

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月25日 (25.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/119834 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/18 (2006.01) C08L 23/14 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) C08L 29/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058204
- (22) 国際出願日: 2007年4月13日 (13.04.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-115359 2006年4月19日 (19.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟木 宙 (FUNAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 本多誠 (HONDA, Makoto) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 斉藤 正幸 (SAITO, Masayuki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 神谷 浩樹 (KAMIYA, Hiroki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUOROELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED FLUORORUBBER ARTICLE

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマー組成物および含フッ素ゴム成形品

(57) Abstract: A fluoroelastomer composition which can give a fluororubber molding excellent in heat resistance and compression set characteristics and in basic properties including tensile strength and tensile elongation, has excellent crosslinkability and satisfactory moldability, and is less apt to scorch. The fluoroelastomer composition comprises: (a) a perfluoroelastomer having a glass transition temperature of 15°C or lower and a hydrogen atom content of 0.1 mass% or lower; and (b) a fluoroelastomer which is a fluorocopolymer having repeating units derived from a hydrogen-containing monomer and has a glass transition temperature of 15°C or lower and a hydrogen atom content of 0.3 mass% or higher. It may contain (c) an organic peroxide according to need. The proportion by mass of the ingredient (a) to the ingredient (b) (ingredient (a)/ingredient (b)) is from 1/99 to 99/1.

(57) 要約: 耐熱性および圧縮永久歪み特性に優れ、引張強度、引張伸びなどの基本物性に優れる含フッ素ゴム成形品を得ることができる、架橋性に優れ、成形性が良好で、かつスコーチし難い含フッ素エラストマー組成物を提供する。(a) ガラス転移温度が15°C以下であり、かつ水素原子の含有量が0.1質量%以下であるパーフルオロエラストマー、(b) 含水素単量体に基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体であって、ガラス転移温度が15°C以下であり、かつ水素原子の含有量が0.3質量%以上である含フッ素エラストマー、および、必要に応じて(c)有機系過酸化物を、(b)成分に対する(a)成分の質量比((a)成分/(b)成分)が1/99~99/1の範囲の割合で含有する含フッ素エラストマー組成物。

WO 2007/119834 A1

明 細 書

含フッ素エラストマー組成物および含フッ素ゴム成形品

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性に優れた含フッ素ゴム成形品を得ることができる、含フッ素エラストマー組成物に関する。

背景技術

[0002] フッ素ゴムとして、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体やテトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体等が知られている。

テトラフルオロエチレン／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体は、パーフルオロエラストマーと呼ばれ、耐薬品性や耐プラズマ性に特に優れている。

[0003] テトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体およびフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体は、耐薬品性に優れている。特にテトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体は耐アルカリ性、耐アミン性に優れている。

これらの含フッ素エラストマーは有機系過酸化物により熱架橋させることがよく知られている(例えば、特許文献1および特許文献2を参照)。

そして、有機系過酸化物を用いた架橋では、共架橋剤としてトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレートなどの多官能性有機化合物を用いることでゴム物性が向上することが知られている。

[0004] しかしながら、これらの多官能性有機化合物を用いたフッ素ゴム成形品では、該多官能性有機化合物が炭化水素化合物であるために、フッ素ゴム成形品としての耐熱性は該多官能性有機化合物の耐熱温度の影響で、十分に高くすることができない(例えば、特許文献3を参照)。

耐熱性の高いフッ素ゴム成形品としてはシアノ基含有単量体を共重合させ、含フッ素共重合体中のシアノ基を反応させてトリアジン環を生成させた含フッ素共重合体が知られている(例えば、特許文献4を参照)。

[0005] しかしながら、このトリアジン環の生成反応は反応速度が遅く、架橋反応に時間が

かかるという問題があった。トリアジン環を含まず、架橋反応速度の速い架橋性含フッ素共重合体として、含フッ素ジオレフィンを用いる方法が開示されている(例えば、特許文献3を参照)。しかしこの方法は重合時に緻密な調整が必要である。

[0006] 一方、水素原子を実質的に含まない含フッ素共重合体と、水素原子を含む単量体と水素原子を含まない単量体を共重合させた含フッ素共重合体の組成物は知られている(例えば、特許文献5を参照)。

しかしながら、この含フッ素共重合体組成物に用いる含フッ素共重合体は融点を有し、いわゆる樹脂であり、ガラス転移温度が15°C以下であり、融点を有しない、いわゆる含フッ素エラストマーを用いた含フッ素エラストマー組成物は知られていない。

[0007] 特許文献1:特許第3508136号公報

特許文献2:特許第2888972号公報

特許文献3:特開平8-12726号公報

特許文献4:特開昭49-61119号公報

特許文献5:特開2002-114884号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、架橋性に優れ、成形性が良好で、かつスコーチし難い含フッ素エラストマー組成物を提供し、その含フッ素エラストマー組成物を架橋して得られる、耐熱性および圧縮永久歪み特性に優れ、引張強度、引張伸びなどの基本物性に優れる含フッ素ゴム成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の構成を有する。

[1] (a) ガラス転移温度が15°C以下であり、かつ水素原子の含有量が0.1質量%以下であるパーフルオロエラストマー、(b) 含水素単量体に基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体であって、ガラス転移温度が15°C以下であり、かつ水素原子の含有量が0.3質量%以上である含フッ素エラストマー、および、必要に応じて(c) 有機系過酸化物を含有し、(b)成分に対する(a)成分の含有割合は、質量比で、(a)成分/(b)成分=1/99~99/1であることを特徴とする含フッ素エラストマー組成物

。

[0010] [2] (a) 成分が、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ (式中、 R^f はエーテル性の酸素原子を有してもよい炭素原子数1~20のパーフルオロアルキル基である。)に基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体である[1]に記載の含フッ素エラストマー組成物。

[3] (b) 成分が、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とプロピレンに基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体である[1]又は[2]に記載の含フッ素エラストマー組成物。

[0011] [4] (a) 成分が、ヨウ素原子および/または臭素原子を含む[1]~[3]にいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

[5] 前記(a)成分/(b)成分=95/5~5/95である[1]~[4]のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

[6] 前記(c)有機系過酸化物の含有量が、(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して、0.05~10質量部である[1]~[5]のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

[7] さらに、架橋助剤を含有し、その含有量が(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して、0.1~10質量部である[1]~[6]のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

[8] 前記(a)成分が、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体である[1]~[7]のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

[9] 前記(b)成分が、テトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体である[1]~[8]のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

[10] 上記含フッ素エラストマー組成物を架橋することにより得られる含フッ素ゴム成形品。

[11] JIS K6251に準じて測定される引張強度及び伸びについて、250℃で200時間の耐熱試験後に引張強度の変化率の絶対値が20%以下であり、伸びの変化率の絶対値が10%以下である[10]に記載の含フッ素ゴム成形品。

発明の効果

[0012] 本発明の含フッ素エラストマー組成物は、架橋性に優れ、成形性が良好で、かつスコーチし難い。また、その含フッ素エラストマー組成物を架橋して得られる含フッ素ゴム成形品は、耐熱性および圧縮永久歪み特性に優れ、引張強度、引張伸びなどの基本物性に優れている。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明の含フッ素エラストマー組成物に用いる(a)成分は、ガラス転移温度が15℃以下であり、かつ水素原子の含有量が0.1質量%以下であるパーフルオロエラストマーである。

(a)成分のパーフルオロエラストマーとしては、テトラフルオロエチレン(以下、TFEと記す。)に基づく繰り返し単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ (式中、 R^f はエーテル性の酸素原子を有してもよい炭素原子数1~20のパーフルオロアルキル基である。)に基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体を好ましく用いることができる。

[0014] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ は1種または2種以上を用いることができる。好ましいものは、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等であり、より好ましいものは $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ である。

また、 R^f の炭素原子数の好ましい範囲は1~20であり、より好ましい範囲は1~8である。

該含フッ素共重合体における共重合比率は、TFEに基づく繰り返し単位/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ に基づく繰り返し単位=30~80/70~20(モル比)が好ましい。この範囲にあるとゴム物性に優れる。

[0015] パーフルオロエラストマーとしては、実質的に水素原子を含まないものを用いることが好ましいが、連鎖移動剤やモノマー中に少量の水素原子を含むものを使用して得たパーフルオロエラストマーを用いることもできる。水素原子を含む連鎖移動剤としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの鎖状または環状の飽和炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類、tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタンなどのメルカプタン類などを例示できる。連鎖移動剤は、1種または2種以

上を用いることができる。

- [0016] また、水素原子を含むモノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ などを例示できる。水素原子を含むモノマーは、1種または2種以上を用いることができる。ただし、水素原子の含有量が多くなると耐熱性や耐薬品性などのパーフルオロゴムの性能が低下する。

そのため、本発明に用いるパーフルオロエラストマー中の水素原子の含有量は0.1質量%以下であり、好ましくは0.07質量%以下であり、より好ましくは0.05質量%以下である。

- [0017] さらに、本発明に用いるパーフルオロエラストマーはヨウ素および/または臭素含有パーフルオロエラストマーが好ましく、ヨウ素含有パーフルオロエラストマーがより好ましい。例えば、TFEと $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ からなる群から選ばれる1種以上のパーフルオロモノマーに加えて、ヨウ素および/または臭素含有モノマーを用いて重合したり、 $\text{I}-\text{R}^{f2}-\text{I}$ (式中、 R^{f2} はエーテル性の酸素原子を有してもよい炭素数1~8のパーフルオロアルキレン基である。)で表される化合物の存在下に上記モノマーを共重合させることで得たヨウ素および/または臭素含有パーフルオロエラストマーを用いることができる。

- [0018] 前記ヨウ素および/または臭素含有モノマーとしては、 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{Br}$ などを例示できる。

また、前記 $\text{I}-\text{R}^{f2}-\text{I}$ の具体例としては、ジヨードジフルオロメタン、1, 2-ジヨードパーフルオロエタン、1, 3-ジヨードパーフルオロプロパン、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 5-ジヨードパーフルオロペンタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 7-ジヨードパーフルオロヘプタン、1, 8-ジヨードパーフルオロオクタン等

を挙げることができ、このうち1, 4-ジヨードパーフルオロブタン、1, 6-ジヨードパーフルオロヘキサンが好ましく、1, 4-ジヨードパーフルオロブタンが特に好ましい。

[0019] 本発明に用いるパーフルオロエラストマー中のヨウ素および/または臭素の含有量は特に限定されないが、0.1~1.5質量%が好ましく、0.1~1.0質量%がより好ましく、0.2~1.0質量%が特に好ましい。この範囲にあると、ゴム物性と圧縮永久歪み特性に優れた架橋ゴムを与える組成物が得られる。

[0020] また、本発明に用いるパーフルオロエラストマーのJIS K6300に準じた100°Cでのムーニー粘度は、1~100が好ましく、5~90がより好ましく、5~80がさらに好ましく、5以上70未満が特に好ましい。ムーニー粘度は、各種の平均分子量の目安であり、大きいと分子量が高いことを示し、小さいと分子量が低いことを示す。ムーニー粘度が高いと配合作業が困難になる傾向にあるが、この範囲にあると配合が容易でさらに架橋後のゴム物性が良好である。

本発明に用いるパーフルオロエラストマーのガラス転移温度(以下、Tgという。)は、15°C以下であるが、-50~10°Cが好ましく、-50~0°Cがより好ましく、-50~-3°Cが最も好ましい。

[0021] 本発明に用いる(a)成分の製造法は特に限定されないが、乳化重合、溶液重合などを好ましく用いることができ、特に乳化重合が好ましい。乳化重合の際に用いる乳化剤としては、公知のラウリル硫酸ナトリウムやドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の炭化水素系乳化剤やパーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘキサン酸アンモニウム、 $C_2F_5-O-C_2F_4-O-CF_2-COONH_4$ 、 $C_3F_7-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-COONH_4$ 等の含フッ素乳化剤を用いることができる。特に重合時の安定性の面から含フッ素乳化剤が好ましい。

(a)成分のパーフルオロエラストマーは、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0022] 本発明の含フッ素エラストマー組成物に用いる(b)成分は、含水素単量体に基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体であって、ガラス転移温度が15°C以下であり、かつ水素原子の含有量が0.3質量%以上である含フッ素エラストマーである。

この含フッ素エラストマーとしては、TFEに基づく繰り返し単位とプロピレンに基づく

繰り返し単位を必須成分とする含フッ素共重合体、およびフッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位とヘキサフルオロプロピレンに基づく繰り返し単位を必須成分とする含フッ素共重合体からなる群より選ばれる1種以上の含フッ素エラストマーを好ましく挙げられる。

[0023] (b)成分における含水素単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン等のアルケン類、ブタジエン、ヘキサジエン等のジエン類、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、五フッ化プロピレン等の部分フッ素化アルケン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の部分塩素化アルケン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、オクタン酸ビニル、一般式 $CR^1R^2=CR^3COOCH=CH_2$ (式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基又はエーテル性酸素原子を含む炭素原子数1~10のアルコシアルキル基であり、 R^3 は水素原子、フッ素原子またはメチル基である。)で表されるビニルエステル等のビニルエステル類、 $CH_2=CH-O-R^4$ (式中、 R^4 は炭素原子数1~8のアルキル基またはアルコシアルキル基である。)で表されるビニルエーテル類、 $CF_2=CF-O-CH_2CF_3$ 、 $CF_2=CF-O-CH_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $CF_2=CF-O-CH_2(CF_2CF_2)_2H$ 等の部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられる。中でも、アルケン類および部分フッ素化アルケン類が好ましく、エチレン、プロピレン、フッ化ビニリデンがより好ましい。

[0024] TFEに基づく繰り返し単位とプロピレンに基づく繰り返し単位を必須成分とする含フッ素共重合体には、必要に応じて、フッ化ビニリデン、 $CF_2=CF-O-R^f$ (式中、 R^f はエーテル性の酸素原子を有してもよい炭素原子数1~20のパーフルオロアルキル基である。)、エチレン、 $CH_2=CH-O-R^4$ (式中、 R^4 は炭素数1~8のアルキル基又はアルコシアルキル基である。)、 $CH_2=CH-R^f$ (式中、 R^f はエーテル性の酸素原子を有してもよい炭素原子数1~20のパーフルオロアルキル基である。)、 $CR^1R^2=CR^3COOCH=CH_2$ (式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基又はエーテル性酸素原子を含む炭素原子数1~10のアルコシアルキル基であり、 R^3 は水素原子、フッ素原子又はメチル基である。)からなる群より選ばれる1種以上のモノマーに基づく繰り返し単位を含んでもよい。

[0025] TFE/プロピレン系共重合体としては、TFE/プロピレン共重合体、TFE/プロピ

レン/フッ化ビニリデン共重合体、TFE/プロピレン/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ 共重合体、TFE/プロピレン/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 共重合体、TFE/プロピレン/ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共重合体、TFE/プロピレン/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共重合体、TFE/プロピレン/ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ 共重合体、TFE/プロピレン/ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ 共重合体などを例示でき、特にTFE/プロピレン共重合体、TFE/プロピレン/フッ化ビニリデン共重合体、TFE/プロピレン/ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共重合体が好ましい。

[0026] 上記TFE/プロピレン系共重合体において、共重合組成が以下の範囲であると、架橋ゴムは架橋ゴム物性に優れ、耐熱性及び耐薬品性、低温特性、ゴム弾性が良好である。

TFE/プロピレン系共重合体において、TFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位=40/60~60/40(モル比)、

TFE/プロピレン/フッ化ビニリデン系共重合体において、TFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位/フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位=40~60/60~40/1~10(モル比)、

[0027] TFE/プロピレン/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ 共重合体において、TFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ に基づく繰り返し単位=30~70/70~30/1~30(モル比)、

TFE/プロピレン/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 共重合体においてTFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位/ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ に基づく繰り返し単位=30~70/70~30/1~30(モル比)、

[0028] TFE/プロピレン/ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共重合体において、TFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位/ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ に基づく繰り返し単位=40~60/60~40/0.1~10(モル比)、

TFE/プロピレン/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共重合体において、TFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ に基づく繰り返し単位=40~60/60~40/0.1~10(モル比)

),

[0029] TFE/プロピレン/ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ 共重合体において、TFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ に基づく繰り返し単位=30~70/70~30/1~30(モル比)、

TFE/プロピレン/ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ 共重合体においてTFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位/ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ に基づく繰り返し単位=30~70/70~30/0.01~10(モル比)。

[0030] 前記のフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン系共重合体としては、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、TFE/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体を例示することができる。

上記フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン系共重合体において、共重合組成が以下の範囲であると、架橋ゴムは架橋ゴム物性に優れ、耐熱性及び耐薬品性、低温特性、ゴム弾性が良好である。

[0031] フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン系共重合体において、フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位/ヘキサフルオロプロピレンに基づく繰り返し単位=20/80~95/5(モル比)、

TFE/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン系共重合体において、TFEに基づく繰り返し単位/フッ化ビニリデンに基づく繰り返し単位/ヘキサフルオロプロピレンに基づく繰り返し単位=20~40/20~40/20~40(モル比)。

[0032] (b)成分の含フッ素エラストマーのJIS K6300に準じた100°Cでのムーニー粘度は、1~200が好ましく、5~190がより好ましく、10~180が特に好ましい。

(b)成分の含フッ素エラストマーのTgは、15°C以下であるが、-30~10°Cが好ましく、-30~5°Cがより好ましく、-30~0°Cが最も好ましい。

(b)成分の製造法は特に限定されないが、乳化重合、溶液重合などを好ましく用いることができ、特に乳化重合が好ましい。乳化重合の際に用いる乳化剤としては、公知のラウリル硫酸ナトリウムやドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の炭化水素系乳化剤やパーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘキサン酸アンモニウム、 $\text{C}_2\text{F}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4-\text{O}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7-\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-\text{O}-$

CF(CF₃)₃-COONH₄等の含フッ素乳化剤を用いることができる。

[0033] (b)成分の含フッ素エラストマーは、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記の(b)成分に対する(a)成分の含有割合は、質量比で、(a)成分/(b)成分=99/1~1/99の範囲が好ましく、(a)成分/(b)成分=95/5~5/95の範囲がより好ましく、(a)成分/(b)成分=90/10~10/90が特に好ましい。含有割合がこの範囲にあると耐熱性、引張強度、引張伸びなどのゴム物性、圧縮永久歪み特性に優れた含フッ素ゴム成形品が得られる。

上記の(a)成分と(b)成分の混合方法は特に限定されないが、重合後に単離された固体の(a)成分と(b)成分を固体状態で混合する方法や、(a)成分の水性分散液の1種以上と(b)成分の水性分散液の1種以上を混合し、その後(a)成分と(b)成分が混合した状態でそれらを凝集して単離する方法等を例示できる。

[0034] 単離された(a)成分の固体と単離された(b)成分の固体を混合する方法は特に限定されないが、2本ロール上で混合する方法やニーダー内で混合する方法を好ましく用いることができる。

(a)成分の水性分散液と(b)成分の水性分散液の凝集方法は特に限定されないが、該水性分散液のpHを変化させる方法、機械的に凝集させる方法、金属塩を添加して塩析させる方法を好ましく用いることができる。

[0035] 本発明の含フッ素エラストマー組成物には、(c)成分の有機過酸化物を必要に応じて含有させるが、含有させることが好ましい。(c)成分の有機過酸化物は特に限定されないが、有機過酸化物の半分量が1分間で分解する温度である1分間半減期温度が150~250°Cの有機過酸化物が好ましく、150~200°Cがより好ましい。具体例としては、ジtert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α , α -ビス(tert-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン等のジアルキルパーオキシド類、1,1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5

ージヒドロキシパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。(c)成分の有機過酸化物は、1種または2種以上を用いることができる。

[0036] (c)成分の有機過酸化物の含有量は、本発明の含フッ素エラストマー組成物中の(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して、0.05~10質量部が好ましく、0.3~5質量部がより好ましく、0.5~3質量部が最も好ましい。この範囲にあると、耐熱性、ゴム物性、圧縮永久歪み特性に優れた架橋ゴムである含フッ素ゴム成形品を与える組成物が得られる。

[0037] また、本発明の含フッ素エラストマー組成物には、必要に応じて(d)成分のスコーチ遅延剤を含有させることができる。該スコーチ遅延剤としてはビスフェノールA、ビスフェノールAF、フェノール、クレゾール、p-フェニルフェノール、m-フェニルフェノール、o-フェニルフェノール、アリルフェノール、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸エチル等のフェノール性水酸基含有化合物類、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどのキノン類、2,4-ジ(3-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジ(4-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2-(3-イソプロピルフェニル)-4-(4-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2-(4-イソプロピルフェニル)-4-(3-イソプロピルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジ(3-メチルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジ(4-メチルフェニル)-4-メチル-1-ペンテン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンなどの α -メチルスチレンダイマー類などを例示することができる。

[0038] これらのうち、フェノール性水酸基含有化合物類、 α -メチルスチレンダイマー類が好ましく、o-フェニルフェノール、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンがさらに好ましく、o-フェニルフェノールが特に好ましい。(d)成分のスコーチ遅延剤は1種または2種以上を用いることができる。

(d)成分のスコーチ遅延剤の含有量は、パーフルオロエラストマーの100質量部に対して、0.05~3質量部が好ましく、0.05~1質量部がより好ましい。

- [0039] 本発明の含フッ素エラストマー組成物を架橋する時に、架橋助剤を含有することが好ましい。架橋助剤を含有すると、架橋効率が高い。架橋助剤の具体例としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、トリアリルトリメリテート、*m*-フェニレンジアミンビスマレイミド、*p*-キノンジオキシム、*p*, *p'*-ジベンゾイルキノンジオキシム、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、*N*, *N'*, *N''*, *N'''*-テトラアリルテレフタールアミド、ポリメチルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルビニルシロキサン等のビニル基含有シロキサンオリゴマー等が挙げられる。
- [0040] 特に、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレートが好ましく、トリアリルイソシアヌレートがより好ましい。架橋助剤の含有量は、(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。この範囲にあると強度と伸びのバランスのとれた架橋物性が得られる。
- [0041] さらに、本発明の含フッ素エラストマー組成物を架橋させるときに、必要に応じて金属酸化物を含有させてもよい。特にパーフルオロエラストマーが臭素含有パーフルオロエラストマーの場合には金属酸化物を含有させることで、架橋反応を速やかにかつ確実に進行させることができる。金属酸化物の具体例としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛等の2価金属の酸化物が好ましい。金属酸化物の含有量は、(a)成分と(b)成分の合計量の100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.5~5質量部がより好ましい。この範囲にあるとゴム物性と圧縮永久歪み特性に優れる架橋物性が得られる。
- [0042] 本発明の含フッ素エラストマー組成物には、着色させるための顔料、充填剤、補強剤、加硫促進剤などを含有させてもよい。通常よく用いられる顔料、充填剤、補強剤としては、カーボンブラック、酸化チタン、二酸化珪素、クレー、タルク、ポリTFE、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン、TFE/エチレン共重合体、TFE/プロピレン共重合体、TFE/フッ化ビニリデン共重合体等が挙げられる。顔料の含有量は、(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して0.1~50質量部が好ましい。充填剤の含有量は、(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に

対して1~100質量部が好ましい。補強剤の含有量は、(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して1~100質量部が好ましい。

加硫促進剤としては、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。加硫促進剤の含有量は、(a)成分と(b)成分の合計量100質量部に対して0.01~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましい。

[0043] 本発明の含フッ素エラストマー組成物は、上記各成分を混合することにより得られる。

混合方法は、種々の混合方法が適用できるが、2本ロールやニーダー、バンバリーミキサーなどで混練すればよい。混練する際に発熱が激しい場合は、ロール等の混練機を冷却することが好ましい。混練温度は、60℃以下が好ましく、50℃以下がより好ましい。また、混練温度の下限値は、特に制限ないが、通常は20℃以上である。

本発明の含フッ素ゴム成形品は、パーフルオロエラストマー(a)と含フッ素エラストマー(b)を必須成分として、必要に応じて、有機過酸化物(c)を含有する含フッ素エラストマー組成物を架橋させることにより得られる。

[0044] 成形は、架橋と同時に行ってもよいし、架橋の前に行ってもよい。成形方法は、特に制限されるものではなく、例えば、加圧成形、圧縮成形、押出し成形、射出成形など種々の成形方法が挙げられる。

架橋反応は、150~300℃で行うことが好ましい。この範囲で架橋させるとゴム物性と圧縮永久歪み特性に優れる含フッ素ゴム製品が得られる。

[0045] 架橋反応は、通常、比較的低温での一次架橋反応と、比較的高温での二次架橋反応を組合せて行なわれる。一次架橋反応温度は、通常150~200℃が好ましい。二次架橋反応温度は、通常200~300℃が好ましく、220~290℃がより好ましく、230~280℃が特に好ましい。架橋時間は、適宜選定すればよい。一次架橋反応と二次架橋反応の組合せの具体例としては、例えば、150~200℃の熱プレスで3~60分間一次架橋を実施し、200~300℃のオープン内で1~24時間の二次架橋を行うことが好ましい。

本発明の含フッ素ゴム製品は、JIS K6301に準じて測定される圧縮永久歪みが、25未満が好ましく、23.5未満がより好ましい。

また、本発明の含フッ素ゴム製品は、JIS K6251に準じて測定される引張強度及び伸びについて、250°Cで200時間の耐熱試験後に引張強度の変化率の絶対値が20%以下であり、伸びの変化率の絶対値が10%以下の耐熱性を有することが好ましい。

実施例

[0046] 以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

ムーニー粘度および物性の測定は下記の方法を用いた。

[ムーニー粘度]JIS K6300に準じて、直径38.1mm、厚さ5.54mmの大ローターを用い、100°Cで、予熱時間を1分、ローター回転時間を4分に設定して測定された粘度を示す。値が大きい程、間接的に高分子量であることを示す。

[物性の測定]厚さ2mmの架橋含フッ素ゴムシートを3号ダンベルで打ち抜き試料を作成し、JIS K6251に準じて引張強さおよび破断伸びを測定した。

[0047] [圧縮永久歪み(%)]JIS K6301に準じて測定した。

[耐熱性]厚さ2mmの架橋含フッ素ゴムシートを3号ダンベルで打ち抜き試料を250°Cに設定したオープン内に200時間静置し、該ダンベルをJIS K6251に準じて引張強さおよび破断伸びを測定した。この結果の加熱処理前後での変化率が小さいほど耐熱性に優れる。

[スコーチ性の評価]Alpha Technologies社製ゴムプロセス試験機RPA2000を用いて、177°Cで12分間、角度3°で架橋試験を行なった際の t_{90} (架橋試験中示す最大トルクの90%に達するまでの時間)を測定し、スコーチ性を評価した。 t_{90} が1分未満ならスコーチ発生、1分以上ならスコーチ発生なしとした。 t_{90} が小さいとゴム組成物をプレス機の金型にセットしてから架橋が始まるまでの時間が短く、加工時の操作性に劣る。

[0048] [実施例1]

1, 4-ジヨードパーフルオロブタンの存在下、TFEとパーフルオロ(メチルビニルエーテル)(以下、PMVEという。)を乳化重合により共重合させて得たTFEに基づく繰り返し単位/PMVEに基づく繰り返し単位=65/35(モル比)であるパーフルオ

ロエラストマー(ムーニー粘度59.3、 $T_g = -5.0^\circ\text{C}$ 、ヨウ素含有量=0.36質量%、水素原子含有率=0.05質量%以下)の50質量部、TFEとプロピレンを乳化重合により共重合させて得た、TFEに基づく繰り返し単位/プロピレンに基づく繰り返し単位=55/45(モル比)である含フッ素共重合体を熱処理して得た含フッ素エラストマー(ムーニー粘度160、 $T_g = -3.0^\circ\text{C}$ 、水素原子含有率=3.7質量%)の50質量部、補強剤としてカーボンブラックの20質量部、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート(以下、TAICと記す。)の3質量部、有機過酸化物として1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(化薬アクゾ社製、商品名「パーカドックス14」)の1質量部、添加剤としてステアリン酸ナトリウムの1質量部を2本ロールで混練し、合計125質量部の含フッ素エラストマー組成物を得た。この含フッ素エラストマー組成物を 170°C で20分間熱プレスにより一次架橋させ、さらに 250°C で4時間二次架橋させ、厚さ2mmの架橋含フッ素ゴムシートを得た。この含フッ素ゴムシートの常態物性、圧縮永久歪み測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

[0049] [実施例2]

実施例1で用いたものと同じヨウ素含有TFE/PMVE共重合体のパーフルオロエラストマー20質量部とTFE/プロピレン共重合体の含フッ素エラストマー80質量部、カーボンブラックの25質量部、TAICの5質量部、パーカドックス14の1質量部、ステアリン酸ナトリウムの1質量部を2本ロールで混練し、合計132質量部の含フッ素エラストマー組成物を得た。この含フッ素エラストマー組成物を 170°C で20分間熱プレスにより一次架橋させ、さらに 250°C で4時間二次架橋させ、厚さ2mmの架橋含フッ素ゴムシートを得た。この含フッ素ゴムシートの常態物性、圧縮永久歪み測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

[0050] [実施例3]

実施例1で用いたものと同じヨウ素含有TFE/PMVE共重合体のパーフルオロエラストマー80質量部とTFE/プロピレン共重合体の含フッ素エラストマー20質量部、カーボンブラックの25質量部、TAICの5質量部、パーカドックス14の1質量部、ステアリン酸ナトリウムの1質量部を2本ロールで混練し、合計132質量部の含フッ素エラストマー組成物を得た。この含フッ素エラストマー組成物を 170°C で20分間熱プレス

により一次架橋させ、さらに250℃で4時間二次架橋させ、厚さ2mmの架橋含フッ素ゴムシートを得た。この含フッ素ゴムシートの常態物性、圧縮永久歪み測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

[0051] [比較例1]

実施例1で用いたものと同じヨウ素含有TFE/PMVE共重合体のパーフルオロエラストマー100質量部とカーボンブラックの20質量部、TAICの3質量部、有機酸化物として2,5-ジメチル-2,5(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂社製、商品名「パーヘキサ25B」)の1質量部、加硫遅延剤としてo-フェニルフェノールの0.2質量部を2本ロールで混練し、合計124.2質量部の含フッ素エラストマー組成物を得た。この含フッ素エラストマー組成物を170℃で20分間熱プレスにより一次架橋させ、さらに250℃で4時間二次架橋させ、厚さ2mmの架橋含フッ素ゴムシートを得た。この含フッ素ゴムシートの常態物性、圧縮永久歪み測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

[0052] [比較例2]

実施例1で用いたものと同じTFE/プロピレン共重合体の100質量部とカーボンブラックの25質量部、TAICの5質量部、パーカドックス14の1質量部、ステアリン酸ナトリウムの1質量部を2本ロールで混練し、合計132質量部の含フッ素エラストマー組成物を得た。この含フッ素エラストマー組成物を170℃で20分間熱プレスにより一次架橋させ、さらに250℃で4時間二次架橋させ、厚さ2mmの架橋含フッ素ゴムシートを得た。この含フッ素ゴムシートの常態物性、圧縮永久歪み測定および耐熱性試験を行った。結果を表1に示す。

[0053] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
TFE/PMVE 共重合体パーフルオ ロエラストマー	50	20	80	100	0
TFE/プロピレン共重合体含フ ッ素エラストマー	50	80	20	0	100
カーボンブラック	20	25	25	20	25
T A I C	3	5	5	3	5
パーカドックス14	1	1	1	0	1
パーヘキサ25B	0	0	0	1	0
ステアリン酸ナトリウム	1	1	1	0	1
o-フェニルフェノール	0	0	0	0.2	0
一次架橋条件	170°C×20分間				
二次架橋条件	250°C×4時間				
スコーチの発生	なし	なし	なし	なし	なし
引っ張り強度(MPa)	23.5	22.0	25.3	29.1	22.7
引っ張り伸び(%)	254	255	248	254	321
圧縮永久歪み(%)	20.4	23.2	18.6	16.7	25
耐熱試験後の強度の変化率(%)	-10	-17	-9	-58	-23
耐熱試験後の伸びの変化率(%)	-2	+7	+1	+86	+13

産業上の利用可能性

[0054] 本発明の含フッ素エラストマー組成物および含フッ素ゴム成形品は、Oリング、シート、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、Vーリングに用いられる。また、半導体装置用シール材、耐薬品性シール材、塗料、電線被覆材等の用途に適用できる。

なお、2006年4月19日に出願された日本特許出願2006-115359号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] (a) ガラス転移温度が15°C以下であり、かつ水素原子の含有量が0.1質量%以下であるパーフルオロエラストマー、(b) 含水素単量体に基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体であって、ガラス転移温度が15°C以下であり、かつ水素原子の含有量が0.3質量%以上である含フッ素エラストマー、および、必要に応じて(c) 有機系過酸化物を含有し、(b) 成分に対する(a) 成分の含有割合が、質量比で、(a) 成分 / (b) 成分 = 1 / 99 ~ 99 / 1であることを特徴とする含フッ素エラストマー組成物。
- [2] (a) 成分が、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位と $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ (式中、 R^f はエーテル性の酸素原子を有してもよい炭素原子数1~20のパーフルオロアルキル基である。)に基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体である請求項1に記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [3] (b) 成分が、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とプロピレンに基づく繰り返し単位を有する含フッ素共重合体である請求項1又は2に記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [4] (a) 成分が、ヨウ素原子および/または臭素原子を含む請求項1~3のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [5] 前記(a) 成分 / (b) 成分 = 95 / 5 ~ 5 / 95である請求項1~4のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [6] 前記(c) 有機系過酸化物の含有量が、(a) 成分と(b) 成分の合計量100質量部に対して、0.05~10質量部である請求項1~5のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [7] さらに、架橋助剤を含有し、その含有量が(a) 成分と(b) 成分の合計量100質量部に対して、0.1~10質量部である請求項1~6のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [8] 前記(a) 成分が、テトラフルオロエチレン / パーフルオロ(メチルビニルエーテル) 共重合体である請求項1~7のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [9] 前記(b) 成分が、テトラフルオロエチレン / プロピレン共重合体である請求項1~8のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物。

- [10] 請求項1～9のいずれかに記載の含フッ素エラストマー組成物を架橋することにより得られる含フッ素ゴム成形品。
- [11] JIS K6251に準じて測定される引張強度及び伸びについて、250℃で200時間の耐熱試験後に引張強度の変化率の絶対値が20%以下であり、伸びの変化率の絶対値が10%以下である請求項10に記載の含フッ素ゴム成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L27/18(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L23/14(2006.01)i, C08L29/10(2006.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L27/18, C08K5/14, C08L23/14, C08L29/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-165969 A (Koyo Seiko Co., Ltd.), 10 June, 2003 (10.06.03), Claims; Par. Nos. [0015], [0016], [0018], [0020] & WO 2003/046105 A1 & US 2005/0054753 A1	1-3,5-11 4
X Y	JP 6-322214 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; Par. Nos. [0008], [0009], [0011], [0012] (Family: none)	1-7,9-11 8
X Y	WO 2003/039858 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 15 May, 2003 (15.05.03), Claims; page 4, lines 17 to 40; page 5, lines 15 to 39 (Family: none)	1-7,9-11 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 April, 2007 (26.04.07)		Date of mailing of the international search report 15 May, 2007 (15.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-505341 A (E. I. Du Pont De Nemours & Co.), 17 September, 1992 (17.09.92), Claims; page 2, upper left column, line 3 to lower left column, line 2; examples & WO 1990/014367 A1 & US 4973634 A & EP 0472653 A1	4, 8
Y	WO 1997/024381 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 10 July, 1997 (10.07.97), Claims; page 1, lines 5 to 8; page 2, lines 4 to 16; page 4, line 3 to page 5, line 10 & EP 0872495 A1 & US 6140437 A	4, 8
Y	JP 6-25500 A (Daikin Industries, Ltd.), 01 February, 1994 (01.02.94), Claims; Par. No. [0005] (Family: none)	4
Y	JP 2003-183466 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	8
Y	JP 2006-236866 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 September, 2006 (07.09.06), Claims; Par. Nos. [0012] to [0014], [0016] (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L27/18(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L23/14(2006.01)i, C08L29/10(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L27/18, C08K5/14, C08L23/14, C08L29/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2 0 0 3 - 1 6 5 9 6 9 A (光洋精工株式会社) 2003.06.10, 特許請求の範囲、【0015】、【0016】、【0018】、【0020】 & WO 2003/046105 A1 & US 2005/0054753 A1	1-3, 5-11 4
X Y	J P 6 - 3 2 2 2 1 4 A (旭硝子株式会社) 1994.11.22, 特許請求の範囲、【0008】、【0009】、【0011】、【0012】 (ファミリーなし)	1-7, 9-11 8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26.04.2007	国際調査報告の発送日 15.05.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3 9 7 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 2003/039858 A1 (ダイキン工業株式会社) 2003.05.15, 請求の範囲、第4頁第17行~第40行、第5頁第15行~第39行 (ファミリーなし)	1-7, 9-11 8
Y	JP 4-505341 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1992.09.17, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第3行~左下欄第2行、実施例 & WO 1990/014367 A1 & US 4973634 A & EP 0472653 A1	4, 8
Y	WO 1997/024381 A1 (ダイキン工業株式会社) 1997.07.10, 請求の範囲、第1頁第5行~第8行、第2頁第4行~第16行、第4頁第3行~第5頁第10行 & EP 0872495 A1 & US 6140437 A	4, 8
Y	JP 6-25500A (ダイキン工業株式会社) 1994.02.01, 特許請求の範囲、【0005】 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2003-183466 A (旭硝子株式会社) 2003.07.03, 特許請求の範囲、【0009】 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2006-236866 A (旭硝子株式会社) 2006.09.07, 特許請求の範囲、【0012】~【0014】、【0016】 (ファミリーなし)	8