

(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2004-514777

(P2004-514777A)

(43) 公表日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 27/12</b>	C08L 27/12	4J002
<b>C08K 5/14</b>	C08K 5/14	
<b>C08K 5/541</b>	C08K 5/541	
//( <b>C08L 27/12</b>	C08L 27/12	
<b>C08L 83:05</b> )	C08L 83:05	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-546625 (P2002-546625)	(71) 出願人	500467390
(86) (22) 出願日	平成13年11月29日 (2001.11.29)		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5月30日 (2003.5.30)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55133- 3427, セント ポール, ピー. オー. ボックス 33427, スリーエム セン ター
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/044527	(74) 代理人	100092783
(87) 国際公開番号	W02002/044264		弁理士 小林 浩
(87) 国際公開日	平成14年6月6日 (2002.6.6)	(74) 代理人	100095360
(31) 優先権主張番号	60/250,457		弁理士 片山 英二
(32) 優先日	平成12年12月1日 (2000.12.1)	(74) 代理人	100093676
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 純子
		(74) 代理人	100112726
			弁理士 黒田 薫
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 ヒドロシロキサンまたはヒドロシラザンを含む硬化性フルオロエラストマー組成物

## (57) 【要約】

本発明は、

(a) ペルオキシド硬化反応に関与可能なハロゲンを含む硬化サイト成分を含むフルオロエラストマーと、

(b) 有機ペルオキシドと、

(c) 1以上の -SiH基を含むシロキサンまたはシラザンと、

を含む硬化性フルオロエラストマー組成物を提供する。

硬化性フルオロエラストマー組成物は一般的に改良された加工性を示し、そして得られた硬化性フルオロエラストマーは改良された機械的および物理的特性を一般的に有する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) ペルオキシド硬化反応に関与可能なハロゲンを含むフルオロエラストマーと、

(b) 有機ペルオキシドと、

(c) 1 以上の - Si H 基を含むシロキサンまたはシラザンと、

を含む硬化性フルオロエラストマー組成物。

## 【請求項 2】

前記ペルオキシド硬化反応に関与可能なポリ不飽和化合物を含む助剤をさらに含む硬化性フルオロエラストマー組成物。

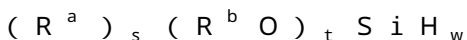
10

## 【請求項 3】

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、トリアリルトリメリテート、トリス(ジアリルアミノ) - s - トリアジン、トリアリル - ホスフィット、N, N - ジアリルアクリルアミド、ヘキサリル - リンアミド、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、ジアリル - フタレートおよびトリ(5 - ノルボルネン - 2 - メチレン) - シアヌレートからなる群より選択される請求項 2 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

## 【請求項 4】

前記シロキサンが次式



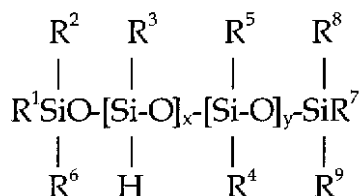
20

[ 式中、 $R^a$  はそれぞれ独立して、それぞれ任意に置換されてよいアルキル基またはアリール基を表し、 $R^b$  はそれぞれ独立して、任意に置換されてもよいアルキル基を表し、 $t$  および  $w$  は少なくとも 1 の整数を表し、 $s + t + w$  の合計は 4 である ] に相当する請求項 1 または 2 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

## 【請求項 5】

前記シロキサンが次式

## 【化 1】



30

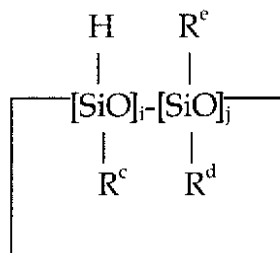
[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  はそれぞれ独立して水素、アルコキシ基、任意に置換されていてよいアルキル基、または任意に置換されてもよいアリール基を表し、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立してアルコキシ基、任意に置換されてもよいアルキル基、または任意に置換されていてよいアリール基を表し、 $x = 0$  の場合に  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  の少なくとも 1 つは水素原子を表すことを条件として  $x$  は 0 ~ 150 の値を表し、 $y$  は 0 ~ 150 の値を表す ] に相当するポリシロキサンである請求項 1 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

40

## 【請求項 6】

前記シロキサンが次式

## 【化 2】



[ 式中、 $R^c$  は水素、任意に置換されてもよいアルキル基、または任意に置換されてもよいアリール基を表し、 $R^d$  および  $R^e$  はそれぞれ独立して任意に置換されてもよいアルキル、または任意に置換されてもよいアリール基を表し、 $i$  は少なくとも 1 であり、そして  $i + j$  の合計は少なくとも 3 である ] に相当する環式シロキサンである請求項 1 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

10

## 【請求項 7】

前記ポリシロキサンがジシロキサンまたは環式ポリシロキサンである請求項 1 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

## 【請求項 8】

前記ハロゲンが臭素およびヨウ素から選択される請求項 1 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

20

## 【請求項 9】

前記フルオロエラストマーが、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンのコポリマー、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンのコポリマー、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンのコポリマー、テトラフルオロエチレン、プロピレンおよびフッ化ビニリデンのコポリマー、テトラフルオロエチレン、プロピレンおよびエチレンのコポリマー、ならびにテトラフルオロエチレンおよびペルフルオロ化ビニルエーテルのコポリマーからなる群より選択されるコポリマーである請求項 1 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

## 【請求項 10】

前記組成物が 100 重量部の前記フルオロエラストマーと、0.1 重量部と 10 重量部との間の前記有機ペルオキシドと、0.1 重量部と 10 重量部との間の前記ポリシロキサンと、を含む請求項 1 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

30

## 【請求項 11】

前記硬化性フルオロエラストマー組成物が、前記ペルオキシド硬化反応に関与可能なポリ不飽和化合物を含む助剤を 0.1 重量部と 10 重量部との間でさらに含む、請求項 10 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を所望の形状に硬化する工程を含む形成フルオロエラストマー物品の製造方法。

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を硬化する工程により得ることが可能な形成フルオロエラストマー物品。

40

## 【請求項 14】

前記シロキサンまたはシラザンが、 $Q$  が  $O$  または  $N$  を表す  $-QSiH$  基を 1 以上含む請求項 1 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

発明の分野

本発明は、ペルオキシド硬化性フルオロエラストマー組成物に関する。特に本発明は、1 つ以上の  $SiH$  官能性を含有するシロキサンまたはシラザンを含む、かかる組成物に関する

50

る。本発明はさらに、かかる組成物の硬化方法、およびかかる組成物を硬化することにより得られる成形物品に関する。

#### 【0002】

##### 発明の背景

フルオロエラストマー（エラストマー性ペルフルオロポリマー）および特にペルフルオロエラストマーは、非常に優れた高温耐久性および耐化学薬品性を示すポリマー材料である。その結果として、かかる組成物は、高温および/または腐食性化学薬品に遭遇する系におけるシールおよびガスケットとしての使用に特に適切である。それらは、化学的加工、半導体、航空宇宙、石油、自動車等のような産業において有用である。

#### 【0003】

フルオロポリマーの非常に優れた特性は、ポリマー骨格の主部を構成する共重合されたフッ素化モノマー単位、例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）、フッ化ビニリデン（VDF）、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）およびペルフルオロ（アルキルビニル）エーテル（PAVE）の安定性および不活性に大きく帰属する。エラストマー特性を完全に発達させるために、フルオロポリマーは典型的に架橋、すなわち硬化（vulcanized）される。適切な硬化剤（例えば、ビスフェノールAFまたはビスフェノールAのような多価ヒドロキシル化合物）および促進剤（例えば、アンモニウム、ホスホニウムまたはアミノホスホニウム塩）の添加により、および二価金属の酸化物および/または水酸化物（例えば、MgO、Ca(OH)<sub>2</sub>）の存在下でフルオロエラストマーをイオンの硬化することができる。

10

20

#### 【0004】

ポリマー鎖に沿って、および/または末端位置にヨウ素および/または臭素原子を含有するペルオキシド硬化性フルオロエラストマーも開発されている。適切なヨウ素化および/または臭素化モノマーにより、あるいはポリマー調製の間ヨウ素化および/または臭素化連鎖移動剤を使用することにより、かかるヨウ素および/または臭素原子を導入することができる（例えば、米国特許第4,243,770号、同第4,501,869号および同第4,745,165号を参照のこと）。例えばペルオキシド由来のフリーラジカルの存在下でかかるポリマーを硬化することにより、ヨウ素および/または臭素原子は炭素-ハロゲン結合のホモリティック切断による硬化サイトとして作用する。

30

#### 【0005】

これらのいわゆるペルオキシド硬化性フルオロエラストマーから良好な物理特性を有する硬化フルオロエラストマーを得ることができるが、これらの組成物をさらに改良することが望まれている。米国特許第5,656,697号は、改良された硬化速度および良好な架橋密度を示すペルオキシド硬化性フルオロエラストマー組成物を開示する。これは、例えば水素化シリル化合物を含む、ある種の金属有機水素化物を組成物に添加することにより達成される。

#### 【0006】

米国特許第5,902,857号は、米国特許第5,656,697号の組成物に、かかる組成物から得ることが可能な硬化フルオロエラストマーのある種の機械的特性を改良するために、ビスオレフィン化合物を添加することを教示している。ビスオレフィン化合物が硬化反応において助剤として作用することが教示されている。

40

#### 【0007】

当該分野において、多くの様々なペルオキシド硬化性フルオロエラストマー組成物が既知であるにもかかわらず、有利な特性を有する更なる組成物を見出すことが望まれている。特に、例えば、良好な離型および減少された型汚損のような、コスト効率の良い加工を容易に可能にする組成物、ならびに硬化速度および架橋密度のような良好な硬化特性を有する組成物を見出すことが望まれている。さらに、かかる組成物から得ることが可能な硬化エラストマーは望ましくは、高い引張強さ、高い破断点伸び率および低い圧縮永久歪を含む、優れた物理的および機械的特性を有する。

#### 【0008】

50

## 発明の要約

本発明は、

(a) ペルオキシド硬化反応に関与可能なハロゲンを含むフルオロエラストマーと、

(b) 有機ペルオキシドと、

(c) 1つ以上の - Si H 基を含むシロキサンまたはシラザンと、

を含む硬化性フルオロエラストマー組成物を提供する。

本発明の具体的な実施形態において、シロキサンまたはシラザンは、Q が酸素 (O) または窒素 (N) である 1つ以上の - Q Si H 基を含む。

## 【0009】

本発明に関して、かかる硬化性組成物を高速で、かつ良好な架橋密度まで容易に硬化できることが見出された。さらに、良好な物理的および機械的特性を有する硬化フルオロエラストマーを得ることができる。さらに、組成物は一般的に改良された加工特性、特により良好な離型性、より低い型汚損、改良された表皮硬化特性およびより良好なフロー特性を有する。

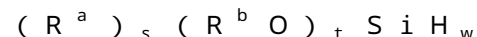
## 【0010】

本発明は、硬化性フルオロエラストマー組成物を硬化することによる成形物品の製造方法、およびかかる方法から得ることが可能な成形フルオロエラストマー物品も提供する。

## 【0011】

発明の詳細な説明

硬化性フルオロエラストマー組成物で使用するためのシロキサンは、1つ以上の Si - O 結合および少なくとも1つの Si H 基、好ましくは - O - Si H 基を含む化合物である。本発明で使用するためのシロキサンとしては、低分子量化合物、ならびに反復シロキシ基を含むポリシロキサンが挙げられる。ポリシロキサンは直鎖、分枝鎖または環式であり得る。低分子量シロキサンの例としては、例えば、次式



[式中、 $R^a$  はそれぞれ独立して、例えば、メチルもしくはエチル、または他の低級アルキル ( $C_1 \sim C_7$  アルキル基) のようなアルキル基、あるいは例えば、アリール基、エステル、アルコキシ等のような置換基で置換されたアルキル基、あるいは例えば、アルキル基、エステル、アルコキシ等により任意に置換されたアリール基を表し、 $R^b$  はそれぞれ独立して、任意に置換されてもよいアルキル基、好ましくは低級アルキル基を表し、 $t$  および  $w$  は少なくとも1の整数を表し、 $s + t + w$  の合計は4である]に相当するアルコキシシランが挙げられる。上記式に従うシロキサンの例としては、 $HSi(OCH_2CH_3)_3$  および  $(CH_3)_2(CH_2O)SiH$  が挙げられる。

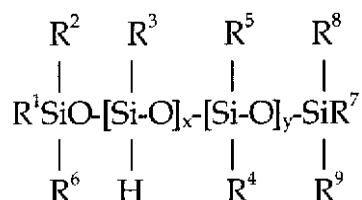
## 【0012】

本発明に関連するもう1つの実施形態に従って、シロキサンは、ポリシロキシ骨格を含むポリシロキサン (オリゴマーまたはポリマー) である。かかるポリマーまたはオリゴマーは Si H 基で末端化されてもよく、および/または骨格に沿って分散された Si H 基を含有してよい。Si H 基は骨格の一部を形成してよく、またはそれらは骨格に結合した側基に存在することも可能である。

## 【0013】

例えば、本発明の硬化性フルオロエラストマー組成物で使用するためのポリシロキサンとしては、次式

## 【化3】



10

20

30

40

50

[ 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  はそれぞれ独立して水素、アルコキシ基、例えば、アリール基、エステル、アルコキシ等により任意に置換されてもよいアルキル、または例えば、アルキル基、エステル、アルコキシ等により任意に置換されてもよいアリール基を表し、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立して、それぞれ任意に置換されていてよいアルコキシ基、アルキル、またはアリール基を表し、 $x = 0$  の場合に、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  の少なくとも1つは水素原子を表すことを条件として、 $x$  は  $0 \sim 150$  の値を表し、 $y$  は  $0 \sim 150$  の値を表す ] に相当するものが挙げられる。

#### 【0014】

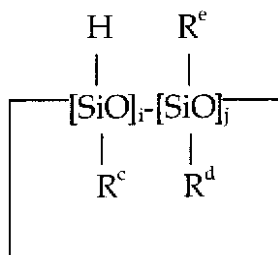
硬化性フルオロエラストマー組成物で使用するためのシロキサンの具体例としては、1, 1, 3, 3-テトライソプロピルジシロキサン、ユナイテッド・ケミ (United Chem) から入手可能なジフェニル-1, 1, 3, 3-テトラキス (ジメチルシロキシ) ジシロキサン、シリルヒドリド末端ポリ (ジメチルシロキサン)、ポリ (メチルヒドロシロキサン) およびジメチルシロキサンとメチルヒドロシロキサンのコポリマーが挙げられる。

10

#### 【0015】

本発明で使用するためのさらなるシロキサンは、次式

#### 【化4】



20

[ 式中、 $R^c$  は水素、アルキル基またはアリール基を表し、 $R^d$  および  $R^e$  はそれぞれ独立してアルキルまたはアリール基を表し、 $i$  は少なくとも1であり、そして  $i + j$  の合計は少なくとも3である ] に相当するもののような環式であってよい。上記式に相当する環式シロキサンの具体例としては、1, 3, 5-トリメチルシクロシロキサンおよび1-フェニル-3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロシロキサンである。

30

#### 【0016】

OSiH基を有するポリシロキサンおよびシロキサンは、当該分野で既知であり、例えば、ポリマーサイエンスおよびエンジニアリング百科事典 (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering) 第二版、15巻、シリコン類、204~308ページ、ジョン・ウィリー&サンズ (John Wiley & Sons) 1989年に開示されるような周知の手順に従って製造することができる。OSiH基を有するシロキサンも一般的に市販品として入手可能である。硬化性フルオロエラストマー組成物での使用に適切なシロキサンまたはポリシロキサンが、フルオロエラストマーの意図された用途およびそれらの所望の加工条件次第であることは当業者に明白である。好ましくは、シロキサンまたはポリシロキサンは  $150 \text{ g / モル}$  と  $10000 \text{ g / モル}$  との間の分子量を有する。

40

#### 【0017】

シロキサンの代わりに、またはそれに加えて、硬化性フルオロエラストマー組成物はシラザンまたはポリシラザンを含んでもよい。好ましくは、シラザンは少なくとも1つのNSiH基を有する。適切なシラザンとしては、例えば、次式



[ 式中、 $u$  は1または2であり、 $R^f$  および  $R^h$  はそれぞれ独立してアルキル基またはアリール基を表し、そして  $R^g$  は水素、アルキル基またはアリール基を表す ] に相当するジシラザンが挙げられる。シラザンの具体例は、 $\text{HSi} (\text{CH}_3)_2 - \text{NH} - \text{Si} (\text{CH}_3)_2$

50

)<sub>2</sub> Hである。

【0018】

硬化性フルオロエラストマー組成物中のシロキサンおよび/またはシラザンの量は一般的に、100重量部のフルオロエラストマーに対して0.1重量部と10重量部の間であり、好ましくは100重量部のフルオロエラストマーに対して0.5重量部と5重量部の間であり、最も好ましくは100重量部のフルオロエラストマーに対して1重量部と4重量部の間である。

【0019】

硬化性フルオロエラストマー組成物の調製またはさらなる加工の間に、1つ以上のQSiH官能性を有するシロキサンまたはシラザンへと転換する前駆体として、シロキサンおよび/またはシラザン化合物は硬化性フルオロエラストマー組成物中に含まれてよい。例えば、クロロシランを前駆体として使用してもよい。1つ以上のOSiH官能基を有するシロキサンがそれによって形成され得るので、かかるクロロシランは、水の存在下でシラノールに加水分解することが知られている。

10

【0020】

硬化性フルオロエラストマー組成物において使用が可能なペルオキシド硬化反応に関与可能なハロゲンを含むフルオロエラストマーとしては、周知のフルオロエラストマーが挙げられる。典型的に、ペルオキシド硬化反応に関与可能なハロゲンは臭素またはヨウ素であり、フルオロエラストマーに含まれるそれらの量は一般的に、フルオロエラストマーの全重量に対して0.001重量%と5重量%の間であり、好ましくは0.01重量%と2.5重量%の間である。ペルオキシド硬化反応に関与可能なハロゲンは鎖に沿って、および/または末端位置に存在し得る。

20

【0021】

ペルオキシド硬化反応に関与可能なハロゲンを鎖に沿って導入するために、フルオロエラストマーの塩基性モノマーの共重合を適切なフッ素化硬化サイトモノマーを用いて行う(例えば、米国特許第4,745,165号、同第4,831,085号および同第4,214,060号を参照のこと)。かかるコモノマーを例えば次のものから選択することができる。

【0022】

(a) 次式

30



[式中、ZはBrまたはIであり、R<sub>f</sub>は任意に塩素および/またはエーテル酸素原子を含む(ペル)フルオロアルキレンC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>である]を有するブromo-またはヨード-(ペル)フルオロアルキル-ペルフルオロビニルエーテル、例えば、BrCF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、BrCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、BrCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>CFBrCF<sub>2</sub>-O-CF=CF<sub>2</sub>等。

【0023】

(b) 次式



[式中、Z'はBrまたはIであり、R'<sub>f</sub>は任意に塩素原子を含む(ペル)フルオロアルキレンC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>である]を有するもののようなブromo-またはヨード-(ペル)フルオロオレフィン、例えば、ブromotriフルオロエチレン、4-ブromo-ペルフルオロブテン-1等、または1-ブromo-2,2-ジフルオロエチレン、および4-ブromo-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1のようなブromoフルオロオレフィン。

40

【0024】

(c) 臭化ビニルおよび4-ブromo-1-ブテンのような非フッ素化ブromo-オレフィン。

【0025】

最終ポリマーの硬化サイトコモノマーから誘導されるユニットは、一般的に、0.01モル%と5モル%との間、好ましくは0.1モル%と1モル%との間に含まれる量で存在す

50

る。

【0026】

硬化サイトモノマーの代わり、またはそれに加えて、フルオロエラストマーは末端位置に、米国特許第4,501,869号に記載の通り、ポリマー調製中に反応媒体に導入された適切な連鎖移動剤から誘導されるか、または適切な開始剤から誘導された硬化サイト成分を含有し得る。有用な開始剤の例としては、 $n$ が1~10である $X(CF_2)_nSO_2Na$  [式中、 $X$ はBrまたはIである]が挙げられる。

【0027】

連鎖移動剤の例としては、式 $R_f Br_x$  [式中、 $R_f$ は $x$ 価の(ペル)フルオロアルキル基 $C_1 \sim C_{12}$ 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。例としては、 $CF_2 Br_2$ 、 $Br(CF_2)_2 Br$ 、 $Br(CF_2)_4 Br$ 、 $CF_3 CF Br CF_2 Br$ 等が挙げられる。適切な連鎖移動剤のさらなる例は、米国特許第4,000,356号に開示されている。末端位置の硬化サイト成分の量は一般的に、フルオロエラストマー重量に対して、0.001重量%と3重量%の間、好ましくは0.01重量%と1重量%の間で含まれる。

【0028】

本発明による硬化性フルオロエラストマー組成物に含有されるフルオロエラストマーは一般的に、実質的に非晶質であり、すなわち融点を全く示さないか、ほとんど示さないポリマーである。典型的な分子量範囲は、 $10^4 \sim 5 \times 10^5$  g/molである。最適な分子量は所望の用途次第であり、日常的な実験を通して当業者は容易に決定できる。フルオロポリマーは、フッ素化二重結合を有するエチレン系不飽和モノマーのようなエチレン系不飽和およびフッ素化モノマー(すなわち、二重結合の1つ以上の炭素原子が1つ以上のフッ素原子を有するもの)から誘導される主要部の反復単位を含む。

【0029】

本発明に関連するフルオロエラストマーとしては、フルオロエラストマーならびに完全にフッ素化されていないエラストマーが挙げられる。硬化性フルオロエラストマー組成物のフルオロエラストマーとしては、当業者に既知のフルオロエラストマーのいずれも挙げることができ、特に、VDFをベースとするエラストマーおよびTFEをベースとするものが挙げられる。好ましいフルオロエラストマーは、1つ以上の次のフルオロモノマー：フッ化ビニリデン(VDF)、ヘキサフルオロプロペン(HFP)、例えば、ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)のようなペルフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)といったフッ素化ビニルエーテル、フッ素化アリルエーテル、テトラフルオロエチレン(TFE)、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、トリフルオロエチレンおよびそれらの混合物から誘導された反復単位を有するポリマーである。さらに前記フルオロモノマーは、硬化サイトモノマー(CSM)のような他の化合物および/またはエチレン(E)およびプロピレン(P)のような非フッ素化オレフィンモノマーと共重合されてよい。好ましいエラストマーは、フッ化ビニリデンと、各二重結合炭素原子上に少なくとも1つのフッ素原子置換基を含有する、少なくとも1つの末端エチレン系不飽和フルオロモノマーとのコポリマーである。前記フルオロモノマーの各炭素原子はフッ素のみにより置換されており、任意に塩素、水素、低級フルオロアルキル基または低級フルオロアルコキシ基により置換されている。コポリマーの具体例としては、例えば、次のようなモノマー：VDF-HFP、VDF-TFE-HFP、VDF-TFE-PAVE、TFE-PAVEおよびE-TFE-PAVEの組み合わせを有するコポリマーが挙げられる。ペルオキシド硬化性フルオロエラストマー組成物に必要な硬化サイト成分をポリマーに含ませるために、これらのポリマーは硬化サイトモノマー(CSM)および/またはハロゲン含有連鎖移動剤もしくは開始剤によりさらに変性されることは当業者には理解されるだろう。

【0030】

硬化性フルオロエラストマー組成物で使用するための、さらなるフルオロエラストマーとしては、TFEまたはVDFをベースとするもの、およびモノマーとして1つ以上のペ

10

20

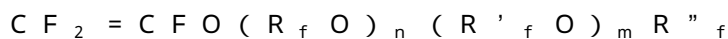
30

40

50

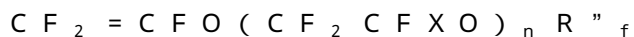


ルフルオロビニルエーテルを含むものが挙げられる。適切なペルフル素化ビニルエーテルの例は、次式

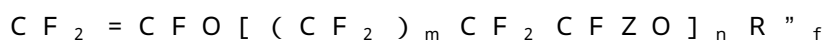


[式中、 $R_f$  および  $R'_f$  は、2～6の炭素原子を有する異なる直鎖または分枝鎖ペルフルオロアルキレン基であり、 $m$  および  $n$  は独立して0～10であり、 $R''_f$  は1～6の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基である]で表されるものである。

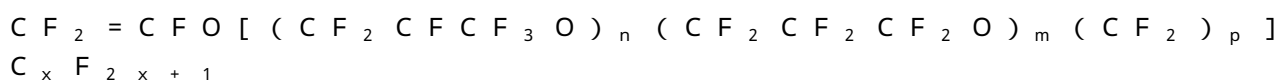
好ましい種類のペルフルオロビニルエーテルとしては、次式



[式中、 $X$  はFまたは $CF_3$ であり、 $n$  は0～5であり、 $R''_f$  は1～6の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基である]で表されるペルフルオロアルキルビニルエーテルが挙げられる。最も好ましいペルフルオロ(アルキルビニル)エーテルは、 $n$  が0または1であり、かつ $R''_f$  が1～3の炭素原子を含有するものである。かかるペルフル素化エーテルの例としては、ペルフルオロ(メチルビニル)エーテル、ペルフルオロ(エチルビニル)エーテル、およびペルフルオロ(プロピルビニル)エーテルが挙げられる。他の有用なペルフルオロビニルエーテルとしては、次式

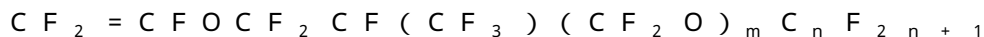


[式中、 $R''_f$  は1～6の炭素原子を有するペルフルオロアルキル基であり、 $m = 0$  または1であり、 $n = 0 \sim 5$  であり、かつ $Z = F$  または $CF_3$  である]で表される化合物が挙げられる。この種類の好ましい構成は、 $R''_f$  が $C_3F_7$  であり、 $m = 0$  であり、そして $n = 1$  であるものである。本発明で有用な追加的なペルフルオロビニルエーテルモノマー



[式中、 $m$  および  $n = 1 \sim 10$  であり、 $p = 0 \sim 3$  であり、かつ  $x = 1 \sim 5$  である]で表される化合物が挙げられる。この種類の好ましい構成は、 $n = 0 \sim 1$  であり、 $m = 0 \sim 1$  であり、かつ  $x = 1$  である化合物である。

なお、ペルフルオロビニルエーテルのさらなる例としては、ペルフルオロ(アルコキシビニル)エーテル:



[式中、 $n = 1 \sim 5$  であり、 $m = 1 \sim 3$  であり、好ましくは  $n = 1$  である]が挙げられる。

有用なペルフルオロビニルエーテルの具体例としては、 $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_3$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3OCF_3$  および  $CF_2 = CFOCF_2CF_2OCF_3$  が挙げられる。

#### 【0031】

硬化性フルオロエラストマー組成物のフルオロエラストマーは一般的に、VDF、TFE および/またはCTFEから誘導される反復単位20～85モル%、好ましくは50～80モル%を含み、1つ以上の他のフッ素化エチレン系不飽和モノマーおよび/または1つ以上の非フッ素化 $C_2 \sim C_8$  オレフィン、例えばエチレンおよびプロピレンで共重合される。フッ素化エチレン系不飽和モノマーから誘導される単位は、存在する場合、一般的に5モル%と45モル%との間、好ましくは10モル%と35モル%との間である。非フッ素化モノマーの量は、存在する場合、一般的に0モル%と50モル%との間、好ましくは1モル%と30モル%との間である。

#### 【0032】

硬化性フルオロエラストマー組成物で使用するためのフルオロエラストマーの調製は、当該分野で周知の方法に従って、ラジカル系開始剤(例えば、過硫酸塩、過リン酸塩またはアルカリもしくはアンモニウム炭酸塩もしくは過炭酸塩)の存在下で、任意に第一鉄塩もしくは銀塩、または他の容易に酸化可能な金属を用いて、水性エマルジョンでモノマーを共重合することにより行うことができる。例えば、(ペル)フルオロアルキル系カルボキシレートまたはスルホネート(例えば、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム)または(

10

20

30

40

50

ペル)フルオロポリオキシアルキレン系のような界面活性剤、あるいは当該分野で既知の他のものも一般的に反応媒体中に存在する。

【0033】

重合が終了した時、フルオロエラストマーは一般的に、電解質の添加による凝結または冷却によるような従来法によりエマルジョンから単離される。あるいは周知の技術に従って、塊または懸濁液で、適切なラジカル系開始剤が存在する有機液中で、重合反応を行うことができる。重合反応は一般的に、10MPaまでの圧力で25と150との間の温度で行われる。

【0034】

本発明で使用するための適切なペルオキシド硬化剤は、硬化温度で遊離基を発生するものである。50より高い温度で分解するジアルキルペルオキシドまたはビス(ジアルキルペルオキシド)が特に好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素と結合した第三級炭素原子を有するジ第三級ブチルペルオキシドを使用することが好ましい。この種類の中で最も有用なペルオキシドは、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)ヘキサンである。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、  
,'-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]カーボネートのような化合物から他のペルオキシドを選択することができる。一般的に、100部のペルフルオロエラストマーに対して約1~3部のペルオキシドを使用する。

【0035】

硬化剤系の一部として通常、組成物と混合されるもう一種の材料は、有用な硬化をもたらすためにペルオキシドと協同することができるポリ不飽和化合物から構成される助剤である。100部のフルオロエラストマーに対して0.1~10部に等しい量で、好ましくは100部のフルオロエラストマーに対して2~5部の量でこれらの助剤を添加することができる。フルオロエラストマー組成物中でシロキサンまたはシラザン化合物を使用するため、低レベルの助剤でさえ優れた機械的および物理的特性をもたらし、結果としてフルオロエラストマー組成物の加工の改良を達成することができる。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;トリアリルトリメリテート;トリ(メチルアリル)イソシアヌレート;トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン;トリアリルホスフィット;N,N-ジアリルアクリルアミド;ヘキサリルホスフォアミド;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;N,N'-m-フェニレンビスマレイミド;ジアリル-フタレートおよびトリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレートが挙げられる。特に有用なも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、EPA 0661304 A1、EPA 0784064 A1およびEPA 0769521 A1に開示されるビス-オレフィンが挙げられる。

【0036】

意図された使用条件でそれらが十分な安定性を有することを条件として、フルオロエラストマー配合で典型的に利用されるカーボンブラック、安定剤、可塑剤、潤滑剤、充填剤および加工助剤のような添加剤を、本発明の組成物中に組み入れることができる。特に、ペルフルオロポリエーテルの組み入れにより、低温特性を増強することができる(米国特許第5,268,405号を参照のこと)。

【0037】

組成物のモジュラス、引張強さ、伸び率、硬度、耐摩耗性、導電性および加工性の平衡を保つための手段として、カーボンブラック充填剤をエラストマー中で使用する。適切な例としては、N-991、N-990、N-908およびN-907で示されるMTブラック(メディウムサーマルブラック)、ならびに大粒径ファーネスブラックが挙げられる。使用する場合、1~70phrの大粒径ブラックが一般的に十分である。

## 【0038】

任意で弱酸塩との組み合わせでCa、Mg、Pb、Zn、Alのような多価金属の酸化物および/または水酸化物を、一般的に硬化性フルオロエラストマー組成物に添加する。フルオロエラストマーの重量に対して1重量%～15重量%、好ましくは2重量%～10重量%の量で、かかる酸化物および/または水酸化物が組成物中に存在してよい。

## 【0039】

加えて、フルオロポリマー充填剤も組成物中に存在してよい。一般的に、100部のフルオロエラストマーに対して1部から50部のフルオロポリマー充填剤が使用される。フルオロポリマー充填剤を微細に分割することができ、硬化性フルオロエラストマー組成物の製造および硬化で利用される最高温度で、固体である可塑性フルオロポリマーを容易に分散することができる。固体とは、部分的に結晶である場合、フルオロエラストマーの加工温度より高い結晶融解温度を有するフッ素樹脂を意味する。フルオロポリマー充填剤の例は、例えばEP 708797号に開示されている。

10

## 【0040】

従来ゴム加工装置でフルオロエラストマー、ペルオキシド硬化剤、ポリシロキサンおよび他の添加剤を混合することにより硬化性フルオロエラストマー組成物を調製してもよい。かかる装置は、ゴム用ロール機、バンバリーミキサーのような内部ミキサー、および混合押出機を含む。

## 【0041】

硬化性フルオロエラストマー組成物は、ガスカート、チューブおよびシールのような物品の製造に有用である。かかる物品は、様々な添加剤と硬化性組成物との配合物を圧力下で成型し、一部を硬化し、次いで後硬化サイクルを受けさせることにより製造される。

20

## 【0042】

以下の実施例は、本発明をさらに説明する。これらの実施例において、特性を以下の通り試験した。

## 【0043】

ASTM D 5289-95に従って、177で、予熱せず、12分の経過時間（他に特記されない限り）および0.5°アークでモンサント・ムービング・ダイ・レオメーター（Monsanto Moving Die Rheometer）（MDR）モデル2000を使用して、配合された混合物で硬化レオロジー試験を実行した。最小トルク（ML）、最大トルク（MH）に関して値を得た。すなわち、プラトーが得られなかった時か、または最大が得られた時に特定された時間で達成された最高トルクを測定した。t<sub>2</sub>（トルクがMLより2単位増加する時間）、t'<sub>50</sub>（トルクがML+0.5[MH-ML]に達する時間）およびt'<sub>90</sub>（トルクがML+0.9[MH-ML]に達する時間）も報告した。ニュートンメートル（dNm）でトルクを報告する。

30

表示量の時間および温度で約6.9メガパスカル（MPa）でプレスすることにより、物理的特性決定のためのプレス硬化試料（他に特記されない限り、150×150×2.0mmシート）を調製した。

循環空気オープンにプレス硬化試料を置くことにより、後硬化試料を調製した。

オープンを表示温度で保持し、試料を表示時間量で処理した。

40

単位面積あたりの力をメガパスカル（MPa）で報告する。

ASTM D-412に従って物理的特性を得、ASTM D 2240に従って硬度を得た。

70時間、200で圧縮された0.139インチ（3.5mm）のO-リングを使用して、ASTM D 395-89方法Bに従って圧縮永久歪を決定した。結果を%で報告する。

## 【0044】

試験例1（比較）：

3.67：1の重量比でTFEおよびプロピレンからフルオロエラストマーを誘導し、水性エマルジョン重合により臭素硬化サイトモノマーとして1.8重量%のプロモ-トリフ

50

ルオロエチレンを調製した。硬化性フルオロエラストマー組成物をそれらと配合した。硬化性フルオロエラストマー組成物は58のASTM D-1646によるムーニー粘度ML1+10(121)を有し、組成は次の通りであった。

フルオロエラストマー 100g

ペルオキシド開始剤としてのバロックス(Varox)(登録商標)DBPH-50(CaCO<sub>3</sub>キャリア上50%の2,5ジメチル2,5ジ(t-ブチルペルオキシド)ヘキサン) 2.5g

シリカキャリア上72%のトリアリル-イソシアヌレート(TAIC) 3.5g  
Ca(OH)<sub>2</sub> 3g

N-990カーボンブラック 30g

この試料に関する結果を表1に示す。

10

【0045】

試験例2:

類似組成を用いるが、1,1,2,2テトライソプロピルジシロキサン(ユナイテッド-ケミヒュルス(United-Chem-Huls)から入手可能)1.4gを添加して、試験例1を繰り返した。この量は、100gのフルオロエラストマーに対して11.4ミリモルのSi-H官能性を表す。シロキサン添加剤の揮発を低下させるために、この試料を160で30分間プレス硬化した。結果を表1に示す。

【0046】

試験例3:

類似組成を用いるが、ユナイテッド-ケミ(United-Chem)(ヒュルス(Huls))からの1,3ジフェニル-1,1,3,3-テトラキス(ジメチルシロキシ)ジシロキサン(D-6170)1.5gを添加して、試験例1を繰り返した。この量は、100gのフルオロエラストマーに対して11.4ミリモルのSi-H官能性を表す。データを表1に示す。

20

【0047】

試験例4:

類似組成を用いるが、単一液体相が得られるまで1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロシロキサンと水との等モル混合物を50まで加熱することにより調製されたシロキサン0.68gを添加して、試験例1を繰り返した。シロキサンの量は、100gのフルオロエラストマーに対して11.4ミリモルのSi-H官能性を表す。データを表1に示す。シロキサン添加剤の揮発を低下させるために、この試料を160で30分間プレス硬化した。

30

【0048】

試験例5:

類似組成を用いるが、580g/モルの数平均分子量を有する水素化物末端ポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS-H580)3.3gを添加して、試験例1を繰り返した。この量は、100gに対して11.4ミリモルのSi-H官能性を表す。データを表1に示す。

【0049】

40

試験例6:

類似組成を用いるが、390g/モルの数平均分子量を有するポリ(メチル-ヒドロシロキサン)0.89gを添加して、試験例1を繰り返した。この量は、100gのフルオロエラストマーに対して11.4ミリモルのSi-H官能性を表す。データを表1に示す。この試料を、シロキサン添加剤の揮発を低下させるために、160で30分間プレス硬化した。

【0050】

試験例7:

類似組成を用いるが、55/45重量%組成および950g/モルの数平均分子量を有するポリ(ジメチルシロキサン-コ-メチルヒドロシロキサン)のコポリマー1.84gを

50

添加して、試験例 1 を繰り返した。この量は、100 g のフルオロエラストマーに対して 11.4 ミリモルの Si-H 官能性を表す。データを表 1 に示す。

【0051】

試験例 2 ~ 7 と試験例 1 との結果を比較すると、全ての場合において本発明によるシロキサン化合物の添加によって、より高いトルクが達成されることは明白である。さらに、伸び率を実質的に低下させることなく、より高い引張強さおよびモジュラスが観測される。同様に、本発明による試験例（試験例 2 ~ 7）において、圧縮永久歪が低下する。

【0052】

試験例 8（比較）：

58 のムーニー粘度（121、1、19 ML）を有する比較試験例 1 に記載の硬化性フルオロエラストマー組成物を 190 で射出成型した。4 キャピティーの O-リング 鋳型をアンダーフィル（underfilled）し、全ての O-リングを廃棄した。鋳型の充填時間は 4.7 秒であった。

【0053】

試験例 9：

試験例 8 で使用されたものと同じ組成物を、580 g / モルの平均 MW および 11.4 ミリモル / 100 g の Si-H の平均等量を有する追加のポリシロキサン（PDMS-H 580）3.3 phr（100 重量部のフルオロエラストマーに対する重量部）と混合した。配合物のムーニー粘度は 47 まで低下した。試験例 8 で使用されたものと同じ条件下で配合ゴムを射出成型した。全ての射出ショットが鋳型を充填し、優れた品質の O-リングを得た。鋳型の充填時間は、わずか 3.1 秒であった。

【0054】

【表 1】

表 1：試験例 1 ~ 7 の硬化レオロジーおよび物理的特性

	試験例番号						
	1	2	3	4	5	6	7
MDR (177C, 12')							
ML (N*m)	0.19	0.18	0.2	0.23	0.18	0.21	0.20
MI (N*m)	1.24	1.40	1.63	1.39	1.50	1.34	1.34
Δトルク (N*m)	1.05	1.22	1.43	1.16	1.32	1.13	1.14
ts <sub>2</sub> , 分	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8
t'50, 分	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3	1.4	1.3
t'90, 分	5.4	4.9	3.4	4.3	3.6	5.5	5.1
タンΔ	0.12	0.10	0.11	0.12	0.11	0.12	0.12
プレス硬化							
	177C/10'	160C/30'	177C/10'	160C/30'	177C/10'	160C/30'	177C/10'
引張 (Mpa)	10.7	12.2	14.5	13.6	13.4	14.3	10.8
伸び率 (%)	160	150	150	150	160	150	150
モジュラス (Mpa)	4.8	5.4	6.6	5.8	5.5	5.7	5.5
ショア "A"	65	65	66	65	66	66	65
後硬化							
	230C/16 時間	230C/16 時間	230C/16 時間	230C/16 時間	230C/16 時間	230C/16 時間	230C/16 時間
引張 (Mpa)	12.2	17.0	18.6	17.1	16.7	17.7	16.3
伸び率 (%)	130	140	140	140	140	140	150
モジュラス (Mpa)	7.9	9.4	10.1	7.7	8.8	9.7	9.1
ショア "A"	71	71	70	71	69	71	71
圧縮永久歪, 200C/70 時間							
永久歪%	33	29	30	32	24	26	26

【0055】

試験例 10（比較）：

硬化サイトモノマーとして 1, 1 - ジフルオロ - 2 - ブロモエチレン（BDFE）とともに、市販品として入手可能な 70, 3% F フルオロエラストマーターポリマー、ダイネオン（Dyneon）<sup>T M</sup> FLS - 2650（ダイネオン LLC（Dyneon LLC）から入手可能）を使用して、ペルオキシド硬化性フルオロエラストマーを調製した。

硬化性フルオロエラストマー組成物は48のASTM D-1646によるムーニー粘度ML1+10(121)を有し、次の組成から構成された。

フルオロエラストマー 100g

ペルオキシド開始剤としてのパロックス(Varox)(登録商標)DBPH-50(CaCO<sub>3</sub>キャリア上50%の2,5ジメチル2,5ジ(t-ブチルペルオキシド)ヘキサン) 2.5g

シリカキャリア上72%のトリアリル-イソシアヌレート(TAIC) 3.5g

Ca(OH)<sub>2</sub> 3g

N-990カーボンブラック 30g

結果を表2に示す。

10

【0056】

試験例11および12:

試験例11および12においては3.3gのポリシロキサンPDMS-H 580を組成物に追加的に添加したことを除いて、試験例11および12において、試験例10に記載のものと同様の硬化性フルオロエラストマー組成物を調製した。TAICのレベルが3.5gから2.5gまで低下された点で、試験例12はさらに異なった。

結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

表2: 試験例10~12の硬化レオロジーおよび物理的特性

20

	試験例10	試験例11	試験例12
MDR (177C, 12')			
ML, N*m	0.20	0.18	0.18
MH, N*m	1.41	1.58	1.23
Δトルク, N*m	1.21	1.40	1.05
ts2, 分	0.6	0.7	0.7
t'50, 分	1.0	1.0	1.0
t'90, 分	3.6	2.0	2.0
タンΔ	0.14	0.14	0.14

30

プレス硬化	177C/10'	177C/10'	177C/10'
引張 (MPa)	11.2	9.0	7.2
伸び率 (%)	280	320	370
モジュラス (MPa)	4.5	3.7	2.6
ジュロ, ショア "A"	73	74	70

後硬化	230C/16時間	230C/16時間	230C/16時間
引張 (MPa)	14.0	13.8	13.9
伸び率 (%)	230	250	290
モジュラス (MPa)	4.7	5.0	4.1
ジュロ, ショア "A"	76	76	73

40

## 【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  
6 June 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/44264 A2

(51) International Patent Classification: C08L 27/12, 27/18, C08K 5/54, 5/544 // (C08L 27/18, 83:04) (C08L 27/18, 83:14) (74) Agents: LILLY, James V. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(21) International Application Number: PCT/US01/44527 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), 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, SK (utility model), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) International Filing Date: 29 November 2001 (29.11.2001) (25) Filing Language: English (26) Publication Language: English (30) Priority Data: 60/250,457 1 December 2000 (01.12.2000) US (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US], 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). (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).

(72) Inventors: HINTZER, Klaus; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). KOLB, Robert E.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). SCOTT, Peter J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). HARE, Erik D.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). COGGIO, William D.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). Published: — without international search report and to be republished upon receipt of that report 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 02/44264 A2

(54) Title: CURABLE FLUOROELASTOMER COMPOSITIONS COMPRISING HYDRO SILOXANES OR HYDRO SILAZANES

(57) Abstract: The present invention provides a curable fluoroelelastomer composition comprising:(a) a fluoroelelastomer comprising a cure site component having a halogen capable of participation in a peroxide cure reaction;(b) an organic peroxide; and(c) a siloxane or silazane comprising one or more -SiH groups.The curable fluoroelelastomer compositions generally show improved processing and the resulting cured fluoroelelastomers generally have improved mechanical and physical properties.

WO 02/44264

PCT/US01/44527

**CURABLE FLUOROELASTOMER COMPOSITIONS COMPRISING  
HYDRO SILOXANES OR HYDRO SILAZANES**

5 **DESCRIPTION**

Field of the Invention

The present invention relates to peroxide curable fluoroelastomer compositions. In particular the present invention relates to such compositions that include a siloxane or silazane that contains one or more SiH functionalities. The invention further relates to a method of curing  
10 such compositions and to shaped articles obtained from curing such compositions.

Background of the Invention.

15 Fluoroelastomers (elastomeric perfluoropolymers) and in particular perfluoroelastomers are polymeric materials which exhibit outstanding high temperature tolerance and chemical resistance. Consequently, such compositions are particularly adapted for use as seals and gaskets in systems in which elevated temperatures and/or corrosive chemicals are encountered. They are useful in industries such as, chemical processing, semiconductor, aerospace, petroleum, automotive etc.

20 The outstanding properties of fluoropolymers are largely attributable to the stability and inertness of the copolymerized fluorinated monomer units which make up the major portion of the polymer backbone, e.g., tetrafluoroethylene (TFE), vinylidene fluoride (VDF), hexafluoropropylene (HFP), chlorotrifluoroethylene (CTFE) and perfluoro(alkyl vinyl) ethers (PAVE). In order to completely develop elastomeric properties, fluoropolymers are typically  
25 crosslinked, i.e. vulcanized. The fluoroelastomers can be ionically cured by addition of suitable curing agents (for instance polyhydroxylic compounds, such as Bisphenol AF or Bisphenol A), and accelerators (for instance ammonium, phosphonium, or aminophosphonium salts), and in the presence of bivalent metals oxides and/or hydroxides (for instance MgO, Ca(OH)<sub>2</sub>).

30 Peroxide-curable fluoroelastomers have also been developed, which contain iodine and/or bromine atoms along the polymeric chain and/or in terminal position. Such iodine and/or bromine atoms can be introduced by suitable iodinated and/or brominated comonomers, or by using iodinated and/or brominated chain transfer agents during the polymer preparation (see for instance U.S. Pat. Nos. 4,243,770, 4,501,869 and 4,745,165). Curing such polymers in the



WO 02/44264

PCT/US01/44527

presence of free radicals, coming for instance from a peroxide, the iodine and/or bromine atoms act as cure-sites owing to the homolytic scission of the carbon-halogen bonds.

5 Although cured fluoroelastomers with good physical properties can be obtained from these so-called peroxide curable fluoroelastomers, there is a desire to further improve these compositions. US 5,656,697 discloses peroxide curable fluoroelastomer compositions that show improved cure speed and good cross-link density. This is accomplished by adding to the composition certain metal-organic hydrides including for example silylhydride compounds.

10 US 5,902,857 teaches to add a bisolefin compound to the compositions of US 5,656,697 to improve certain mechanical properties of cured fluoroelastomers obtainable from such compositions. The bisolefin compound is taught to act as a coagent in the curing reaction.

15 Despite the many different peroxide-curable fluoroelastomer compositions known in the art, it would be desirable to find further compositions having beneficial properties. In particular, it would be desirable to find compositions that allow for easy, cost-effective processing such as, for example, good mold release and reduced mold fouling, as well as compositions that have good curing properties such as speed of cure and cross-link density. Furthermore, the cured elastomers obtainable from such compositions desirably have excellent physical and mechanical  
20 properties including high tensile strength, high elongation at break, and low compression set.

#### Summary of the Invention.

The present invention provides a curable fluoroelastomer composition comprising:

- 25 (a) a fluoroelastomer comprising a cure site component having a halogen capable of participation in a peroxide cure reaction;  
(b) an organic peroxide; and  
(c) a siloxane or silazane comprising one or more SiH groups.

In a specific embodiment of the invention, the siloxane or silazane comprises one or more -QSiH groups wherein Q is oxygen (O) or nitrogen (N).

30

It has been found in connection with the invention that such curable composition can be readily cured at high speed and to a good cross-link density. Moreover, cured fluoroelastomers can be obtained that have good physical and mechanical properties. Further, the compositions

WO 02/44264

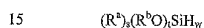
PCT/US01/44527

generally have improved processing properties, in particular better mold release, less mold fouling, improved skin-cure properties and better flow characteristics.

- The invention also provides a method of making shaped articles by curing the curable fluoroelelastomer composition and to the shaped fluoroelelastomeric articles obtainable from such method.

#### Detailed Description of the Invention.

- The siloxanes for use in the curable fluoroelelastomer composition are compounds that include one or more Si-O bond and at least one SiH group, preferably an -O-SiH group. The siloxanes for use in this invention include low molecular weight compounds as well as polysiloxanes which comprise repeating siloxy groups. The polysiloxanes can be linear, branched or cyclic. Examples of low molecular weight siloxanes include for example alkoxy silanes corresponding to the formula:



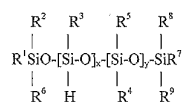
- wherein each  $R^a$  independently represents an alkyl group such as for example methyl or ethyl or another lower alkyl ( $C_1$ - $C_7$  alkyl group) or an alkyl group substituted with a substituent such as for example an aryl group, an ester, an alkoxy etc., or aryl group optionally substituted such as for example with an alkyl group, an ester, an alkoxy etc., each  $R^b$  independently represents an alkyl group, preferably a lower alkyl group and which may optionally be substituted, t and w represent an integer of at least 1 and the sum of s+t+w being 4. Examples of siloxanes according to the above formula include  $HSi(OCH_2CH_3)_3$  and  $(CH_3)_2(CH_3CH_2O)SiH$ .

- In accordance with another embodiment in connection with the present invention, the siloxane is a polysiloxane (oligomer or polymer), comprising a polysiloxy backbone. Such polymer or oligomer may be terminated by an SiH group and/or may contain SiH groups distributed along the backbone. The SiH groups may form part of the backbone or they can be present in a side group attached to the backbone.

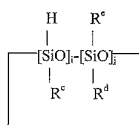
- For example, polysiloxanes for use in the curable fluoroelelastomer compositions of the invention include those that correspond to the formula:

WO 02/44264

PCT/US01/44527



- wherein  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  each independently represents hydrogen, an alkoxy group, an alkyl optionally substituted such as for example with an aryl group, an ester, an alkoxy etc., or aryl group optionally substituted such as for example with an alkyl group, an ester, an alkoxy etc.,  $R^4$  and  $R^5$  each independently represents an alkoxy group, an alkyl or aryl group each of which may optionally be substituted,  $x$  represents a value of 0 to 150,  $y$  represents a value of 0 to 150 and with the proviso that when  $x=0$ , at least one of  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  represents a hydrogen atom.
- 10 Specific examples of siloxanes for use in the curable fluoroelastomer composition include 1,1,3,3 tetraisopropyl disiloxane, diphenyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylsiloxy)disiloxane available from United Chem, silylhydride terminated poly(dimethylsiloxane), poly(methyl hydro siloxane) and copolymers of dimethylsiloxane and methylhydrosiloxane.
- 15 Further siloxanes for use in this invention may be cyclic such as those corresponding to the formula:



- wherein  $R^e$  represents hydrogen, an alkyl group or an aryl group,  $R^d$  and  $R^c$  each independently represents an alkyl or aryl group,  $i$  is at least 1 and the sum of  $i+j$  is at least 3. Specific examples of cyclic siloxanes according to the above formula are 1,3,5-trimethyl cyclosiloxane and 1-phenyl-3,3,5,5-tetramethyl cyclosiloxane.

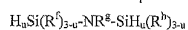
WO 02/44264

PCT/US01/44527

Polysiloxanes and siloxanes having OSiH groups are known in the art and can be produced according to well-known procedures such as disclosed in for example: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, V15, Silicones, pgs. 204-308, John Wiley & Sons, 1989. Siloxanes having OSiH groups are also generally commercially available. It will be apparent to one skilled art that the appropriate siloxane or polysiloxane for use in a curable fluoroelastomer composition will dependent on the intended application of the fluoroelastomer and the desired processing conditions thereof. Preferably, the siloxane or polysiloxane will have a molecular weight between 150g/mol and 10 000g/mol.

10

Alternatively to a siloxane or in addition thereto, the curable fluoroelastomer composition may comprise a silazane or a polysilazane. Preferably, the silazane has at least one NSiH group. Suitable silazanes include for example disilazanes corresponding to the formula:



15

wherein u is 1 or 2, R<sup>f</sup> and R<sup>h</sup> each independently represents an alkyl group or an aryl group and R<sup>g</sup> represents hydrogen, an alkyl group or an aryl group. A specific example of a silazane is HSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H.

20 The amount of siloxane and/or silazane in the curable fluoroelastomer composition is generally between 0.1 and 10 parts by weight for 100 parts by weight of the fluoroelastomer, preferably between 0.5 and 5 parts by weight for 100 parts by weight of the fluoroelastomer, most preferably between 1 and 4 parts by weight for 100 parts by weight of the fluoroelastomer.

25 The siloxane and/or silazane compound may be included into the curable fluoroelastomer composition as a precursor which during preparation or further processing of the curable fluoroelastomer composition converts into a siloxane or silazane having one or more OSiH functionalities. For example, a chlorosilane may be used as a precursor. Such chlorosilanes are known to hydrolyse in the presence of water into silanols so that a siloxane having one or more OSiH functions may thereby form.

30

The fluoroelastomers containing a halogen capable of participating in a peroxide cure reaction that can be used in the curable fluoroelastomer composition include well known

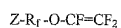
WO 02/44264

PCT/US01/44527

fluoroelastomers. Typically, the halogen capable of participating in a peroxide cure reaction is bromine or iodine and the amounts thereof comprised in the fluoroelastomer are generally between 0.001 and 5%, preferably between 0.01 and 2.5%, by weight with respect to the total weight of the fluoroelastomer. The halogen capable of participating in a peroxide cure reaction can be present along the chain and/or in terminal position.

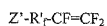
In order to introduce halogens, which are capable of participation in the peroxide cure reaction, along the chain, the copolymerization of the basic monomers of the fluoroelastomer is carried out with a suitable fluorinated cure-site monomer (see for instance U.S. Pat. Nos. 4,745,165, 4,831,085, and 4,214,060). Such comonomer can be selected for instance from:

(a) bromo- or iodo- (per)fluoroalkyl-perfluorovinylethers having the formula:



wherein Z is Br or I,  $R_f$  is a (per)fluoroalkylene  $C_1-C_{12}$ , optionally containing chlorine and/or ether oxygen atoms; for example:  $BrCF_2-O-CF=CF_2$ ,  $BrCF_2CF_2-O-CF=CF_2$ ,  $BrCF_2CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ ,  $CF_3CFBrCF_2-O-CF=CF_2$ , and the like;

(b) bromo- or iodo (per)fluoroolefins such as those having the formula:



wherein  $Z'$  is Br or I,  $R'_f$  is a (per)fluoroalkylene  $C_1-C_{12}$ , optionally containing chlorine atoms; for instance: bromotrifluoroethylene, 4-bromo-perfluorobutene-1, and the like; or bromofluoroolefins such as 1-bromo-2,2-difluoroethylene and 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene-1;

(c) non-fluorinated bromo- olefins such as vinyl bromide and 4-bromo-1-butene.

The units derived from the cure site comonomer in the final polymer are present in amounts generally comprised between 0.01 and 5% by moles, preferably between 0.1 and 1% by moles.

WO 02/44264

PCT/US01/44527

In replacement of or in addition to the cure site comonomer, the fluoroelastomer can contain a cure site component in terminal position, deriving from a suitable chain transfer agent introduced in the reaction medium during the polymer preparation, as described in U.S. Pat. No. 4,501,869 or derived from a suitable initiator. Examples of useful initiators include

5 X(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>2</sub>Na with n=1 to 10 (where X is Br or I).

Examples of chain transfer agents include those having the formula R<sub>f</sub>Br<sub>x</sub>, wherein R<sub>f</sub> is a x-valent (per)fluoroalkyl radical C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, while x is 1 or 2. Examples include CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Br(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br, Br(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br, CF<sub>3</sub>CFBrCF<sub>2</sub>Br, and the like. Further examples of suitable chain

10 transfer agents are disclosed in US 4,000,356. The amount of cure site component in terminal position is generally comprised between 0.001 and 3%, preferably between 0.01 and 1%, by weight with respect to the fluoroelastomer weight.

The fluoroelastomer contained in the curable fluoroelastomer compositions according to the invention is generally a polymer that is substantially amorphous, i.e. displaying no or hardly any

15 melting point. Typical molecular weight ranges are from 10<sup>4</sup> to 5x10<sup>5</sup> g/mol. The optimal molecular weight will depend on the desired application and can be easily determined by one skilled in the art through routine experimentation. The fluoropolymer comprises a major portion of repeating units that are derived from an ethylenically unsaturated and fluorinated monomer,

20 such as an ethylenically unsaturated monomer having a fluorinated double bond (i.e. one or more of the carbon atoms of the double bond carry one or more fluorine atoms).

Fluoroelastomers in connection with the present invention include perfluoroelastomers as well as elastomers that are not fully fluorinated. The fluoroelastomers of the curable fluoroelastomer

25 composition can include any of the fluoroelastomers known to those skilled in the art and include in particular those elastomers that are based on VDF as well as those that are based on TFE. Preferred fluoroelastomers are polymers that have repeating units derived from one or more of the following fluoromonomers: vinylidene fluoride (VDF), hexafluoropropene (HFP), fluorinated vinyl ethers such as perfluoroalkyl vinyl ethers (PAVE), e.g. perfluoro(methyl vinyl

30 ether) (PMVE), fluorinated allyl ethers, tetrafluoroethylene (TFE), 1-hydropentafluoropropene, trifluoroethylene, and mixtures thereof. The aforementioned fluoromonomers may further be copolymerized with other compounds such as with cure-site monomers (CSM) and/or with non-

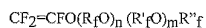
WO 02/44264

PCT/US01/44527

fluorinated alpha olefin co-monomers such as ethylene (E) and propylene (P). Preferred elastomers are copolymers of vinylidene fluoride and at least one terminally ethylenically-unsaturated fluoromonomer containing at least one fluorine atom substituent on each double-bonded carbon atom, each carbon atom of said fluoromonomer being substituted only with fluorine and optionally with chlorine, hydrogen, a lower fluoroalkyl radical, or a lower fluoroalkoxy radical. Specific examples of copolymers include for example copolymers having a combination of monomers as follows: VDF-HFP, VDF-TFE-HFP, VDF-TFE-PAVE, TFE-PAVE and E-TFE-PAVE. It will be understood by one skilled in the art that these polymers are further modified by cure-site monomers (CSM) and/or halogen containing chain transfer agents or initiators so as to include in the polymers the necessary cure-site component(s) for the peroxide curable fluoroelastomer composition.

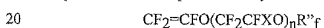
Further fluoroelastomers for use in the curable fluoroelastomer composition include those that are based on TFE or VDF and that include one or more perfluorovinyl ethers as a comonomer.

Examples of suitable perfluorinated vinyl ethers are those of the formula:



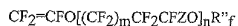
where  $R_f$  and  $R'_f$  are different linear or branched perfluoroalkylene groups of 2-6 carbon atoms,  $m$  and  $n$  are independently 0-10, and  $R''_f$  is a perfluoroalkyl group of 1-6 carbon atoms.

A preferred class of perfluoro vinyl ethers includes perfluoro alkyl vinyl ethers of the formula:



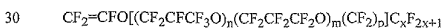
where  $X$  is F or  $CF_3$ ,  $n$  is 0-5, and  $R''_f$  is a perfluoroalkyl group of 1-6 carbon atoms. Most preferred perfluoro(alkyl vinyl) ethers are those wherein  $n$  is 0 or 1 and  $R''_f$  contains 1-3 carbon atoms. Examples of such perfluorinated ethers include perfluoro(methyl vinyl) ether, perfluoro(ethyl vinyl) ether, and perfluoro(propyl vinyl) ether. Other useful perfluoro vinyl

ethers include compounds of the formula



where  $R''_f$  is a perfluoroalkyl group having 1-6 carbon atoms,  $m=0$  or 1,  $n=0-5$ , and  $Z=F$  or  $CF_3$ .

Preferred members of this class are those in which  $R''_f$  is  $C_3F_7$ ,  $m=0$ , and  $n=1$ . Additional perfluoro vinyl ether monomers useful in the invention include compounds of the formula

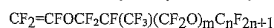


WO 02/44264

PCT/US01/44527

where m and n=1-10, p=0-3, and x=1-5. Preferred members of this class include compounds where n=0-1, m=0-1, and x=1.

Still further examples of perfluoro vinyl ethers include perfluoro(alkoxy vinyl) ethers:



5 where n=1-5, m=1-3, and where, preferably, n=1.

Specific examples of useful perfluorovinyl ethers include  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ,

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_3$ , and  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ .

10 The fluoroelastomers of the curable fluoroelastomer composition generally comprises from 20 to 85%, preferably 50 to 80% by moles of repeating units derived from VDF, TFE and/or CTFE, copolymerized with one or more other fluorinated ethylenically unsaturated monomer and/or one or more non fluorinated  $\text{C}_2\text{-C}_8$  olefins, such as ethylene and propylene. The units derived from the fluorinated ethylenically unsaturated comonomer when present is generally between 5 and 45 mole%, preferably between 10 and 35 mol%. The amount of non-fluorinated

15 comonomer when present is generally between 0 and 50 mol%, preferably between 1 and 30 mol%.

The preparation of the fluoroelastomers for use in the curable fluoroelastomer composition can be carried out by copolymerization of the monomers in aqueous emulsion according to well

20 known methods in the art, in the presence of radicalic initiators (for instance persulphates, perphosphates, or alkaline or ammonium carbonates or percarbonates), optionally with ferrous or silver salts or of other easily oxidizable metals. Surfactants, such as for instance (per)fluoroalkylic carboxylates or sulphonates (for instance ammonium perfluorooctanoate) or (per)fluoropolyoxyalkylenic, or others known in the art, are generally also present in the reaction

25 medium.

When the polymerization is over, the fluoroelastomer is generally isolated from the emulsion by conventional methods, such as coagulation by addition of electrolytes or by cooling. Alternatively, the polymerization reaction can be carried out in mass or in suspension, in an

30 organic liquid wherein a suitable radicalic initiator is present, according to well known techniques. The polymerization reaction is generally carried out at temperatures comprised between 25°C and 150°C under a pressure of up to 10 MPa.



WO 02/44264

PCT/US01/44527

Suitable peroxide curatives for use in the invention are those which generate free radicals at curing temperatures. A dialkyl peroxide or a bis(dialkyl peroxide) which decomposes at a temperature above 50° C is especially preferred. In many cases it is preferred to use a di-tertiarybutyl peroxide having a tertiary carbon atom attached to peroxy oxygen. 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,  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butylperoxy-diisopropylbenzene), and di[1,3-dimethyl-3-(t-butylperoxy)-butyl]carbonate. Generally, about 1-3 parts of peroxide per 100 parts of perfluoroelastomer is used.

Another material which is usually blended with the composition as a part of the curative system is a coagent composed of a polyunsaturated compound which is capable of cooperating with the peroxide to provide a useful cure. These coagents can be added in an amount equal to 0.1 and 10 parts per hundred parts fluoroelastomer, preferably between 2-5 parts per hundred parts fluoroelastomer. Because of the use of the siloxane or silazane compound in the fluoroelastomer composition, even low levels of the coagents result in excellent mechanical and physical properties and as a result improved processing of the fluoroelastomer composition can be achieved. Examples of useful coagents include triallyl cyanurate; triallyl isocyanurate; triallyl trimellitate; 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; N,N'-m-phenylenebismaleimide; diallyl-phthalate and tri(5-norbornene-2-methylene)cyanurate. Particularly useful is triallyl isocyanurate. Other useful coagents include the bis-olefins disclosed in EPA 0 661 304 A1, EPA 0 784 064 A1 and EPA 0 769 521 A1.

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

Carbon black fillers are used in elastomers as a means to balance modulus, tensile strength, elongation, hardness, abrasion resistance, conductivity, and processability of the compositions.

WO 02/44264

PCT/US01/44527

Suitable examples include MT blacks (medium thermal black) designated N-991, N-990, N-908, and N-907, and large particle size furnace blacks. When used, 1-70 phr of large size particle black is generally sufficient:

5 Oxides and/or hydroxides of multivalent metals, such as Ca, Mg, Pb, Zn, Al, optionally in combination with salts of weak acids are generally added to the curable fluoroelastomer composition. Such oxides and/or hydroxides may be present in the composition in amounts of 1 to 15% by weight, preferably 2 to 10% by weight with respect to the weight of fluoroelastomer.

10 In addition, fluoropolymer fillers may also be present in the composition. Generally, from 1 to 50 parts per hundred parts fluoroelastomer of a fluoropolymer filler is used. The fluoropolymer filler can be finely divided, easily dispersed plastic fluoropolymer that is solid at the highest temperature utilized in fabrication and curing of the curable fluoroelastomer composition. By solid, it is meant that the fluoroplastic, if partially crystalline, will have a crystalline melting  
15 temperature above the processing temperature(s) of the fluoroelastomer(s). Examples of fluoropolymer filler are disclosed in for example EP 708797.

The curable fluoroelastomer compositions may be prepared by mixing a fluoroelastomer, a peroxide curative, a polysiloxane and other additives in conventional rubber processing  
20 equipment. Such equipment includes rubber mills, internal mixers, such as Banbury mixers, and mixing extruders.

The curable fluoroelastomer compositions are useful in production of articles such as gaskets, tubing, and seals. Such articles are produced by molding a compounded formulation of the  
25 curable composition with various additives under pressure, curing the part, and then subjecting it to a post cure cycle.

The following examples will further demonstrate the present invention. In these examples, the  
30 properties were tested as follows.

Cure Rheology Tests were run on compounded admixtures using a Monsanto Moving Die Rheometer (MDR) Model 2000 in accordance with ASTM D 5289-95 at 177°C, no preheat, 12 minute elapsed time (unless otherwise specified) and a 0.5° arc. Values were obtained for

WO 02/44264

PCT/US01/44527

- Minimum torque (ML), Maximum torque (MH), i.e., highest torque attained during specified period of time when no plateau or maximum was obtained, were measured. Also reported were:  $t_{s2}$  (time for torque to increase 2 units above ML),  $t'50$  (time for torque to reach  $ML + 0.5[MH - ML]$ ), and  $t'90$  (time for torque to reach  $ML + 0.9[MH - ML]$ ). Torque is reported as Newton meters (dNm).
- 5 Press-cured samples (150 x 150 x 2.0 mm sheets, unless otherwise noted) were prepared for physical property determination by pressing at about 6.9 MegaPascals (MPa) for the indicated amount of time and temperature.
- 10 Post-cured samples were prepared by placing a press-cured sample in a circulating air oven. The oven was maintained at the indicated temperatures and the samples treated for the indicated amount of time.
- Force per unit area is reported as Mega Pascals (MPa).
- Physical properties were obtained according to ASTM D-412 and Hardness was obtained according to ASTM D 2240.
- 15 Compression sets were determined by ASTM D 395-89 Method B with 0.139 inch (3.5 mm) O-rings compressed for 70 hours at 200°C. Results are reported as %.

**Example 1 (comparative):**

- A fluoroelastomer derived from TFE and Propylene in a weight ratio of 3.67:1 and 1.8 weight percent bromo-trifluoroethylene as a bromine cure site monomer was prepared by aqueous emulsion polymerization. A curable fluoroelastomer composition was compounded therewith. The curable fluoroelastomer composition had a Mooney Viscosity ML 1+10 (121°C) as per ASTM D-1646 of 58 and a composition as follows.
- 100g of fluoroelastomer
- 25 2.5g of Varox<sup>®</sup> DBPH-50, (50% 2,5 dimethyl 2,5 di(t-butylperoxide)hexane on a CaCO<sub>3</sub> carrier) as a peroxide initiator,
- 3.5g of 72% triallyl-isocyanurate (TAIC) on a silica carrier,
- 3g of Ca(OH)<sub>2</sub>,
- 30g of N-990 carbon black.
- 30 Results for this sample are given in table 1.

WO 02/44264

PCT/US01/44527

**Example 2:**

Example 1 was repeated with a similar composition, but with the addition of 1.4g of 1,1,2,2 tetraisopropyl disiloxane (available from United-Chem Hüls). This amount represents 11.4 mmoles of Si-H functionality per 100g fluoroelastomer. The sample was press cured at a 160°C for 30 minutes to reduce volatilization of the siloxane additive. Results are shown in Table 1.

**Example 3:**

Example 1 was repeated with a similar composition, but with the addition of 1.5g of 1,3 Diphenyl-1,1,3,3-tetrakis(dimethylsiloxy)disiloxane, (D-6170) from United Chem (Hüls). This amount represents 11.4 mmoles of Si-H functionality per 100g fluoroelastomer. The data are shown in Table 1.

**Example 4:**

Example 1 was repeated with a similar composition, but with the addition of 0.68g of a siloxane prepared by heating to 50°C an equimolar mixture of 1,3,5,7,9 pentamethyl cyclosiloxane and water until a single liquid phase was obtained. The amount of siloxane represents 11.4 mmoles of Si-H functionality per 100g fluoroelastomer. The data are presented in Table 1. This sample was press cured at a 160°C for 30 minutes to reduce volatilization of the siloxane additive.

**Example 5:**

Example 1 was repeated with a similar composition, but with the addition of 3.3g of hydride terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS-H 580) with a number average molecular weight of 580 g/mole. This amount represents 11.4 mmoles Si-H functionality per 100g. The data are presented in Table 1.

**Example 6:**

Example 1 was repeated with a similar composition, but with the addition of 0.89g of poly(methyl-hydro siloxane) with a number average molecular weight of 390 g/mole. This amount represents 11.4 mmoles Si-H functionality per 100g fluoroelastomer. The data are presented in Table 1. This sample was press cured at a 160°C for 30 minutes to reduce volatilization of the siloxane additive.

WO 02/44264

PCT/US01/44527

**Example 7:**

Example 1 was repeated with a similar composition, but with the addition of 1.84g of a copolymer of poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane), with a 55/45 weight percent composition and a number average molecular weight of 950 g/mole. This amount represents 5 11.4 mmoles Si-H functionality per 100g fluoroelastomer. The data are presented in Table 1.

Comparing the results of Examples 2 to 7 with Example 1, it is clear that in all cases a higher torque is achieved by the addition of the siloxane compounds according to the invention.

Further, higher tensile strength and moduli are observed without substantially reducing the elongation. Compression sets are reduced as well in the examples according to the invention 10 (ex. 2-7).

**Example 8 (comparative):**

A curable fluoroelastomer composition as described in Comparative Example 1 with a Mooney viscosity of 58 (121°C 1,19 ML) was injected molded at 190°C. The four cavity O-Ring Mold was underfilled and all O-rings had to be rejected. The filling time for the mold was 4.7s. 15

**Example 9**

The same composition as used in example 8 was mixed with an additional 3.3 phr (parts by weight for hundred parts by weight of fluoroelastomer) of a polysiloxane (PDMS-H 580) with an average MW of 580g/mole and an average equivalent wt of Si-H of 11.4 mmoles/100g. The compounded Mooney Viscosity dropped to 47. The compounded gum was injection molded under identical conditions as used in example 8. All injection shots filled the mold and resulted in excellent quality O-rings. Filling time for the mold was only 3.1s. 20

25

30

WO 02/44264

PCT/US01/44527

Table 1: Cure Rheology and Physical Properties of Examples 1-7

	EXAMPLE NUMBER						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>MDR (177C, 12')</b>							
ML (N*m)	0.19	0.18	0.2	0.23	0.18	0.21	0.20
MH (N*m)	1.24	1.40	1.63	1.39	1.50	1.34	1.34
Delta Torque (N*m)	1.05	1.22	1.43	1.16	1.32	1.13	1.14
ts <sub>2</sub> , min	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8
t <sub>50</sub> , min	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3	1.4	1.3
t <sub>90</sub> , min	5.4	4.9	3.4	4.3	3.6	5.5	5.1
tan delta	0.12	0.10	0.11	0.12	0.11	0.12	0.12
<b>Press Cure</b>							
	177C/10'	160C/30'	177C/10'	160C/30'	177C/10'	160C/30'	177C/10'
Tensile (Mpa)	10.7	12.2	14.5	13.6	13.4	14.3	10.8
Elongation (%)	160	150	150	150	160	150	150
Modulus (Mpa)	4.8	5.4	6.6	5.8	5.5	5.7	5.5
Shore "A"	65	65	66	65	66	66	65
<b>Post Cure</b>							
	230C/16 hr	230C/16hr	230C/16hr	230C/16hr	230C/16hr	230C/16hr	230C/16hr
Tensile (Mpa)	12.2	17.0	18.6	17.1	16.7	17.7	16.3
Elongation (%)	130	140	140	140	140	140	150
Modulus (Mpa)	7.9	9.4	10.1	7.7	8.8	9.7	9.1
Shore "A"	71	71	70	71	69	71	71
<b>Comp Set, 200C/70hr</b>							
% Set	33	29	30	32	24	26	26

**Example 10 (comparative)**

- 5 A commercially available 70,3 %F fluoroelastomer terpolymer, Dyneon™ FLS-2650, (available from Dyneon LLC) with 1,1-difluoro-2-bromoethylene (BDFE) as the cure site monomer, was used to prepare a peroxide curable fluoroelastomer. The curable fluoroelastomer composition had a Mooney Viscosity ML 1+10 (121°C) as per ASTM D-1646 of 48 and comprised the following components:
- 100g of fluoroelastomer
- 10 2.5g of Varox® DBPH-50, (50% 2,5 dimethyl 2,5 di(t-butylperoxide)hexane on a CaCO<sub>3</sub> carrier) as a peroxide initiator,

WO 02/44264

PCT/US01/44527

3.5g of 72% triallyl-isocyanurate (TAIC) on a silica carrier,  
 3g of Ca(OH)<sub>2</sub>,  
 30g of N-990 carbon black.

The results are shown in Table 2.

5

#### Examples 11 and 12

In Examples 11 and 12, a similar curable fluoroelastomer composition was prepared as described for Example 10 with the exception that in Example 11 and 12, 3.3g of polysiloxane PDMS-H 580 were additionally added to the composition. Example 12 further differed in that

10

the level of TAIC was reduced from 3.5g to 2.5g.

The results are shown in Table 2.

**Table 2: Cure Rheology and Physical Properties of examples 10 to 12**

	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12
<b>MDR (177C, 12')</b>			
ML, N*m	0.20	0.18	0.18
MH, N*m	1.41	1.58	1.23
delta Torque, N*m	1.21	1.40	1.05
ts2, min	0.6	0.7	0.7
t'50, min	1.0	1.0	1.0
t'90, min	3.6	2.0	2.0
tan delta	0.14	0.14	0.14
<b>Press Cure</b>			
	177C/10'	177C/10'	177C/10'
Tensile (MPa)	11.2	9.0	7.2
Elongation (%)	280	320	370
Modulus (MPa)	4.5	3.7	2.6
Duro, Shore "A"	73	74	70
<b>Post Cure</b>			
	230C/16hr	230C/16hr	230C/16hr
Tensile (MPa)	14.0	13.8	13.9
Elongation (%)	230	250	290
Modulus (MPa)	4.7	5.0	4.1
Duro, Shore "A"	76	76	73

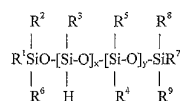
15

WO 02/44264

PCT/US01/44527

## CLAIMS

1. A curable fluoroelastomer composition comprising:
- 5 (a) a fluoroelastomer comprising a cure site component having a halogen capable of participation in a peroxide cure reaction;
- (b) an organic peroxide;
- (c) a siloxane or silazane comprising one or more -SiH groups.
2. A curable fluoroelastomer composition further comprising a coagent comprising a
- 10 polyunsaturated compound capable of participating in said peroxide cure reaction.
3. A curable fluoroelastomer composition according to claim 2 wherein said coagent is selected from the group consisting of triallyl-cyanurate, triallyl-isocyanurate, triallyl trimellitate, tris(diallylamino)-s-triazine, triallyl-phosphite, N,N-diallylacrylamide, hexaallyl-
- 15 phosphoramidate, N,N'-m-phenylenebismaleimide, diallyl-phthalate and tri(5-norbornene-2-methylene)-cyanurate.
4. A curable fluoroelastomer composition according to claim 1 or 2 wherein said siloxane corresponds to the formula:
- 20  $(R^a)_s(R^bO)_tSiH_w$
- wherein each  $R^a$  independently represents an alkyl group or an aryl group each of which may optionally be substituted, each  $R^b$  independently represents an alkyl group which may optionally be substituted, t and w represent an integer of at least 1 and the sum of s+t+w is 4.
- 25 5. A curable fluoroelastomer composition according to claim 1 wherein said siloxane is a polysiloxane corresponding to the formula:



wherein  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  and  $R^9$  each independently represents hydrogen, an alkoxy group, an alkyl group which may optionally be substituted or aryl group which may



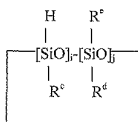
WO 02/44264

PCT/US01/44527

optionally be substituted, R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> each independently represents an alkoxy group, an alkyl which may optionally be substituted or aryl group which may optionally be substituted, x represents a value of 0 to 150, y represents a value of 0 to 150 and with the proviso that when x=0, at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> represents a hydrogen atom.

5

6. A curable fluoroelastomer composition according to claim 1 wherein said siloxane is a cyclic siloxane corresponding to the formula:



- 10 wherein R<sup>c</sup> represents hydrogen, an alkyl group which may optionally be substituted or an aryl group which may optionally be substituted, R<sup>d</sup> and R<sup>e</sup> each independently represents an alkyl which may optionally be substituted or aryl group which may optionally be substituted, i is at least 1 and the sum of i+j is at least 3.

- 15 7. A curable fluoroelastomer composition according to claim 1 wherein said polysiloxane is a disiloxane or a cyclic polysiloxane.

8. A curable fluoroelastomer composition according to claim 1 wherein said halogen is selected from bromine and iodine.

20

9. A curable fluoroelastomer composition according to claim 1 wherein said fluoroelastomer is a copolymer selected from the group consisting of copolymers of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene, copolymers of vinylidene fluoride, hexafluoropropylene and tetrafluoroethylene, copolymers of tetrafluoroethylene and propylene, copolymers of tetrafluoroethylene, propylene and vinylidene fluoride, copolymers of tetrafluoroethylene, propylene and ethylene and copolymers of tetrafluoroethylene and a perfluorinated vinyl ether.

25

WO 02/44264

PCT/US01/44527

10. A curable fluoroelastomer composition according to claim 1 wherein said composition  
comprises for 100 parts by weight of said fluoroelastomer, between 0.1 parts by weight and  
10 parts by weight of said organic peroxide and between 0.1 parts by weight and 10 parts by  
5 weight of said polysiloxane.
11. A curable fluoroelastomer composition according to claim 10 wherein said curable  
fluoroelastomer composition further comprises between 0.1 parts by weight and 10 parts by  
weight of a coagent comprising a polyunsaturated compound capable of participating in said  
10 peroxide cure reaction.
12. Method for making a shaped fluoroelastomer article comprising curing a composition as  
defined in any of claims 1 to 11 in a desired shape.
- 15 13. Shaped fluoroelastomeric article obtainable by curing a composition as defined in any of  
claims 1 to 11.
14. A curable fluoroelastomer composition according to claim 1 wherein the siloxane or silazane  
comprises one or more -QSiH groups in which Q represents O or N.  
20

## 【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)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
6 June 2002 (06.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/044264 A3

- (51) International Patent Classification: C08L 27/12, 27/18, C08K 5/54, 5/54 // (C08L 27/18, 83:04) (C08L 27/18, 83:14)
- (21) International Application Number: PCT/US01/44527
- (22) International Filing Date:  
29 November 2001 (29.11.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:  
60/250,457 1 December 2000 (01.12.2000) US
- (71) Applicant: 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors: HINTZER, Klaus; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). KOLB, Robert E.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). SCOTT, Peter J.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). HARE, Erik D.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US). COGGIO, William D.; Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (74) Agents: LILLY, James V. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AE, 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), DL, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE (utility model), EG, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SI, SG, SL, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, 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, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report
- (88) Date of publication of the international search report:  
30 May 2003
- 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 02/044264 A3

(54) Title: CURABLE FLUOROELASTOMER COMPOSITIONS COMPRISING HYDRO SILOXANES OR HYDRO SILAZANES

(57) Abstract: The present invention provides a curable fluoroelastomer composition comprising: (a) a fluoroelastomer comprising a cure site component having a halogen capable of participation in a peroxide cure reaction; (b) an organic peroxide; and (c) a siloxane or silazane comprising one or more -SiH groups. The curable fluoroelastomer compositions generally show improved processing and the resulting cured fluoroelastomers generally have improved mechanical and physical properties.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/44527
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08L27/12 C08L27/18 C08K5/54 C08K5/54 //(C08L27/18, 83:04),(C08L27/18,83:14)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C08L		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 769 521 A (AUSIMONT SPA) 23 April 1997 (1997-04-23) page 3, line 35 - line 38 ---	1
A	DE 42 24 559 A (BAYER AG) 27 January 1994 (1994-01-27) examples -----	1,5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims) 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 ** document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 January 2003		Date of mailing of the international search report 15/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schue1er, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International Application No PCT/US 01/44527	
Patent document cited in search report	Publication data	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0769521	A	23-04-1997	IT MI952178 A1	21-04-1997
			CA 2188384 A1	21-04-1997
			EP 0769521 A1	23-04-1997
			JP 9124871 A	13-05-1997
			US 5902857 A	11-05-1999
DE 4224559	A	27-01-1994	DE 4224559 A1	27-01-1994
			CA 2100995 A1	25-01-1994
			DE 59309236 D1	04-02-1999
			EP 0582841 A1	16-02-1994
			JP 6192524 A	12-07-1994
			US 5554689 A	10-09-1996

From PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

## フロントページの続き

(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,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ヒンツァー, クラウズ

アメリカ合衆国 ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(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 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 スコット, ピーター, ジェイ.

アメリカ合衆国 ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ヘア, エリック, ディー.

アメリカ合衆国 ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

(72)発明者 コッジオ, ウィリアム, ディー.

アメリカ合衆国 ミネソタ州 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7

Fターム(参考) 4J002 BD121 BD131 BD141 CP042 EK007 EK027 EK037 EK067 EK087 EP008

ER008 EX036 EX076 FD147 GJ02