬化剤化合物を含むフルオロポリマー組成物、そのような組成物の硬化、およびそのような組成物を含む物品に関する。

【背景技術】

【0002】

フルオロポリマーとしては、たとえば、架橋させたフルオロエラストマー、硬化可能なフルオロエラストマーゴム、半晶質のフルオロプラスチックなどが挙げられる。フルオロエラストマーは一般に、高温や過酷な化学的環境に耐えることができる。したがって、それらは、高温および/または腐食性化学薬品に暴露されるシステムにおける、シール材、ガスケット、および成形部品として特に有用である。そのような部品は、とりわけ、自動車、化学装置、半導体、航空宇宙産業、石油産業などで用いられる。

40

【0003】

【特許文献 1】米国特許第 5, 767, 204 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5, 700, 879 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5, 621, 145 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 5, 565, 512 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4, 281, 092 号明細書

50

- 【特許文献 6】米国特許第 5, 554, 680 号明細書
- 【特許文献 7】国際公開第 99 / 48939 号パンフレット
- 【特許文献 8】米国特許第 5, 585, 449 号明細書
- 【特許文献 9】欧州特許出願公開 0661304A1 号明細書
- 【特許文献 10】欧州特許出願公開 0784064A1 号明細書
- 【特許文献 11】欧州特許出願公開 0769521A1 号明細書
- 【特許文献 12】米国特許第 5, 268, 405 号明細書
- 【特許文献 13】国際公開第 01 / 46116 号パンフレット
- 【特許文献 14】米国特許第 5, 488, 142 号明細書

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

フルオロエラストマーに硬化部位 (cure-site) 成分を含有させて、触媒の存在下で硬化を促進させることがよく行われる。有用な硬化部位成分の 1 つのタイプとして、ニトリル基含有モノマーがあり、そのための硬化成分としては有機スズ触媒が使用されてきた。そのような硬化剤は、硬化させた製品中に抽出可能な、望ましくない金属残留物を残す可能性があり、環境的な面から望ましいものではない。硬化システム成分としてアンモニアを発生する化合物も使用されてきた。そのような硬化システムでは、加工時のレオロジーの調節が思うに任せないという欠点を有している。さらに、ほとんどの公知フルオロエラストマーが、硬化させたときに着色したり、不透明になったりする。無色および

20

／または透明であるペルフルオロエラストマーも公知であるが、そのような組成物の圧縮永久歪みは、比較的低温 (200 まで) で測定してもかなり大きい。

【課題を解決するための手段】

【0005】

1 つの態様において、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単位を有するフルオロポリマーとアミジン含有硬化剤とを含む組成物に関する。

【0006】

また別な態様においては、本発明は、フルオロポリマー組成物の製造に関し、それに含まれるのは、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位を有するフルオロポリマーとアミジン含有硬化剤とを含む組成物の混合物を形成させること、その混合物を造形

30

すること、その造形した混合物を硬化させること、および場合によってはその硬化混合物を加熱エージングさせることである。

【0007】

本発明はさらに、硬化可能な組成物または硬化させた組成物を含む物品も提供し、そのようなものとしてはたとえば、シート、フィルム、ホース、ガasket、リングなどが挙げられる。本発明は特に、可視光線に対して半透明、さらには透明でありながら、高温において良好な物理的性質と低い圧縮永久歪みを有する物品にとって、望ましいものである。そのような透明なペルフルオロエラストマーが、長年求められてきたが、ここに至って得ることが可能となった。

【0008】

40

本発明の組成物では、窒素含有硬化部位モノマー (たとえば、ニトリル基含有硬化部位モノマー) を使用することの利点、例えば有機スズ化合物またはアンモニア発生化合物を触媒系として使用する場合に当該硬化部位モノマーによって達成される高温時の性能特性などの利点を依然として保持している。同時に、本発明の組成物は、有機スズ化合物を使用して製造した物質に比較して、たとえばより優れた圧縮永久歪み値など、改良された特性を有している。

【0009】

本発明の組成物は、高温への暴露および／または過酷な化学薬品への暴露が予想される場所で使用するのに、有用である。

【0010】

50

本発明の実施態様について、その詳細を以下に示す。本発明についての、その他の特徴、目的、利点などは、以下の記述および添付の特許請求項から明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の組成物には、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位を含むフルオロポリマーと、アミジン含有硬化剤とを含む。次に、この硬化剤について説明する。

【0012】

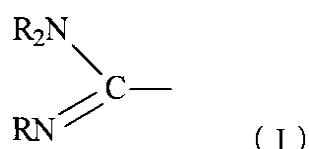
このアミジン含有硬化剤は、ビス - アミジン、トリス - アミジン、もしくはテトラ - アミジン、またはそれらのいずれかの塩であってよい。さらに、2種以上のアミジンおよび/またはアミジン塩を組み合わせて使用することもできる。

10

【0013】

1つの実施態様においては、このアミジン含有硬化剤には、一般式 $X - Y (-Z)_n$ を有する化合物が含まれる。この式において、Xは式Iで表される部分であり：

【化8】



式中、Rはそれぞれ独立して、H、場合によっては置換されたアルキル、アルケニル、アリール、アルカリルまたはアルケニルアリール基であり、Yは単結合または結合基であり、ZはHまたは式Iで表される部分であって、それはXと同一であっても異なってもよく、そしてnは1~3の整数である。さらに、このアミジン含有硬化剤としては、 XYZ_n 原料の塩が含まれていてもよく、あるいは、 XYZ_n 原料の塩の前駆体を、別個に加えても、混合物として加えてもよい。

20

【0014】

「アルキル」という用語は、1~約15個の炭素原子、実施態様によっては1~約10個の炭素原子を含む、直鎖状または分枝状の脂肪族炭化水素基を意味する。「分枝状」という用語は、直鎖状のアルキル鎖に、1個または複数のアルキル基、たとえばメチル、エチルまたはプロピルなどが付いているものを意味する。「低級アルキル」という用語は、鎖中に1~約6個の炭素原子を有するものを意味し、それらは直鎖状であっても分枝状であってもよい。アルキル基が、1個または複数のハロゲン原子、シクロアルキル、またはシクロアルケニル基によって置換されていてもよい。

30

【0015】

「アルケニル」という用語は、炭素 - 炭素二重結合を有する脂肪族炭化水素基を意味して、それらは鎖中に2~約15個の炭素原子を有する直鎖状または分枝状のものであってよい。好適なアルケニル基は、鎖中に2~約10個の炭素原子を含むものであり、より好適なのは、鎖中に2~約6個の炭素原子を含むものである。「低級アルケニル」という用語は、鎖中に2~約4個の炭素原子を有するものを意味し、それらは直鎖状であっても分枝状であってもよい。アルケニル基が、1個または複数のハロゲン原子、シクロアルキル、またはシクロアルケニル基によって置換されていてもよい。

40

【0016】

「シクロアルキル」という用語は、約3~約12個の炭素原子を含む、非芳香族の単環式または多環式の環状システムを意味する。シクロアルキル環の例としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルなどが挙げられる。このシクロアルキル基は、1個または複数のハロゲン原子、メチレン、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アラルキル、ヘテロアラルキル、アリールまたはヘテロアリールなどで置換されていてもよい。「ヘテロ」という用語は、1個または複数の炭素原子と置換した酸素、窒素、または硫黄のことを意味する。

【0017】

「シクロアルケニル」という用語は、炭素 - 炭素二重結合を有し、約3~約10個の炭

50

素原子を含む、非芳香族の単環式または多環式の環状システムを意味する。このシクロアルケニル基は、1個または複数のハロゲン原子、または、メチレン、アルキル、シクロアルキル、ヘテロシクリル、アラキル、ヘテロアラキル、アリール、またはヘテロアリール基などで置換されていてもよい。

【0018】

「アリール」という用語は、約6～約12個の炭素原子を含む、芳香族炭素環式ラジカルを意味する。アリール基の例を挙げれば、場合によっては同一であっても異なってもよいが1個または複数のアリール基置換基によって置換された、フェニルまたはナフチルがあるが、ここで「アリール基置換基」としては、水素、アルキル、シクロアルキル、場合によっては置換されたアリール、場合によっては置換されたヘテロアリール、アラキル、アラケニル、アラキニル、ヘテロアラキル、ヘテロアラケニル、ヘテロアラキニル、ヒドロキシ、ヒドロキシアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、アラコキシ、カルボキシ、アシル、アロイル、ハロ、ニトロ、シアノ、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリーロキシカルボニル、アラコキシカルボニル、アシルアミノ、アロイルアミノ、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、その他公知の基などが挙げられる。

10

【0019】

「アルカリル」という用語は、アリール-アルキル基を意味するが、ここでアリールおよびアルキルは、先に記述したものである。「アルケニルアリール」という用語は、アリール-アルケニル基を意味するが、ここでアリールおよびアルケニルは、先に記述したものである。

20

【0020】

上に挙げた化学基の説明は当分野では公知のものであって、これらの記述は、一般に認められている意味を変更しようとするものではない。

【0021】

一般式 $X - Y(-Z)_n$ において、Yは単結合であっても結合基R'であってもよいが、それがヘテロ原子たとえば酸素、硫黄、リンまたは窒素などであっても、あるいはそれらを含んでいるものであってもよい。この結合基R'は、1～約15個の炭素原子を有する、アルキル、アルケニル、アリール、またはアルカリル基であってもよく、それらが直鎖状であっても分枝状であってもよく、さらに、それらがフルオロ化されていなくても、フルオロ化されていても、ペルフルオロ化されていてもよい。nが1である場合には、Yは単結合またはO、S、または2価のR'基である。nが2である場合には、その結合基はNまたは3価のR'基である。nが3である場合には、その結合基はN⁽⁺⁾または4価のR'基である。R'は、置換または非置換のメチル、メチレン、またはメチン基であってもよい。したがって、本発明の硬化剤は、ビス-アミジン、トリス-アミジン、またはテトラ-アミジンであってよい。

30

【0022】

一般式 $X - Y(-Z)_n$ において、Zは水素または式Iで表される部分であり、それはXと同じであっても、異なってもよい。

【0023】

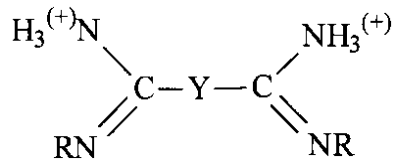
1つの実施態様において、アミジン含有硬化剤は、アミジンのカルボン酸塩から選択されるが、そのアミジンおよび/または塩は、場合によっては、フルオロ化またはペルフルオロ化されていてもよい。

40

【0024】

また別な実施態様においては、硬化剤は式(I I)の化合物：

【化12】

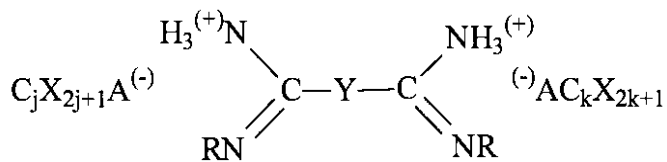


(式中、Yは先に述べた結合基である)の化合物が挙げられ、これらの化合物は、たとえば、以下で説明する、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 RCOO^- などを含むアニオンと組み合わせて使用される。

【0030】

その他のアミジン含有硬化剤の例としては、次式：

【化13】

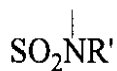


(式中、jとkは1～約12の範囲であり、nは1～5であり、Yは上に説明したものであり、それぞれのXは独立してH、F、またはClであり、それぞれのRは独立して、H、C1～C8アルキル、アルケニル、C6～C15アリール、アルカリル、またはアルケンアリールから選択され、そして、Rは場合によっては置換されていてもよく、そしてAはアニオンである)の化合物が挙げられる。

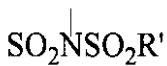
【0031】

好適なアニオンとしては、目的とする結果に悪影響を及ぼさない限り、どのような公知の任意のアニオンを用いてもよい。たとえばアニオンが、有機酸または無機酸からの、酸アニオンまたは酸誘導アニオンであってもよい。アニオンの具体例を挙げれば、たとえば COO^- 、 SO_3^- 、 SO_2^- 、 SO_2NH^- 、 PO_3^- 、 $\text{CH}_2\text{OPO}_3^-$ 、 $(\text{CH}_2\text{O})_2\text{PO}_2^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ 、 OSO_3^- 、

【化14】



【化15】



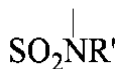
および

【化16】



好ましくは、 COO^- 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ 、 SO_3^- 、 OSO_3^- 、または

【化17】



であって、いくつかの実施態様においては、最も好ましくは COO^- 、 SO_3^- および OSO_3^- である。

【0032】

その他のアミジン含有硬化剤の例としては次式：

10

20

30

40

【0037】

本発明のフルオロエラストマー組成物は、フルオロ化モノマー、たとえば式 $CF_2 = CF - R_f$ (式中、 R_f はフッ素または $C_1 \sim C_8$ ペルフルオロアルキル) と共に、水素原子の半分未満がフッ素で置換された、より好ましくは水素原子の $1/4$ 未満がフッ素で置換された、および他の実施態様においてはフルオロ化されていない、水素含有 $C_2 \sim C_9$ オレフィンの共重合単位から誘導される。いくつかの実施態様においては、フルオロ化されていないオレフィンに含まれない。

【0038】

本発明において有用な水素含有オレフィンとしては、式 $CX_2 = CX - R$ で表されるものがあるが、式中、 X はそれぞれ独立して水素またはフッ素または塩素であり、 R は水素、フッ素、または $C_1 \sim C_{12}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキルである。好適なオレフィンとしては、部分フルオロ化モノマー (たとえば、フッ化ビニリデン) または水素含有モノマー、たとえば、 α -オレフィン (たとえば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンなど) などのようなオレフィンがある。上述の原料を組み合わせたものも有用である。

【0039】

ペルフルオロ化ビニルエーテルもまた、本発明におけるコモノマーとするのに適している。そのようなペルフルオロビニルエーテルの例を挙げれば、たとえば $CF_2 = CFCF_3$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_2CF_2OCF_3$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 、および $CF_2 = CFCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ などがある。

【0040】

有用なフルオロポリマーの1つの例は、テトラフルオロエチレンの主モノマー単位と、少なくとも1種のペルフルオロアルキルビニルエーテルからなるものである。そのようなコポリマーにおいては、共重合させたペルフルオロ化エーテル単位は、ポリマー中に存在する全モノマー単位の約1～約60モル% (より好ましくは10～40モル%) を占める。

【0041】

1種または複数のその他のフルオロポリマーを、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位を有するフルオロポリマーに組み込むこともできる。さらに、1種または複数のその他のフルオロポリマー (それには1種または複数のコポリマーが含まれていてもよい) を、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位を有するフルオロポリマー (コポリマーを含んでもよい) とブレンドすることもできる。ブレンドおよび/またはコポリマーの中で有用なそのような他のフルオロポリマーとしては、先に述べたすべての配列や、上述の共重合単位を含むホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。たと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-ペルフルオロビニルエーテル) が有用である。その他のフルオロポリマーには、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位が無くてもよいし、および/または、選択された硬化剤システムに合わせた反応性部位を含んでもよい。たとえば2種の異なるフルオロポリマーで、それぞれが窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位、たとえばニトリル基を含むモノマーを含むものを、ブレンドして本発明のためのフルオロポリマーを得てもよい。

【0042】

下記のように、他の硬化剤と合わせて、他のフルオロポリマーを使用して特定の性質を与えることもできる。たとえば、ペルオキシド硬化に適したフルオロポリマーとペルオキシド硬化剤を加えて、化学的な安定性を改良することもできる。そのようなブレンドをすることで、得られるブレンド物の熱安定性と化学的安定性のバランスがとれると共に、経済的な効果も得ることが可能である。さらにそれらの、その他の硬化剤を用いて、窒素含有硬化部位モノマーを有するフルオロポリマーのブレンド物を硬化させることができ、窒

10

20

30

40

50

素含有硬化部位モノマーを含まないフルオロポリマーを加える必要がない。

【0043】

窒素含有硬化部位モノマーを有するフルオロポリマーが、全フルオロポリマーの中のかなりの部分を占めることによって、本発明の組成物を含まない比較対照のフルオロポリマーよりも、高い熱安定性を与えるのが好ましい。その量は一般に、本発明における全フルオロポリマーの少なくとも25重量パーセント(重量%)、より好ましくは少なくとも50重量%とする。いくつかの実施態様においては、このフルオロポリマー成分が、窒素含有共重合単位を有するフルオロポリマーの全体を占める。

【0044】

この有用なフルオロポリマーは、公知の方法を用いて調製することができる。たとえば重合プロセスとしては、水性エマルジョン重合または有機溶媒中での溶液重合として、モノマーをフリーラジカル重合させて実施することができる。フルオロポリマーのブレンド物を得たい場合には、好ましい取り込み方法は、フルオロポリマーラテックスを選択した比率でブレンドし、それを凝集させ、次いで乾燥させる。

【0045】

本発明のフルオロエラストマーの場合には、末端基の種類と量は、決定的なものではない。たとえば、ポリマーに、APS/亜硫酸塩システムによって生成する $\text{SO}_3^{(-)}$ 末端基が含まれていてもよく、あるいは、ポリマーに、APS重合開始剤システムにより生成する $\text{COO}^{(-)}$ 末端基が含まれていてもよく、あるいは、フルオロエラストマーに、「中性の」末端基、たとえば、フルオロスルフィネート重合開始剤システムまたは有機過酸化物を使用することにより発生するもの、が含まれていてもよい。任意の連鎖移動剤を使用することで、末端基の数を顕著に減らすことができる。所望により、たとえば加工性の改良のためのように、強い極性末端基たとえば $\text{SO}_3^{(-)}$ の存在を最小限に抑えたり、 $\text{COO}^{(-)}$ またはその他の不安定な末端基の場合には、公知の後処理(たとえば、脱カルボキシル化、後フルオロ化など)をすることによってその量を減らしたりすることができる。

【0046】

硬化部位成分によってフルオロポリマーに硬化性が与えられる。硬化部位成分は部分的にフルオロ化されているか、あるいは完全にフルオロ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種の硬化部位成分には窒素含有基を含む。本発明の硬化部位モノマーに有用な窒素含有基としては、ニトリル、イミデート、アミジン、アミド、イミド、およびアミン-オキシド基などが挙げられる。有用な窒素含有硬化部位モノマーの例を挙げれば、ニトリル含有フルオロ化オレフィンおよびニトリル含有フルオロ化ビニルエーテル、たとえば、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_L\text{CN}$; $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_q(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CN}$; $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_r\text{O}(\text{CF}_2)_t\text{CN}$; および $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_u\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ などがあり、式中、 $L=2\sim 12$; $q=0\sim 4$; $r=1\sim 2$; $y=0\sim 6$; $t=1\sim 4$; そして $u=2\sim 6$ である。そのようなモノマーの代表例としては、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、ペルフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)、および $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ が挙げられる。

【0047】

本発明において有用な、その他の好適な硬化部位成分としては、ペルオキシド硬化反応に参与することができるハロゲンを含む、フルオロポリマーまたはフルオロ化モノマー原料がある。そのようなハロゲンは、フルオロポリマー鎖の中および/または末端の位置に存在させることができる。このハロゲンは典型的には、臭素またはヨウ素である。フルオロポリマー鎖の中の位置にハロゲンを導入するには、共重合させるのが好ましい。この方法を使用する場合には、上述のものから選択したフルオロポリマー成分を、適切なフルオロ化硬化部位モノマーと組み合わせる。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、またプロモ-またはヨード-フルオロビニル

10

20

30

40

50

エーテルとしては、 $\text{BrCF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、などが挙げられる。さらに、フルオロ化されていないプロモ - またはヨード - オレフィン、たとえば、ビニルプロミドおよび 4 - プロモ - 1 - ブテンなどを使用することもできる。

【0048】

フルオロポリマーの側鎖位置に存在させる硬化部位成分の量は一般に、約 0.05 ~ 約 5 モル% (より好ましくは 0.1 ~ 2 モル%) である。

【0049】

硬化部位成分は、フルオロポリマー鎖の末端の位置にあってもよい。連鎖移動剤または重合開始剤を使用して、末端位置にハロゲンを導入する。一般に、ポリマー調製時に、適切な連鎖移動剤を反応媒体中に導入するか、または適切な重合開始剤から誘導する。

10

【0050】

有用な連鎖移動剤の例を挙げれば、式 R_fZ_x で表されるものがあるが、式中、 R_f は、ペルフルオロ化されていてもよい、置換または非置換の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ フルオロアルキルラジカルであり、 Z は Br または I であり、そして x は 1 または 2 である。臭素を含む具体的な例を挙げれば、 CF_2Br_2 、 $\text{Br}(\text{CF}_2)_2\text{Br}$ 、 $\text{Br}(\text{CF}_2)_4\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2(\text{Cl})\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}(\text{Br})\text{CF}_2\text{Br}$ 、などがある。

【0051】

有用な重合開始剤の例としては、 $\text{NaO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{X}$ があるが、式中、 X は Br または I であり、 n は 1 ~ 10 である。

20

【0052】

フルオロポリマーの末端位置に存在させる硬化部位成分の量は一般に、約 0.05 ~ 約 5 モル% (より好ましくは 0.1 ~ 2 モル%) である。

【0053】

硬化部位成分を組み合わせることも本発明において有用である。たとえば、ペルオキシド硬化反応に関与することが可能なハロゲンを含むフルオロポリマーには、窒素含有硬化部位成分、たとえばニトリル基含有硬化部位成分が含まれていてもよい。一般に、全硬化部位成分の約 0.1 ~ 約 5 モル% (より好ましくは約 0.3 ~ 約 2 モル%) をフルオロポリマーの中に組み入れる。

【0054】

有効量の硬化剤を使用して、フルオロポリマーを架橋する。硬化剤の量が少なすぎる場合には、フルオロポリマーの架橋が十分に進行せず、所望の物理的性質が得られなかったり、および/または架橋速度が期待より低くなってしまうたりする。硬化剤の量が多すぎる場合には、フルオロポリマーは期待していた通りのものに架橋されなかったり、および/または、期待していた製造条件よりも早過ぎる架橋をしたりする。組成の具体的な成分の選択によっては、必要とする硬化剤の量に影響が出る可能性がある。たとえば、選択した充填剤の種類および/または量によっては、同様ではあるが充填剤を加えていない組成物と比較して、硬化を促進または抑制する可能性があるため、硬化剤の量を適切に調節してやる必要があるが、そのようなことは当業者には公知である。

30

【0055】

フルオロポリマーの組成もまた、1種または複数の硬化剤の量に影響する。たとえば、ニトリル基含有フルオロポリマーと、ニトリル硬化部位を含まない別なフルオロポリマーとのブレンド物を使用する場合には、第1の選択した硬化性化合物の有効量を使用して、ニトリル基含有モノマーから誘導された共重合単位を有するフルオロポリマーを架橋させ、併せて、第2の選択した硬化性化合物の有効量を使用して、他のフルオロポリマーを架橋させる。その第1および第2の選択した硬化剤は、同じ組成物であっても、異なった組成物であってもよい。すなわち、選択した硬化剤の一方または両方が、一方または両方のフルオロポリマーを架橋させる効果を有していればよい。

40

【0056】

一般に、硬化剤 (2種以上の組成物を含んでいてもよい) の有効量は、重量基準でゴム

50

質 100部あたり 0.1 ~ 10部 (phr) の範囲 (より好ましくは 0.5 ~ 5 phr) とする。

【0057】

本発明の特徴の1つは、透明なフルオロエラストマーまたはペルフルオロエラストマーである。当然のことながら、本発明のフルオロポリマーを化合する際には、カーボンブラック、グリース、油剤、ダストなどの充填剤の使用を避けて、汚染によって透明度が損なわれないようにするべきである。

【0058】

このフルオロポリマー組成物の硬化を、本発明の触媒に併せて、他のタイプの硬化剤を使用することによって、変化させることは可能である。そのような硬化剤の例は公知で、たとえば、ビス-アミノフェノール (たとえば、(特許文献1) および (特許文献2))、ビス-アミドオキシム (たとえば、(特許文献3))、およびアンモニウム塩 (たとえば、(特許文献4)) などを挙げることができる。さらに、ヒ素、アンチモンおよびスズの有機金属化合物を使用することも可能である (たとえば、(特許文献5)、および (特許文献6))。具体的な例を挙げれば、アリル-、プロパルギル-、トリフェニル-、アレニル-、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などがある。

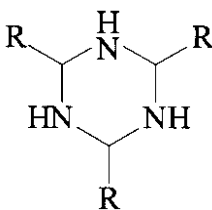
【0059】

本発明のフルオロエラストマー組成物は、上述の硬化剤と併せて、1種または複数のアンモニア発生化合物を使用して硬化させることができる。「アンモニア発生化合物」としては、周囲条件では固体または液体状であるが、硬化条件下ではアンモニアを発生させるような化合物が挙げられる。その様な化合物の例としては、たとえばヘキサメチレンテトラミン (ウロトロピン)、ジシアンジアミド、および式 $A^{w+} (NH_3)_x Y^{w-}$ の形の金属含有化合物があるが、式中、 A^{w+} は、金属カチオンたとえば、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Cu^+ 、および Ni^{2+} であり； w は金属カチオンの原子価に等しく； Y^{w-} はカウンターイオン、典型的にはハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩などであり；そして x は 1 ~ 約 7 の整数である。

【0060】

アンモニア発生化合物として有用なものには、さらに、置換および非置換のトリアジン誘導体、たとえば次式：

【化20】



(式中、R は、水素原子、または 1 ~ 約 20 個の炭素原子を有する、置換または非置換のアルキル、アリール、またはアラルキル基である) のようなものがある。有用なトリアジン誘導体の具体例としては、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。

【0061】

窒素含有硬化部位モノマー含有フルオロポリマーだけを含む、本発明のフルオロエラストマー組成物は、上述の硬化剤に併せて、1種または複数のペルオキシド硬化剤を使用して硬化させることができる。好適なペルオキシド硬化剤は一般に、硬化温度でフリーラジカルを発生させるもので、たとえば、(特許文献7)に記載されているようなものである。ジアルキルペルオキシドおよびビス(ジアルキルペルオキシド)は、いずれも 50 を超える温度で分解するので、特に好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素原子に付いた第3級炭素原子を含むジ-tert-ブチルペルオキシドを使用するのが好ましい。このタイプの最も有用なペルオキシドとしては、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-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(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンがある。その他のペルオキシドを選択することも可能で、そのような化合物としては、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、tert-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-ジメチル-3-(t-ブチルペルオキシ)-ブチル]カーボネートなどが挙げられる。一般に、100部のペルフルオロエラストマーあたり、約1~3部のペルオキシドを使用する。

【0062】

本発明において有用なまた別な硬化剤は、一般式 $CH_2=CHR_fCH=CH_2$ を有するものであって、式中、1個または複数のH原子をハロゲン原子、たとえばFで置換してもよく、また、 R_f は $C_1 \sim C_8$ の直鎖状または分枝状で、少なくとも部分的にフルオロ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。同様にして、 $CH_2=CHR_f-$ の側基を含むポリマーもまた、本発明における硬化剤として有用である。そのような硬化剤については、たとえば(特許文献8)に記載がある。

【0063】

硬化剤の組合せは一般に、全フルオロポリマー量の約0.01~約10モル%(より好ましくは約0.1~約5モル%)とする。

【0064】

このフルオロポリマー組成物には、硬化可能なフルオロポリマー配合に一般的に採用されている任意の補助剤を添加することが可能である。たとえば、硬化剤システムの一部としてフルオロポリマー組成物にブレンドすることが多い物質は、ポリ不飽和化合物からなる架橋補助剤(時には、共硬化剤と呼ばれることもある)であって、これは、ペルオキシド硬化剤と共に働いて、有効な硬化を与えることができる。それらの架橋補助剤は、ペルオキシド硬化剤との組み合わせると、特に有用である。一般に、架橋補助剤を、フルオロポリマー100部あたり0.1~10部(phr)の間に等しい量、好ましくは1~5phrの間の量の架橋補助剤を添加することができる。本発明のオルガノ-オニウム化合物と使用するのに有用な架橋補助剤の例を挙げれば、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)シアヌレートなどがある。特に有用なものは、トリアリルイソシアヌレートである。その他の有用な架橋補助剤としては、ビス-オレフィンがあり、それらについては、(特許文献9)、(特許文献10)、(特許文献11)、および(特許文献8)に開示がある。

【0065】

したがって、本発明の具体的な組成物には、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は窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位があること)、アミジン硬化剤、フルオロポリマーの1種または2種以上を架橋させるために選択されたペルオキシド硬化剤、および場合によってはトリアリルイソシアヌレートのような架橋補助剤が含まれていてもよい。

【0066】

たとえば、カーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤(フルオロポリマー充填剤を含む)、およびフルオロポリマーの化合の際に通常使用される加工補助剤などの添加剤を、組成物の中に組み込むことができるが、ただし、それらは目的とする使用条件下で十分に安定なものでなければならぬ。いくつかの実施態様においては、組成物の透明度に悪影響が出るような添加剤の使用は避ける。具体的には、ペルフルオロポリエーテルを組み込むことによって、低温性能を向上させることが可能である。たとえば、(特許文献12)を参照されたい。

【0067】

10

20

30

40

50

カーボンブラック充填剤を、組成物の性能、たとえば係数、引張強さ、伸び、硬度、耐摩耗性、導電率、および加工性などのバランスをとるために使用することができる。好適な例としては、N - 991、N - 990、N - 908、やN - 907の品番のMTブラック類（ミディアムサーマルブラック）；FEF N - 550；および大粒径のファーンズブラックなどが挙げられる。大粒径ブラックを使用する場合には、フルオロポリマー100部あたり1～70部（phr）の充填剤で、通常は充分である。

【0068】

1種または複数の酸受容体を配合に添加することもできる。しかしながら、抽出可能な金属化合物の存在が望ましくないような場合（たとえば、半導体用途）には、無機の酸受容体の使用は最小限とするべきであり、好ましくは全く使用しない。一般的に使用される酸受容体としては、たとえば酸化亜鉛、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素（シリカ）などが挙げられる。これらの化合物は一般に、フルオロポリマー配合の中で、たとえば硬化工程で遭遇する可能性のある高温またはそのフルオロポリマーの機能を発揮させる場合の温度などで発生する可能性がある、HFまたはその他の酸と結合させるために使用される。

【0069】

本発明の硬化可能なフルオロポリマー組成物にはさらに、他の硬化可能なフルオロポリマー組成物、たとえばペルオキシド硬化可能なフルオロポリマー組成物を組み合わせることも可能である。それら追加の硬化可能なフルオロポリマー組成物にも、モノマーとして少量の硬化部位モノマーが用いられていてもよい。好適な硬化部位モノマーとは、硬化剤（たとえば、ペルオキシド）および好ましくは架橋助剤と組み合わせた場合に、硬化した組成物を与えるようなものである。それらの硬化部位モノマーには、少なくとも1つのハロ基（たとえば、プロモまたはヨード基）が含まれているのが好ましい。

【0070】

この硬化可能なフルオロポリマー組成物は、1種または複数のフルオロポリマー、触媒、任意の選択した1種または複数の添加剤、（必要があれば）任意の追加の硬化剤、および（必要があれば）通常のゴム加工装置で使用される任意のその他の補助剤など、を混合することにより調製することができる。所望の量の化合成分とその他の通常使用される補助剤または成分とを、未加硫のフルオロカーボンゴム素材に添加して、任意の一般的なゴム混合装置を使用することによって、それと十分に混合、すなわち化合することができるが、そのような装置としてはたとえば、密閉式ミキサー（たとえば、バンバリーミキサー）、ロールミル、またはその他任意の手頃な混合装置が挙げられる。混合工程の場合の混合温度は、典型的には、約120を超えないようにするべきである。混合の間に、ゴム質の中に、成分および補助剤を均質に分散させるのが好ましい。

【0071】

次いでその混合物を、押出し（たとえば、フィルム、チューブ、またはホースの形状にする場合）または成形（たとえば、シートまたはリングの形状にする場合）により、加工、造形する。ついでそれらの造形品を加熱してフルオロポリマー組成物を硬化させ、硬化物品とする。

【0072】

化合した混合物の成形または加圧硬化は通常、適切な圧力下で、所望の時間をかけて、その混合物を硬化させるに十分な温度で実施する。一般にその温度は、約95～約230の間、好ましくは約150～約205の間であり、その時間は約1分～15時間、典型的には5分～30分の間である。通常約700kPa～約21,000kPaの間の圧力を、型に入れた化合混合物にかける。型には最初に離型剤をコーティングして、焼き付けておいてもよい。

【0073】

次いで通常は、この成形した混合物または加圧硬化した物品を、（たとえば、加熱炉の中で）硬化を完了させるのに十分な温度と時間をかけて後硬化させるが、通常その温度は約150～約300の間、典型的には約230で、その時間は約2時間～50時間

10

20

30

40

50

またはそれ以上であるが、一般にその物品の断面厚みが増すほど長くする。厚みのあるものに対しては、後硬化の際の温度は通常、下限温度から目的とする最高温度まで、徐々に上げていく。用いる最高温度は、好ましくは約300で、この温度に約4時間またはそれ以上保つ。この後硬化工程によって通常、架橋が完結し、また硬化させた組成物から、残存していた揮発成分を放出させることができる。好適な後硬化サイクルの1例を挙げれば、窒素雰囲気下で成形部品を熱に曝露するのに、6段の工程条件を用いる。最初に、6時間かけて25から200まで昇温し、次いでその部品を200で16時間保ち、その後、2時間かけて200から250まで昇温する。次いで部品を250で8時間保ち、その後、2時間かけて250から300まで昇温する。次いで部品を300で16時間保つ。最後に、たとえば炉の加熱を停止して、部品を周囲温度にまで戻す。

10

【0074】

本発明の光学的に透明なフルオロポリマーは本質的に、可視光線に相当する波長範囲(約390~800ナノメートル)の電磁線を透過させる能力を有している。いくつかの実施態様においては、このフルオロポリマーがある程度の光を遮って、透過率が約25%~約95%となる。特定の実施態様では、光の約35%~約75%がポリマーを透過できるようにすることができる。それらの範囲には、両端の間の全部の領域が含まれる。より多くの光を遮断すれば、そのフルオロポリマーは半透明ということができる。本発明のいくつかの態様においては、そのフルオロポリマーは、約50%パーセント未満のヘイズレベルと、約25%を超える透明度を有する。

【0075】

20

本発明のフルオロポリマーの光学的性質は、メリーランド州シルバー・スプリング(Silver Spring, MD)のBYK=ガードナー・USA(BYK-Gardner USA)からの「ヘイズ-ガード・プラス(haze-guard plus)」照度計または、パーキンエルマー(Perkin Elmer)からの、ラムダ20(Lambda 20)UV-VIS分光光度計を使用し、公知の方法により測定することができる。さらなる詳細については、ASTM D-1033「スタンダード・テスト・メソッド・フォア・ヘイズ・アンド・ルミナス・トランスミッタンス・オブ・トランスペアレント・プラスチック(Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics)」およびASTM D1003-92を参照されたい。

30

【0076】

これらのフルオロポリマー組成物は、リング、ガスケット、チューブおよびシール材などの物品の製造において、特に透明なペルフルオロエラストマー物品が望ましい場合には、有用である。そのような物品は、フルオロポリマー組成物を各種の添加剤と共に化合した配合物を加圧下で成形し、物品を硬化させ、次いで、それを後硬化サイクルにかけることによって、製造することができる。無機の酸受容体を使用しない配合の硬化可能な組成物は、半導体素子を製造するためのシール材やガスケット、および自動車用途における高温部分のためのシール材のような用途には特に適している。

【0077】

本発明について、以下の実施例を用いることにより、さらに説明する。

40

【実施例】

【0078】

特に断らない限り、表示する結果は、以下の試験方法を用いて得たものである。試験結果については、後にある表に示す。

【0079】

硬化レオロジー：未硬化の化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)モデル2000を使用し、ASTM D5289-93aに従って、温度177、予備加熱なし、経過時間30分、アーク0.5度で、試験した。所定の時間の間に得られる、最小トルク(M_L)と、平坦部または最大トルクが得られない場合には最高トルク(M_H)

50

)との両方を測定した。さらに、 M_L より2単位高いトルクに達するまでの時間(「 t_{s2} 」)と、トルクが $M_L + 0.5(M_H - M_L)$ に等しい値に達するまでの時間(「 t'_{50} 」)と、トルクが $M_L + 0.9(M_H - M_L)$ に等しい値に達するまでの時間(「 t'_{90} 」)とを、測定した。

【0080】

加圧硬化：特に断らない限り、圧力約6.9メガパスカル(MPa)、温度177で15分間加圧することにより、物理的性質を測定するための150×150×2.0mmの大きさのサンプルシートを調製した。

【0081】

後硬化：加圧硬化させたサンプルシートを、窒素雰囲気下で熱に暴露したが、それらの条件は以下の通りである。実施例1では、150 16時間；230 8時間；そして250 16時間；実施例2では、175 16時間；230 8時間；250 4時間；そして300 20時間；実施例3では150 8時間；200 16時間；250 24時間；そして300 24時間；実施例4では、150 16時間；230 2時間；そして250 6時間。それらのサンプルは、周囲温度にまで戻してから、試験にかけた。

【0082】

物理的性質：加圧硬化または後硬化させたシートから、ASTMダイDを用いて切り出したサンプルについて、破断時引張強さ、破断時伸び、および100%伸び時の係数を、ASTM D412-92を用いて測定した。結果の報告に用いた単位は、パーセントおよびMPaである。

【0083】

硬度：ASTM D2240-85メソッドAに従って、タイプA-2ショアーデュロメーターを用いてサンプルの測定をした。結果の報告に用いた単位は、ショアーAの尺度である。

【0084】

圧縮永久歪み：ASTM 395-89メソッドBを用いて、リングサンプルについて測定した。そのリングの断面厚みは0.139インチ(3.5mm)であった。それらの結果は、元の変形の百分率として報告する。

【0085】

カラー、ヘイズおよび光学的性質：パーキンエルマー(Perkin Elmer)のラムダ20(Lambda 20)UV-VIS分光光度計で、直径2インチ(5cm)の積分球を使用してサンプル測定をした。光源はCIE D65で、観察角は10度とした。ヘイズは、ASTM D1003-92に従って、380~780nmの範囲について5nm間隔で測定した。

【0086】

特に断らない限り、全ての原料は、ウィスコンシン州ミルウォーキー(Milwaukee, WI)のアルドリッチ・ケミカル・カンパニー(Aldrich Chemical Co.)から、市販されているものである。

【0087】

硬化剤の調製

硬化剤A．ペルフルオロアジポニトリルビスアミジン、 $NH_2(NH=)C(CF_2)_4C(=NH)NH_2$

マグネチックスターラーを入れた4Lのプラスチックフラスコにメタノール(188g、5.9モル)を仕込み、それにペルフルオロアジポイルフルオリド(454g、1.5モル)(3Mカンパニー(3M Company)から入手可能)を、1時間かけて添加した。苛性スクラバーを用いてフッ化水素酸副産物を処理した。水を添加し、次いで低級フルオロケミカル生成物相を蒸留することによって、ペルフルオロアジペート(446g、1.4モル)を単離した。機械的攪拌器を備えた2Lのフラスコに仕込んだ、メタノールに溶解させたペルフルオロアジペート(446g、1.4モル)を過剰のアンモニア(

10

20

30

40

50

54 g、3.2モル)と反応させると、ペルフルオロアジポイルアミド(385 g、1.3モル、真空乾燥後)が得られた。機械的攪拌器を備えた3 Lのフラスコに仕込んだ、ペルフルオロアジポイルアミド(385 g、1.3モル)のジメチルホルムアミド溶液に、-10 でまずピリジン(508 g、6.4モル)、それに続けて無水トリフルオロ酢酸(674 g、3.2モル)(アルドリッチ(Aldrich)から入手可能)を反応させた。水を添加し、次いで低級フルオロケミカル生成物相を蒸留することによって、沸点64のペルフルオロアジポニトリル(235 g、0.9モル)を単離した。機械的攪拌器を備えた1 Lのフラスコに、ジエチルエーテル中に溶解させたペルフルオロアジポニトリル(108 g、0.4モル)を仕込み、-10 でアンモニア(17 g、1.0モル)と反応させると、ペルフルオロアジポニトリルビスアミジン(112 g、0.9モル)が得られるが、真空乾燥させた後のその融点は132 であり、その構造についてはフッ素およびプロトンNMRにより確認した。

10

【0088】

硬化剤B . ペルフルオロアジポニトリルビスアミジンのジ - ペルフルオロメトキシプロピオン酸塩、 $\text{CF}_3\text{OOCF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-\text{NH}_3^+(\text{NH}=\text{C}(\text{CF}_2)_4\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_3^+-\text{OOC}\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$

マグネチックスターラーを入れた100 mLのフラスコに、硬化剤A(前記)の記載に従って調製し、メタノールに溶解させたペルフルオロアジポニトリルビスアミジン(26 g、0.1モル)を仕込み、(特許文献13)の記載に倣って、ペルフルオロメトキシプロピオニルフルオリドを加水分解して調製したペルフルオロメトキシプロピオン酸(46 g、0.2モル)を滴下した。真空乾燥して、ペルフルオロアジポニトリルビスアミジンのジ - ペルフルオロメトキシプロピオン酸塩(59 g、0.8モル)を単離した。その構造は、フッ素およびプロトンNMRにより確認した。

20

【0089】

硬化剤C . ペルフルオロテトラエチレンオキシドジニトリルビスアミジンのジ - ペルフルオロオクタン酸塩、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-\text{NH}_3^+(\text{NH}=\text{C}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_3\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_3^+-\text{OOC}\text{C}_7\text{F}_{15}$

この化合物は、(特許文献14)の記載に倣って、テトラエチレングリコールジアセテートを直接フルオロ化し、ペルフルオロテトラエチレンオキシドジメチルエステルを単離することによって調製することができる。次いで、上述の硬化剤Aのところで記載した合成手順に従って、まずアンモニアと反応させてビスアミドを合成し、脱水によりビスニトリルとし、次いでアンモニアと反応させて、フルオロケミカルビスアミジンを得た。硬化剤Bのところで記載したようにして、このフルオロケミカルビスアミジンにペルフルオロオクタン酸(3Mカンパニー(3M Company)から入手可能)を滴下すると、ペルフルオロテトラエチレンオキシドジニトリルビスアミジンのジ - ペルフルオロオクタン酸塩が得られた。

30

【0090】

硬化剤D . ペルフルオロテトラエチレンオキシドジニトリルビスアミジンの二酢酸塩、 $\text{H}_3\text{CCOO}^-\text{NH}_3^+(\text{NH}=\text{C}(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_3\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_3^+-\text{OOC}\text{CH}_3$

この化合物は、硬化剤Cのところに記載したようにして調製し、フルオロケミカルビスアミジンを得ることができる。硬化剤Bのところで記載したようにして、このフルオロケミカルビスアミジンに酢酸を滴下すると、ペルフルオロテトラエチレンオキシドジニトリルビスアミジンの二酢酸塩が得られた。

40

【0091】

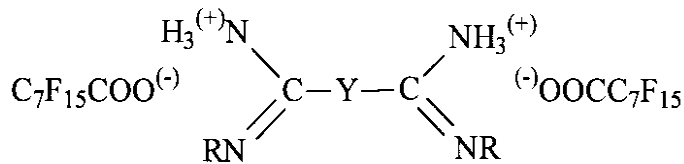
実施例1

乳化重合法を用いて、65.7モルパーセントのテトラフルオロエチレン(モル%TFE)、33.0モル%のペルフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)、および1.3モル%のニトリル基含有硬化部位モノマー、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ の共重合単位を含むフルオロエラストマーを調製した。

【0092】

50

このフルオロポリマー（100gベース）を、3.8phrの次式：
【化21】



（式中、Yは $(\text{CF}_2\text{OCF}_2)_3$ で、Rはそれぞれ水素原子である）のビスアミジンと化合した。この硬化剤は、硬化剤C（上述）として記載した手順に従って調製することができる。

10

【0093】

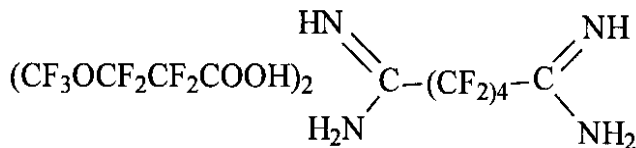
未硬化の化合物サンプルについて、硬化レオロジー試験を行った。その結果は後の表に示す。化合した混合物のシートを加圧硬化させ、試験し、それに続けて後硬化をさせてから、圧縮永久歪みを含む物理的性質の試験を行った。その試験結果は後の表に示す。

【0094】

実施例2

実施例1のフルオロポリマー（100gベース）を、2.6phrの次式：

【化22】



20

のビスアミジンと化合した。

【0095】

この硬化剤は、硬化剤A（上述）に記載したのと同様にして調製した。その化合物を実施例1に記載したのと同様に、調製し、試験した。その試験結果は後の表に含まれている。

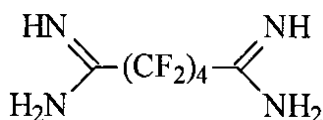
【0096】

実施例3

実施例1のフルオロポリマー（100gベース）を、1phrの次式のビスアミジンと化合した：

30

【化23】



【0097】

この硬化剤は、硬化剤A（上述）に記載したのと同様にして調製した。その化合物を実施例1に記載したのと同様に、調製し、試験した。このサンプルは、加圧硬化および後硬化の後では、無色透明であった。その試験結果は後の表に含まれている。

40

【0098】

【表 1】

実施例 3 の光学的性質：

三刺激値：	X=84.3	Y=89.0	Z=94.1
色度	x=0.315	y=0.333	z=0.352

CIE L*A*B	L*=95.6	A*=-0.112	B*=0.914
白色度：	W=84.91	T=0.156	
黄色度：	Y=9.1729		

ヘイズ	35.10%
全透過率	89.10%
拡散透過率：	31.20%

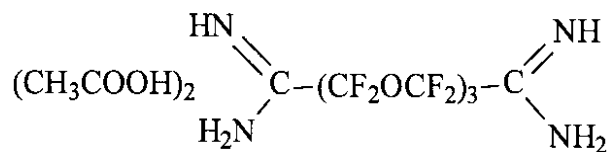
10

【0099】

実施例 4

実施例 1 のフルオロポリマー（100 g ベース）を、1.66 phr の次式のビスアミジン：

【化 2 4】



20

と、2.7 phr の式 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{C}(=\text{NH})(\text{NH}_2)$ のアミジン（硬化剤 A の場合と同様にして、出発物質としてペルフルオロオクタノイルフルオリドを用い、メタノール、次いで NH_3 と反応させ、さらに脱水によりニトリルとし、さらに NH_3 と反応させてアミジンとすることにより合成可能）と、化合した。

【0100】

この硬化剤は、硬化剤 D（上述）のところの記載と同様にして、調製することができる。その化合物を実施例 1 に記載したのと同様にして、調製した。このサンプルは、加圧硬化および後硬化の後では、無色透明であった。その材料について圧縮永久歪み試験を行ったが、その結果は次の表に示す。

30

【0101】

以下の表において、N/A はその物性を測定しなかったことを表し、TS は破断時引張強さを意味し、EB は破断時伸びを意味する。

【0102】

【表 2】

表 1：試験結果

実施例		1	2	3	4
硬化レオロジー	M_L (Nm)	0.056	0.149	0.301	0.181
	M_H (Nm)	0.604	0.625	0.940	0.746
	t_{s2} (分)	1.86	1.23	0.61	0.68
	t'_{50} (分)	2.27	1.28	0.77	0.81
	t'_{90} (分)	7.48	5.56	3.10	6.19
加圧硬化および後硬化	TS (MPa)	12.23	14.44	3.82	N/A
	EB (%)	252	257	208	N/A
	100% 係数 (MPa)	1.52	2.45	1.68	N/A
	ショア-A硬度	57	54	56	N/A
圧縮永久歪み					
	230°Cで70時間 (%)	10.0	N/A	N/A	N/A
	250°Cで70時間 (%)	N/A	N/A	N/A	18.2
	300°Cで70時間 (%)	N/A	58.2	N/A	N/A
	316°Cで70時間 (%)	32.3	60.2	N/A	31.2
外観		透明	透明*	透明	透明

10

20

【0103】

実施例2のフルオロポリマーのシートは、そのサンプルに機械油や汚染が含まれているにもかかわらず、透明であった。そのような汚染を最小限にすれば、外観が改良されるであろう。

【0104】

本発明の実施態様のいくつかについて、述べてきた。しかしながら、本発明の精神と範囲から外れることなく、各種の変更が可能であることは理解すべきである。本明細書に引用された全ての公刊物および特許は、それぞれ個々の公刊物または特許が具体的かつ個別に参照として組み入れられたかのように、参照として組み入れられたものとする。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(72)発明者 グルータエルト, ワーナー, エム., エー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

(72)発明者 コルプ, ロバート, イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特表2004-500459(JP, A)

特表2004-532902(JP, A)

特開昭47-000086(JP, A)

特開平07-196879(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14