

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5686137号  
(P5686137)

(45) 発行日 平成27年3月18日 (2015. 3. 18)

(24) 登録日 平成27年1月30日 (2015.1.30)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L 27/12	(2006.01)	CO8L 27/12	
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	
CO8K 5/17	(2006.01)	CO8K 5/17	
CO8J 3/20	(2006.01)	CO8J 3/20	CEWB

請求項の数 9 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2012-530719 (P2012-530719)	(73) 特許権者	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(86) (22) 出願日	平成23年8月25日 (2011. 8. 25)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/069228	(72) 発明者	太田 大助 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(87) 国際公開番号	W02012/026552	(72) 発明者	植田 豊 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(87) 国際公開日	平成24年3月1日 (2012. 3. 1)	(72) 発明者	北市 雅紀 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
審査請求日	平成24年11月16日 (2012. 11. 16)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	61/377, 009		
(32) 優先日	平成22年8月25日 (2010. 8. 25)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素ゴム組成物を製造する方法であって、  
 該製造方法は、有機アミン化合物 (C1) の存在下で、フッ素ゴム (A) 及びカーボンブラック (B) を混練する工程を含み、  
 該工程における混練時の混練物の最高温度 Tm、及び、排出時の混練物の最高温度が夫々 80 ~ 220 であり、  
 カーボンブラック (B) が、窒素吸着比表面積 (N<sub>2</sub>SA) が 10 m<sup>2</sup> / g 以上であるカーボンブラックであり、  
 有機アミン化合物 (C1) が、R<sup>1</sup>NH<sub>2</sub> で示される 1 級アミン、R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NH で示される 2 級アミン及び R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N で示される 3 級アミンからなる群より選択される少なくとも 1 種 (但し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1 ~ 50 のアルキル基である。) である

ことを特徴とするフッ素ゴム組成物の製造方法。

【請求項2】

フッ素ゴム (A) 100 質量部に対してカーボンブラック (B) を 5 ~ 50 質量部含む請求項1記載の製造方法。

【請求項3】

前記カーボンブラック (B) が、窒素吸着比表面積 (N<sub>2</sub>SA) が 10 ~ 180 m<sup>2</sup> / g であって、ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が 40 ~ 180 ml / 100 g であるカ

ーボンブラックである請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

前記フッ素ゴム (A) が、フッ化ビニリデン系共重合体ゴム、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) 系共重合体ゴム、またはテトラフルオロエチレン/プロピレン系共重合体ゴムである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

フッ素ゴム (A) 100 質量部に対して有機アミン化合物 (C1) を 0.1 ~ 10 質量部含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

未架橋時のフッ素ゴム組成物が、ラバープロセスアナライザ (RPA) による動的粘弾性試験 (測定周波数: 1 Hz、測定温度: 100 ) において、動的歪み 1 % 時の剪断弾性率  $G' (1\%)$  および動的歪み 100 % 時の剪断弾性率  $G' (100\%)$  の差  $G' (1\%) - G' (100\%)$  が、120 kPa 以上 3,000 kPa 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られたフッ素ゴム組成物を架橋して得られるフッ素ゴム架橋物。

【請求項 8】

動的粘弾性試験 (測定温度: 160、引張歪み: 1%、初期加重: 157 cN、周波数: 10 Hz) において、損失弾性率  $E''$  が、400 kPa 以上 6000 kPa 以下である請求項 7 記載のフッ素ゴム架橋物。

20

【請求項 9】

動的粘弾性試験 (測定温度: 160、引張歪み: 1%、初期加重: 157 cN、周波数: 10 Hz) において、貯蔵弾性率  $E'$  が 1500 kPa 以上 20000 kPa 以下である請求項 7 または 8 記載のフッ素ゴム架橋物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願への相互参照)

本願は、本明細書において全体にわたって参照として組み込まれた 2010 年 8 月 25 日出願の米国仮特許出願第 61/377,009 号の 35 U.S.C. § 119 (e) に基づく利益を請求する。

30

【0002】

本発明は、高温時の機械物性に優れた架橋物を与えるフッ素ゴム組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

フッ素ゴムは耐薬品性、耐油性、耐熱性に優れて、高温において良好な耐圧縮永久歪み性を有することが知られているが、高温時の機械物性、たとえば熱時強度、熱時伸びなどの向上が近年望まれており、たとえば 100 を超える高温環境下でフッ素ゴム架橋物を使用する場合、耐熱性だけでなく、高温時の機械特性にも優れた耐久性に富むことが求められる。

40

【0004】

たとえば、圧縮永久歪み改善の観点からは、特許文献 1 に示されるような組成物が提案されているが、室温伸びが小さいので、熱時伸びについては更に小さくなると予想される。また、熱時伸びの改善としては、特許文献 2 に示されているが、更に苛酷な使用環境下では耐えうるような物性ではない。高温時強度の改善としては、特許文献 3 に示されているように、フッ素ゴムと含フッ素熱可塑性エラストマーの組合せが例示されているが、室温伸びが小さいので、熱時伸びについては更に小さくなると予想される。

【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭60-55050号公報

【特許文献2】特開2008-184496公報

【特許文献3】特開平06-25500号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、耐熱性だけでなく、高温時の機械物性にも優れた架橋物を与えるフッ素ゴム組成物の製造方法を提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち本発明は、予め、有機アミン化合物(C1)および/または受酸剤(C2)の存在下で、フッ素ゴム(A)およびカーボンブラック(B)を、混練時の混練物の最高温度 $T_m$ 80 ~ 220 とし、その温度で排出する条件にて混練するフッ素ゴム組成物の製造方法に関する。

言い換えれば、本発明は、フッ素ゴム組成物を製造する方法であって、該製造方法は、有機アミン化合物(C1)及び/又は受酸剤(C2)の存在下で、フッ素ゴム(A)及びカーボンブラック(B)を混練する工程を含み、該工程における混練時の混練物の最高温度 $T_m$ 、及び、排出時の混練物の最高温度が夫々80 ~ 220 であることを特徴とするフッ素ゴム組成物の製造方法に関する。

20

【0008】

カーボンブラック(B)としては、窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )が5 ~ 180  $m^2/g$ であって、ジブチルフタレート(DBP)吸油量が40 ~ 180  $ml/100g$ であるカーボンブラックが好ましい。

【0009】

フッ素ゴム(A)としては、フッ化ビニリデン系共重合体ゴム、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)系共重合体ゴム、またはテトラフルオロエチレン/プロピレン系共重合体ゴムが、耐熱性(耐熱老化性)、耐油性が良好な点から好ましい。

30

【0010】

フッ素ゴム(A)100質量部に対するカーボンブラック(B)の配合量は5 ~ 50質量部であることが好ましい。

【0011】

フッ素ゴム(A)100質量部に対する有機アミン化合物(C1)および/または受酸剤(C2)の配合量は0.01 ~ 10質量部であることが好ましい。

【0012】

フッ素ゴム組成物は、ラバープロセスアナライザ(RPA)による動的粘弾性試験(測定周波数:1Hz、測定温度:100 )において、未架橋時の動的歪み1%時の剪断弾性率 $G'$ (1%)および動的歪み100%時の剪断弾性率 $G'$ (100%)の差 $G'$ ( $G'$ (1%) -  $G'$ (100%))が、120kPa以上3,000kPa以下であることが好ましい。

40

## 【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、耐熱性だけでなく、高温時の機械物性にも優れた架橋物を与えるフッ素ゴム組成物の製造方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のフッ素ゴム組成物の製造方法では、予め、有機アミン化合物(C1)および/または受酸剤(C2)の存在下で、フッ素ゴム(A)およびカーボンブラック(B)を、

50

混練時の混練物の最高温度  $T_m$  80 ~ 220 とし、その温度で排出する条件にて混練して、フッ素ゴム組成物を得る。すなわち、有機アミン化合物 (C1) 及び/又は受酸剤 (C2) の存在下で、フッ素ゴム (A) 及びカーボンブラック (B) を混練する工程を経て、フッ素ゴム組成物を得る。該工程においては、混練時の混練物の最高温度  $T_m$  が 80 ~ 220 に制御され、混練物が排出される際にも、最高温度が 80 ~ 220 となるように制御されている。なお、本願発明の製造方法は、このような、有機アミン化合物 (C1) 及び/又は受酸剤 (C2) の存在下で、フッ素ゴム (A) 及びカーボンブラック (B) を混練する工程であって、混練時の混練物の最高温度  $T_m$  及び排出時の混練物の最高温度が夫々 80 ~ 220 である工程を含む限り、更にその他の工程を含んでいてもよい。

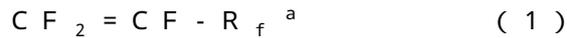
【0015】

まず各成分について説明する。

【0016】

(A) フッ素ゴム

本発明に用いるフッ素ゴム (A) としては、たとえばテトラフルオロエチレン (TFE)、フッ化ビニリデン (VdF) および式 (1) :



(式中、 $R_f^a$  は  $-CF_3$  または  $-OR_f^b$  ( $R_f^b$  は炭素数 1 ~ 5 のパーフルオロアルキル基)) で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物 (たとえばヘキサフルオロプロピレン (HFP)、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE) など) よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の単量体に由来する構造単位を含むことが好ましい。

【0017】

別の観点からは、フッ素ゴムとしては、非パーフルオロフッ素ゴムおよびパーフルオロフッ素ゴムが好ましい。

【0018】

非パーフルオロフッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン (VdF) 系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン (TFE) / プロピレン (Pr) 系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン (TFE) / プロピレン (Pr) / ビニリデンフルオライド (VdF) 系フッ素ゴム、エチレン / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 系フッ素ゴム、エチレン (Et) / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) / ビニリデンフルオライド (VdF) 系フッ素ゴム、エチレン (Et) / ヘキサフルオロプロピレン (HFP) / テトラフルオロエチレン (TFE) 系フッ素ゴム、フルオロシリコーン系フッ素ゴム、またはフルオロホスファゼン系フッ素ゴムなどが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせることができる。これらの中でも、VdF 系フッ素ゴム、TFE / Pr 系ゴム、TFE / Pr / VdF 系ゴムが、耐熱老化性、耐油性が良好な点からより好適である。

【0019】

上記 VdF 系ゴムは、VdF 繰り返し単位が、VdF 繰り返し単位とその他の共単量体に由来する繰り返し単位との合計モル数の 20 モル%以上、90 モル%以下が好ましく、40 モル%以上、85 モル%以下であることがより好ましい。更に好ましい下限は 45 モル%、特に好ましい下限は 50 モル%であり、更に好ましい上限は 80 モル%である。

【0020】

そして、上記 VdF 系ゴムにおける共単量体としては VdF と共重合可能であれば特に限定されず、たとえば、TFE、HFP、PAVE、クロロトリフルオロエチレン (CTFE)、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、一般式 (2)



(式中、 $R_f$  は炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐したフルオロアルキル基) で表される含フッ素単量体などのフッ素含有単量体; エチレン (Et)、プロピレン (Pr)、アルキルビニルエーテル等のフッ素非含有単量体、架橋性基 (キュアサイト) を与える単量体、

10

20

30

40

50

および反応性乳化剤などが挙げられ、これらの単量体や化合物のなかから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。

【0021】

前記PAVEとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)がより好ましく、特にPMVEが好ましい。

【0022】

また、前記PAVEとして、式： $CF_2 = CFOCF_2OR_f^c$   
(式中、 $R_f^c$ は炭素数1~6の直鎖または分岐状パーフルオロアルキル基、炭素数5~6の環状パーフルオロアルキル基、1~3個の酸素原子を含む炭素数2~6の直鎖または分岐状パーフルオロオキシアルキル基である)で表されるパーフルオロビニルエーテルを用いてもよく、 $CF_2 = CFOCF_2OCF_3$ 、 $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_3$ 、または、 $CF_2 = CFOCF_2OCF_2CF_2OCF_3$ を用いることが好ましい。

10

【0023】

上記式(2)で表される含フッ素単量体としては、 $R_f$ が直鎖のフルオロアルキル基である単量体が好ましく、 $R_f$ が直鎖のパーフルオロアルキル基である単量体がより好ましい。 $R_f$ の炭素数は1~6であることが好ましい。上記式(2)で表される含フッ素単量体としては、 $CH_2 = CFCF_3$ 、 $CH_2 = CFCF_2CF_3$ 、 $CH_2 = CFCF_2CF_2CF_3$ 、 $CH_2 = CFCF_2CF_2CF_2CF_3$ などが挙げられ、なかでも、 $CH_2 = CFCF_3$ で示される2,3,3,3-テトラフルオロプロピレンが好ましい。

20

【0024】

上記VdF系ゴムとしては、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/CTFE共重合体、VdF/CTFE/TFE共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/HFP/PAVE共重合体、VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体、VdF/TFE/プロピレン(Pr)共重合体、VdF/エチレン(Et)/HFP共重合体及びVdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましく、また、VdF以外の他の共単量体として、TFE、HFP及びPAVEからなる群より選択される少なくとも1種の共単量体を有するものであることがより好ましい。このなかでも、VdF/HFP共重合体、VdF/TFE/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体、VdF/PAVE共重合体、VdF/TFE/PAVE共重合体、VdF/HFP/PAVE共重合体及びVdF/HFP/TFE/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましく、VdF/HFP共重合体、VdF/HFP/TFE共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体及びVdF/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体がより好ましく、VdF/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体の共重合体及びVdF/PAVE共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が特に好ましい。

30

【0025】

VdF/HFP共重合体は、VdF/HFPの組成が、(45~85)/(55~15)(モル%)であることが好ましく、より好ましくは(50~80)/(50~20)(モル%)であり、更に好ましくは(60~80)/(40~20)(モル%)である。

40

【0026】

VdF/TFE/HFP共重合体は、VdF/TFE/HFPの組成が(30~80)/(4~35)/(10~35)(モル%)のものが好ましい。

【0027】

VdF/PAVE共重合体としては、VdF/PAVEの組成が(65~90)/(35~10)(モル%)のものが好ましい。

【0028】

VdF/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/TFE/PAVEの組成が(4

50

0 ~ 80) / (3 ~ 40) / (15 ~ 35) (モル%) のものが好ましい。

【0029】

VdF/HFP/PAVE共重合体としては、VdF/HFP/PAVEの組成が(65 ~ 90) / (3 ~ 25) / (3 ~ 25) (モル%) のものが好ましい。

【0030】

VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/HFP/TFE/PAVEの組成が(40 ~ 90) / (0 ~ 25) / (0 ~ 40) / (3 ~ 35) (モル%) のものが好ましく、(40 ~ 80) / (3 ~ 25) / (3 ~ 40) / (3 ~ 25) (モル%) のものがより好ましい。

【0031】

VdF/式(2)で表される含フッ素単量体(2)系共重合体としては、VdF/含フッ素単量体(2)単位のモル%比が85/15 ~ 20/80であり、VdFおよび含フッ素単量体(2)以外の他の単量体単位が全単量体単位の0 ~ 50モル%のものが好ましく、VdF/含フッ素単量体(2)単位のモル%比が80/20 ~ 20/80であることがより好ましい。またVdF/含フッ素単量体(2)単位のモル%比が85/15 ~ 50/50であり、VdFおよび含フッ素単量体(2)以外他の単量体単位が全単量体単位の1 ~ 50モル%であるものも好ましい。VdFおよび含フッ素単量体(2)以外の他の単量体としては、TFE、HFP、PMVE、パーフルオロエチルビニルエーテル(PEVE)、PPVE、CTFE、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、エチレン(Et)、プロピレン(Pr)、アルキルビニルエーテル、架橋性基を与える単量体、および反応性乳化剤などの上記VdFの共単量体として例示した単量体が好ましく、なかでもPMVE、CTFE、HFP、TFEであることがより好ましい。

【0032】

TFE/プロピレン(Pr)系フッ素ゴムとは、TFE45 ~ 70モル%、プロピレン(Pr)55 ~ 30モル%からなる含フッ素共重合体をいう。これら2成分に加えて、特定の第3成分(たとえばPAVE)を0 ~ 40モル%含んでいてもよい。

【0033】

エチレン(Et)/HFP共重合体としては、Et/HFPの組成が、(35 ~ 80) / (65 ~ 20) (モル%) であることが好ましく、(40 ~ 75) / (60 ~ 25) (モル%) がより好ましい。

【0034】

Et/HFP/TFE共重合体は、Et/HFP/TFEの組成が、(35 ~ 75) / (25 ~ 50) / (0 ~ 15) (モル%) であることが好ましく、(45 ~ 75) / (25 ~ 45) / (0 ~ 10) (モル%) がより好ましい。

【0035】

パーフルオロフッ素ゴムとしては、TFE/PAVEからなるものなどが挙げられる。TFE/PAVEの組成は、(50 ~ 90) / (50 ~ 10) (モル%) であることが好ましく、より好ましくは、(50 ~ 80) / (50 ~ 20) (モル%) であり、更に好ましくは、(55 ~ 75) / (45 ~ 25) (モル%) である。

【0036】

この場合のPAVEとしては、たとえばPMVE、PPVEなどが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。

【0037】

フッ素ゴム(A)は数平均分子量Mn5000 ~ 500000のものが好ましく、10000 ~ 500000のものが更に好ましく、特に20000 ~ 500000のものが好ましい。

【0038】

また、たとえばフッ素ゴム組成物の粘度を低くしたい場合などでは、上記のフッ素ゴム(A)に他のフッ素ゴムをブレンドしてもよい。他のフッ素ゴムとしては、低分子量液状フッ素ゴム(数平均分子量1000以上)、数平均分子量が10000程度の低分子量フ

10

20

30

40

50

ッ素ゴム、更には数平均分子量が100000～200000程度のフッ素ゴムなどが挙げられる。

【0039】

加工性の観点から、フッ素ゴム(A)は100におけるムーニー粘度が20～200、更には30～180の範囲にあることが好ましい。ムーニー粘度は、ASTM-D1646およびJIS K6300に準拠して測定する。

【0040】

以上説明した非パーフルオロフッ素ゴムおよびパーフルオロフッ素ゴムは、乳化重合、懸濁重合、溶液重合などの常法により製造することができる。特にヨウ素(臭素)移動重合として知られるヨウ素(臭素)化合物を使用した重合法によれば、分子量分布が狭いフッ素ゴムを製造できる。

10

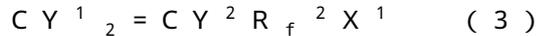
【0041】

前記非パーフルオロフッ素ゴムやパーフルオロフッ素ゴムとして例示したものは主単体の構成であり、架橋性基を与える単体を共重合したのも好適に用いることができる。架橋性基を与える単体としては、製造法や架橋系に応じて適切な架橋性基を導入できるものであればよく、たとえばヨウ素原子、臭素原子、炭素-炭素二重結合、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、エステル基などを含む公知の重合性化合物、連鎖移動剤などが挙げられる。

【0042】

好ましい架橋性基を与える単体としては、  
一般式(3)：

20



(式中、 $Y^1$ 、 $Y^2$ はフッ素原子、水素原子または $-CH_3$ ； $R_f^2$ は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく、芳香環を有していてもよい、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状の含フッ素アルキレン基； $X^1$ はヨウ素原子または臭素原子)

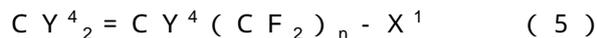
で示される化合物が挙げられる。具体的には、たとえば、一般式(4)：



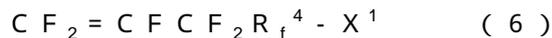
(式中、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $X^1$ は前記同様であり、 $R_f^3$ は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状の含フッ素アルキレン基、すなわち水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状の含フッ素アルキレン基、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状の含フッ素オキシアルキレン基、または水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状の含フッ素ポリオキシアルキレン基； $R^1$ は水素原子またはメチル基)

30

で示されるヨウ素含有モノマー、臭素含有モノマー、一般式(5)～(22)：



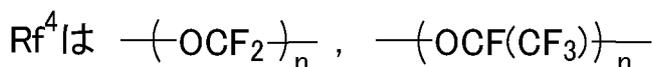
(式中、 $Y^4$ は、同一又は異なり、水素原子またはフッ素原子、 $n$ は1～8の整数)



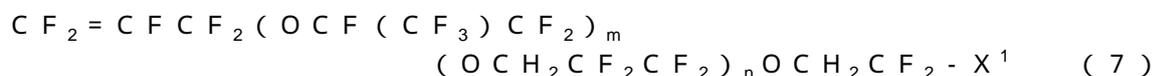
(式中、

40

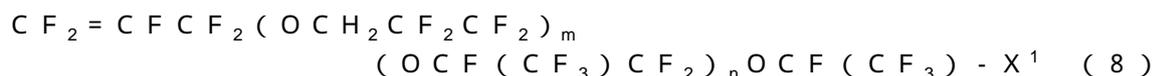
【化1】



であり、 $n$ は0～5の整数)

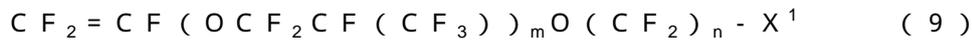


(式中、 $m$ は0～5の整数、 $n$ は0～5の整数)



(式中、 $m$ は0～5の整数、 $n$ は0～5の整数)

50



(式中、mは0～5の整数、nは1～8の整数)



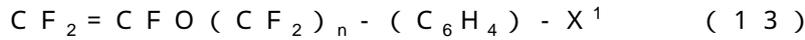
(式中、mは1～5の整数)



(式中、nは1～4の整数)



(式中、nは2～5の整数)



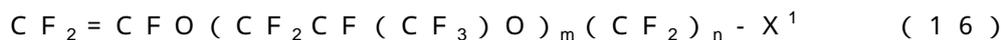
(式中、nは1～6の整数)



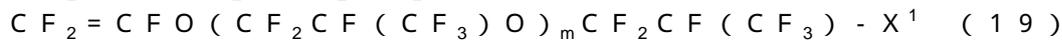
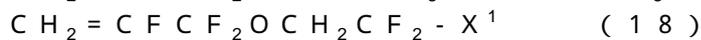
(式中、nは1～2の整数)



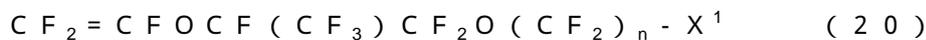
(式中、nは0～5の整数)、



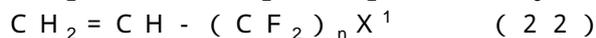
(式中、mは0～5の整数、nは1～3の整数)



(式中、mは0以上の整数)



(式中、nは1以上の整数)



(式中、nは2～8の整数)

(一般式(5)～(22)中、 $X^1$ は前記と同様)

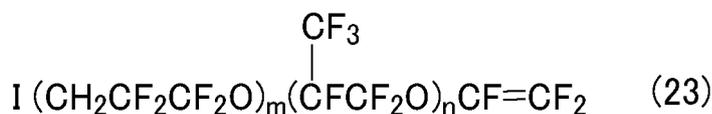
で表されるヨウ素含有モノマー、臭素含有モノマーなどが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

【0043】

一般式(4)で示されるヨウ素含有モノマーまたは臭素含有モノマーとしては、一般式

(23)：

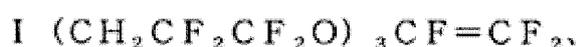
【化2】



(式中、mは1～5の整数であり、nは0～3の整数)

で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルが好ましく挙げられ、より具体的には、

【化3】



などが挙げられるが、これらの中でも、 $I CH_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ が好ましい。

【0044】

10

20

30

40

50

一般式(5)で示されるヨウ素含有モノマーまたは臭素含有モノマーとしてより具体的には、 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

## 【0045】

一般式(9)で示されるヨウ素含有モノマーまたは臭素含有モノマーとしてより具体的には、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましく挙げられる。

## 【0046】

一般式(22)で示されるヨウ素含有モノマーまたは臭素含有モノマーとしてより具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

## 【0047】

また、式： $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4-\text{Z}-\text{CR}^5=\text{CR}^6\text{R}^7$   
(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は同じかまたは異なり、いずれもH、または炭素数1~5のアルキル基；Zは、直鎖もしくは分岐状の、酸素原子を含んでいてもよい、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化された炭素数1~18のアルキレンもしくはシクロアルキレン基、または(パー)フルオロポリオキシアルキレン基)で示されるビスオレフィン化合物も架橋性基を与える単量体として好ましい。なお、本明細書において、「(パー)フルオロポリオキシアルキレン基」とは、「フルオロポリオキシアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基」を意味する。

## 【0048】

Zは好ましくは炭素数4~12の(パー)フルオロアルキレン基であり、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は好ましくは水素原子である。

## 【0049】

Zが(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である場合、式：  
 $-(\text{Q})_p-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-(\text{Q})_p-$   
(式中、Qは炭素数1~10のアルキレン基または炭素数2~10のオキシアルキレン基であり、pは0または1であり、m及びnはm/n比が0.2~5となり且つ該(パー)フルオロポリオキシアルキレン基の分子量が500~10000、好ましくは1000~4000の範囲となるような整数である。)で表される(パー)フルオロポリオキシアルキレン基であることが好ましい。この式において、Qは好ましくは、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 及び $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ (s=1~3)の中から選ばれる。

## 【0050】

好ましいビスオレフィンは、  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、  
式： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Z}^1-\text{CH}=\text{CH}_2$   
(式中、 $\text{Z}^1$ は $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (m/nは0.5))  
などが挙げられる。

## 【0051】

なかでも、 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ で示される3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ドデカフルオロ-1,9-デカジエンが好ましい。

## 【0052】

## (B)カーボンブラック

本発明のフッ素ゴム組成物において、カーボンブラック(B)は、フッ素ゴム(A)、有機アミン化合物(C1)および/または受酸剤(C2)と、更に架橋剤(D)および/または架橋促進剤(E)を配合した形態で架橋することにより、耐熱性だけでなく、高温時の機械物性にも優れたフッ素ゴム架橋物を与えるものであれば限定されない。

## 【0053】

そうしたカーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サー

10

20

30

40

50

マルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどが挙げられ、具体的にはたとえば、SAF-HS ( $N_2$  SA :  $142\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $130\text{ ml}/100\text{ g}$ )、SAF ( $N_2$  SA :  $142\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $115\text{ ml}/100\text{ g}$ )、N234 ( $N_2$  SA :  $126\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $125\text{ ml}/100\text{ g}$ )、ISAF ( $N_2$  SA :  $119\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $114\text{ ml}/100\text{ g}$ )、ISAF-LS ( $N_2$  SA :  $106\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $75\text{ ml}/100\text{ g}$ )、ISAF-HS ( $N_2$  SA :  $99\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $129\text{ ml}/100\text{ g}$ )、N339 ( $N_2$  SA :  $93\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $119\text{ ml}/100\text{ g}$ )、HAF-LS ( $N_2$  SA :  $84\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $75\text{ ml}/100\text{ g}$ )、HAS-HS ( $N_2$  SA :  $82\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $126\text{ ml}/100\text{ g}$ )、HAF ( $N_2$  SA :  $79\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $101\text{ ml}/100\text{ g}$ )、N351 ( $N_2$  SA :  $74\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $127\text{ ml}/100\text{ g}$ )、LI-HAF ( $N_2$  SA :  $74\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $101\text{ ml}/100\text{ g}$ )、MAF-HS ( $N_2$  SA :  $56\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $158\text{ ml}/100\text{ g}$ )、MAF ( $N_2$  SA :  $49\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $133\text{ ml}/100\text{ g}$ )、FEF-HS ( $N_2$  SA :  $42\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $160\text{ ml}/100\text{ g}$ )、FEF ( $N_2$  SA :  $42\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $115\text{ ml}/100\text{ g}$ )、SRF-HS ( $N_2$  SA :  $32\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $140\text{ ml}/100\text{ g}$ )、SRF-LS ( $N_2$  SA :  $29\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $152\text{ ml}/100\text{ g}$ )、GPF ( $N_2$  SA :  $27\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $87\text{ ml}/100\text{ g}$ )、SRF ( $N_2$  SA :  $27\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $68\text{ ml}/100\text{ g}$ )、SRF-LS ( $N_2$  SA :  $23\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $51\text{ ml}/100\text{ g}$ )、FT ( $N_2$  SA :  $19\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $42\text{ ml}/100\text{ g}$ )、MT ( $N_2$  SA :  $8\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP :  $43\text{ ml}/100\text{ g}$ )などが挙げられる。これらのカーボンブラックは単独で使用してもよいし、また2種以上を併用してもよい。

#### 【0054】

なかでも、カーボンブラックの好ましいものとしては、窒素吸着比表面積 ( $N_2$  SA) が  $5 \sim 180\text{ m}^2/\text{g}$  であって、ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が  $40 \sim 180\text{ ml}/100\text{ g}$  であるカーボンブラックが挙げられる。なお、カーボンブラックとして、 $N_2$  SA や DBP の値の高いものを用いるときは、後述する損失弾性率  $E''$  や貯蔵弾性率  $E'$  の値が高くなる。

#### 【0055】

窒素吸着比表面積 ( $N_2$  SA) が  $5\text{ m}^2/\text{g}$  よりも小さくなると、ゴムに配合した場合の機械物性が低下する傾向にあり、この観点から、窒素吸着比表面積 ( $N_2$  SA) は  $10\text{ m}^2/\text{g}$  以上が好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$  以上がより好ましく、 $25\text{ m}^2/\text{g}$  以上が特に好ましい。上限は、一般的に入手しやすい観点から  $180\text{ m}^2/\text{g}$  が好ましい。

#### 【0056】

ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が  $40\text{ ml}/100\text{ g}$  よりも小さくなると、ゴムに配合した場合の機械物性が低下する傾向にあり、この観点から、 $50\text{ ml}/100\text{ g}$  以上、更には  $60\text{ ml}/100\text{ g}$  以上、特に  $80\text{ ml}/100\text{ g}$  以上が好ましい。上限は一般的に入手しやすい観点から、 $175\text{ ml}/100\text{ g}$ 、更には  $170\text{ ml}/100\text{ g}$  が好ましい。

#### 【0057】

カーボンブラック (B) の配合量は、フッ素ゴム (A)  $100$  質量部に対して  $5 \sim 50$  質量部が好ましい。カーボンブラック (B) が多くなりすぎると機械物性が低下する傾向にあり、また、少なくなりすぎると機械物性が低下する傾向にある。更に好ましい配合量は、物性バランスが良好な点から、フッ素ゴム (A)  $100$  質量部に対して  $6$  質量部以上が好ましく、 $10$  質量部以上がより好ましく、物性バランスが良好な点から  $49$  質量部以下が好ましく、 $45$  質量部以下がより好ましい。

#### 【0058】

##### (C1) 有機アミン化合物

有機アミン化合物 (C1) の存在下で、予めフッ素ゴム (A) およびカーボンブラック (B) を、混練時の混練物の最高温度  $T_m$   $80 \sim 220$  とし、その温度で排出する条

10

20

30

40

50

件にて混練することにより、すなわち、フッ素ゴム（A）およびカーボンブラック（B）を混練し、かつその混練時の混練物の最高温度 $T_m$ 、及び、排出時の混練物の最高温度を夫々80 ~ 220 とすることにより、高温時の機械特性の向上、高温時の疲労特性（たとえば繰返し使用における耐疲労性）の向上という点で優れた効果を奏する。フッ素ゴムを架橋剤などと共に混練する際に、単に加工助剤としてアルキルアミン化合物を配合することは知られているが、上述のような温度範囲で有機アミン化合物を混練することは、従来のアルキルアミン化合物の配合目的からみて予定されていない。

#### 【0059】

有機アミン化合物（C1）を混練する際、最高温度 $T_m$ が80 よりも低いと、補強性が低下し、好ましくない。好ましい温度 $T_m$ の下限は90、より好ましくは95、特に好ましくは100 である。上限は220 であり、この温度を超えると有機アミン化合物が揮発し、好ましくない。好ましい上限温度 $T_m$ は、215、より好ましくは210、特に好ましくは200 である。

10

#### 【0060】

本発明で用いる有機アミン化合物（C1）としては、 $R^1NH_2$ で示される1級アミン、 $R^1R^2NH$ で示される2級アミン、 $R^1R^2R^3N$ で示される3級アミンが好ましく挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1~50のアルキル基が好ましく、アルキル基は官能基としてベンゼン環を含んでいてもよいし、二重結合、共役二重結合を含んでいてもよい。なお、アルキル基は直鎖型であってもよいし、分岐型でもあってもよい。

20

#### 【0061】

1級アミンとしては、たとえばココナッツアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、牛脂アミン、17-フェニル-ヘプタデシルアミン、オクタデカ-7, 11-ジエニルアミン、オクタデカ-7, 9-ジエニルアミン、オクタデック-9-エニルアミン、7-メチル-オクタデック-7-エニルアミンなどが挙げられ、2級アミンとしては、たとえばジステアリルアミンなどが、3級アミンとしては、たとえばジメチルオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジメチルベヘニルアミンなどが挙げられる。なかでも炭素数が20個程度のアミン、特に1級アミンが入手の容易性や補強性が增大する点から好ましい。

30

#### 【0062】

有機アミン化合物（C1）の配合量は、フッ素ゴム（A）100質量部に対して0.01~10質量部が好ましく、0.01~5質量部が更に好ましい。有機アミン化合物（C1）が多くなりすぎると混練しにくくなる傾向にあり、また、少なくなりすぎると補強性が低下する傾向にある。更に好ましい配合量は、補強性の観点から、フッ素ゴム（A）100質量部に対して0.1質量部以上であり、補強性の観点と混練しやすさの観点から4質量部以下である。

#### 【0063】

##### （C2）受酸剤

受酸剤（C2）の存在下で、予めフッ素ゴム（A）およびカーボンブラック（B）を、混練時の混練物の最高温度 $T_m$ 80 ~ 220 とし、その温度で排出する条件にて混練することにより、すなわち、フッ素ゴム（A）およびカーボンブラック（B）を混練し、かつその混練時の混練物の最高温度 $T_m$ 、及び、排出時の混練物の最高温度を夫々80 ~ 220 とすることにより、高温時の機械特性の向上、高温時の疲労特性（たとえば繰返し使用における耐疲労性）の向上という点で優れた効果を奏する。水酸化カルシウムや酸化マグネシウム、ハイドロタルサイトなどは受酸剤として架橋の際に共存させることは知られているが、上述のような温度範囲で受酸剤を混練することは、従来の受酸剤の配合目的からみて予定されていない。

40

#### 【0064】

受酸剤（C2）を混練する際、最高温度 $T_m$ が80 よりも低いと、補強性が低下し、

50

好ましくない。好ましい温度  $T_m$  の下限は 90、より好ましくは 95、特に好ましくは 100 である。上限は 220 であり、この温度を超えると物性低下の観点から、好ましくない。好ましい上限温度  $T_m$  は、215、より好ましくは 210、特に好ましくは 200 である。

**【0065】**

本発明で用いる受酸剤 (C2) としては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイトなどが挙げられ、これらの単独または2種以上を適宜配合してもよい。受酸剤 (C2) は、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；酸化マグネシウム、酸化亜鉛などの金属酸化物、ハイドロタルサイトなどが、補強性の観点から好ましく、特に酸化亜鉛が好ましい。

10

**【0066】**

受酸剤 (C2) の配合量は、フッ素ゴム (A) 100質量部に対して0.01~10質量部が好ましい。受酸剤 (C2) が多くなりすぎると混練しにくくなる傾向にあり、また、少なくなりすぎると補強性が低下する傾向にある。更に好ましい配合量は、補強性の観点から、フッ素ゴム (A) 100質量部に対して0.1質量部以上であり、物性の観点と混練しやすさの観点から8質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

**【0067】**

本発明においては、有機アミン化合物 (C1) および/または受酸剤 (C2) は、フッ素ゴム (A) およびカーボンブラック (B) を最高温度  $T_m$  80 ~ 220 で混練するにあたって、フッ素ゴム (A) およびカーボンブラック (B) を一旦混練した後に添加混練するのではなく、有機アミン化合物 (C1) および/または受酸剤 (C2) の存在下でフッ素ゴム (A) およびカーボンブラック (B) を混練すること、すなわち、有機アミン化合物 (C1) および/または受酸剤 (C2) とフッ素ゴム (A) とカーボンブラック (B) とを、1回の工程において混練することが好ましい。これにより、得られるゴム組成物の架橋物における高温時の機械特性の向上、高温時の疲労特性 (たとえば繰返し使用における耐疲労性) の向上という点でより優れた効果を期待できる。

20

**【0068】**

有機アミン化合物 (C1) および/または受酸剤 (C2) は、なかでも有機アミン化合物 (C1) が高温時の疲労特性 (たとえば繰返し使用における耐疲労性) の点から好ましく、特にアルキルアミン化合物が特に好ましい。

30

**【0069】**

本発明のフッ素ゴム組成物の製造方法では、有機アミン化合物 (C1) および/または受酸剤 (C2) の存在下で、フッ素ゴム (A) およびカーボンブラック (B) を、混練時の混練物の最高温度  $T_m$  80 ~ 220 とし、その温度で排出する条件にて混練されていけばよく、すなわち、フッ素ゴム (A) およびカーボンブラック (B) が混練され、かつその混練時の混練物の最高温度  $T_m$ 、及び、排出時の混練物の最高温度が夫々80 ~ 220 であればよく、他の成分の混練の順序や、混練の回数は特に制限されず、通常のゴム練り方法で調製できる。

**【0070】**

より具体的には、つぎの各方法が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。

40

**【0071】**

(1) 密閉式混練機にフッ素ゴム (A) とカーボンブラック (B)、有機アミン化合物 (C1) および/または受酸剤 (C2) を所定量投入し、ローターの平均剪断速度を50~1000 (1/秒)、好ましくは100~1000 (1/秒)、更に好ましくは200~1000 (1/秒) に調整して、最高温度  $T_m$  が80~220 となる条件で混練する方法。なお、密閉式混練機には、加圧ニーダーやバンバリーミキサー、一軸混練機、二軸混練機などが挙げられる。

**【0072】**

50

(2) ロール練り機にフッ素ゴム(A)とカーボンブラック(B)、有機アミン化合物(C1)および/または受酸剤(C2)を所定量投入し、ローターの平均剪断速度を50(1/秒)以上、最高温度 $T_m$ が80~220となる条件で混練する方法。

【0073】

上記(1)、(2)の方法で得られるフッ素ゴム組成物は架橋剤(および/または架橋助剤)や架橋促進剤などを含んでいない。また、上記(1)、(2)の方法の混練を複数回行ってよい。複数回行う場合、2回目以降の混練条件は、最高温度 $T_m$ を140以下とする以外は上記(1)、(2)の方法と同じ条件でよい。

【0074】

フッ素ゴム組成物を架橋性のフッ素ゴム組成物に調製する方法の1つは、たとえば、上記(1)、(2)の方法で得られた、あるいは上記(1)、(2)の方法を複数回繰り返して得られたフッ素ゴム組成物に、更に架橋剤(D)(および/または架橋助剤(F))および架橋促進剤(E)を配合し混練する方法である。

【0075】

架橋剤(D)(および/または架橋助剤(F))と架橋促進剤(E)は同時に配合し混練してもよいし、まず架橋促進剤(E)を配合混練し、ついで架橋剤(D)(および/または架橋助剤(F))を配合混練してもよい。架橋剤(D)(および/または架橋助剤(F))と架橋促進剤(E)の混練条件は、最高温度 $T_m$ が130以下である場合は、上記(1)、(2)の方法と同じ条件でよい。

【0076】

架橋性のフッ素ゴム組成物の別の調製法は、たとえばロール練り機にフッ素ゴム(A)とカーボンブラック(B)と有機アミン化合物(C1)および/または受酸剤(C2)と、架橋剤(D)(および/または架橋助剤(F))および架橋促進剤(E)を適切な順序で所定量投入し、ローターの平均剪断速度を50(1/秒)以上の条件で混練し、最高温度 $T_m$ を80~130とする方法が挙げられる。

【0077】

また、ポリオール架橋系の場合は、予めフッ素ゴム(A)と架橋剤(D)と架橋促進剤(E)を混合し、均一分散体にしたものを使用してもよい。たとえば、フッ素ゴム(A)とポリオール系架橋剤と架橋促進剤をまず混練し、ついでカーボンブラック(B)と有機アミン化合物(C1)を配合して混練し、最高温度 $T_m$ を80~220とする。そして、最後に受酸剤を配合して混練し、最高温度 $T_m$ 130以下とする方法が挙げられる。なお混練するにあたっては、平均剪断速度50(1/秒)以上で混練する方法を採用するのがより好ましい。

【0078】

本発明の好ましいゴム組成物は、ラバーストレスアナライザによる動的粘弾性試験(測定周波数:1Hz、測定温度:100)において、未架橋時の動的歪み1%時の剪断弾性率 $G'$ (1%)および動的歪み100%時の剪断弾性率 $G'$ (100%)の差 $G'(G'(1\%) - G'(100\%))$ が、120kPa以上3,000kPa以下である。なお、前述の予備混練(上記(1)、(2)の混練など)を行う場合は、得られた予備混練物が前記差 $G'$ を有することがより好ましい。

【0079】

差 $G'$ は、ゴム組成物の補強性という性質を評価する指標として用い、ラバーストレスアナライザによる動的粘弾性試験で測定算出される。

【0080】

差 $G'$ が120kPa以上3,000kPa以下の範囲にあるフッ素ゴム組成物は、常態物性および高温時の機械物性、高温時の疲労特性などの点で有利である。

【0081】

差 $G'$ は、常態物性および高温時の機械物性、高温時の疲労特性などが良好な点から、好ましくは150kPa以上、更には160kPa以上であり、常態物性および高温時の機械物性、高温時の疲労特性などが良好な点から、好ましくは2800kPa以下、更

10

20

30

40

50

に好ましくは2500kPa以下である。

【0082】

なお、良好なカーボングルネットワーク補強構造を形成させて、後述する特定の差  $G'$  を有するフッ素ゴム組成物や、後述する特定の損失弾性率  $E''$  や貯蔵弾性率  $E'$  を有する架橋物を得るという観点からは、50(1/秒)以上の平均剪断速度にて混練を行うことが望ましい。

【0083】

平均剪断速度(1/秒)は、つぎの式により算出される。

$$\text{平均剪断速度(1/秒)} = (\pi \times D \times R) / (60(\text{秒}) \times c)$$

(式中、

D:ローター径またはロール径(cm)

R:回転速度(rpm)

c:チップクリアランス(cm。ローターとケーシングとの間隙の距離、またはロール同士の間隙の距離)

【0084】

架橋性のゴム組成物を構成する架橋剤(D)、架橋促進剤(E)としてはたとえばつぎのものが例示できる。

【0085】

(D)架橋剤

架橋剤(D)は、架橋系、架橋するフッ素ゴム(A)の種類(たとえば共重合組成、架橋性基の有無や種類など)、得られる架橋物の具体的用途や使用形態、そのほか混練条件などに応じて、適宜選択することができる。

【0086】

架橋系としては、たとえば過酸化物架橋系、ポリオール架橋系、ポリアミン架橋系、オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系、トリアジン架橋系などが採用できる。

【0087】

(過酸化物架橋系)

過酸化物架橋系により架橋する場合は、架橋点に炭素-炭素結合を有しているので、架橋点に炭素-酸素結合を有するポリオール架橋系および炭素-窒素二重結合を有するポリアミン架橋系に比べて、耐薬品性および耐スチーム性に優れているという特徴がある。

【0088】

過酸化物架橋系の架橋剤としては、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る過酸化物であればよく、具体的には、たとえば1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ)-m-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゼン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどの有機過酸化物を挙げることができる。これらの中でも、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン又は2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3が好ましい。

【0089】

また、過酸化物架橋系では、通常、架橋促進剤(E1)を含むことが好ましい。過酸化物系架橋剤、特に有機過酸化物系架橋剤の架橋促進剤としては、たとえば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、マレイミド、N-フェニレンマレイミド、N,N'-m-フェニ

10

20

30

40

50

レンビスマレイミド、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、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート(1, 3, 5-トリス(2, 3, 3-トリフルオロ-2-プロペニル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン)、トリス(ジアリルアミン)-S-トリアジン、亜リン酸トリアリル、N, N-ジアリルアクリルアミド、1, 6-ジビニルデカフルオロヘキサン、ヘキサアリルホスホルアミド、N, N, N', N'-テトラアリルフタルアミド、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、トリ(5-ノルボルネン-2-メチレン)シアヌレート、トリアリルホスファイト、トリメタリルイソシアヌレート(TMAIC)、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロ-1, 9-デカジエンなどが挙げられる。これらの中でも、架橋性、架橋物の物性の点から、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリメタリルイソシアヌレート(TMAIC)、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロ-1, 9-デカジエン、マレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、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、が好ましい。

10

## 【0090】

過酸化物架橋系に好適なフッ素ゴム(A)としては、TFE単位、VdF単位または式(1)の含フッ素単量体単位を少なくとも含むパーフルオロフッ素ゴムおよび非パーフルオロフッ素ゴムのいずれもが使用できるが、特にVdF系ゴム、および、TFE/Pr系

20

## 【0091】

また、架橋性の観点から、過酸化物架橋系に好適なフッ素ゴム(A)としては、架橋点としてヨウ素原子および/または臭素原子を含むフッ素ゴムが好ましい。ヨウ素原子および/または臭素原子の含有量としては、0.001~10質量%、更には0.01~5質量%が好ましく、特に0.01~3質量%が好ましい。

## 【0092】

過酸化物架橋剤の配合量としては、フッ素ゴム(A)100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~9質量部である。過酸化物架橋剤が、0.01質量部未満であると、フッ素ゴム(A)の架橋が十分に進行しない傾向があり、10質量部を超えると、物性のバランスが低下する傾向がある。

30

## 【0093】

また、架橋促進剤(E1)の配合量は、フッ素ゴム(A)100質量部に対して、0.01~10質量部であり、好ましくは0.1~5質量部である。架橋促進剤が、0.01質量部より少ないと、架橋時間が実用に耐えないほど長くなる傾向があり、10質量部を超えると、架橋時間が速くなり過ぎることに加え、物性バランスが低下する傾向がある。架橋促進剤(E1)の好ましい上限は、9質量部、更には8質量部、また8質量部未満、特に7質量部である。

## 【0094】

(ポリオール架橋系)

ポリオール架橋系により架橋する場合は、架橋点に炭素-酸素結合を有しており、圧縮永久歪みが小さく、成形性に優れているという特徴がある点で好適である。

40

## 【0095】

ポリオール架橋剤としては、従来、フッ素ゴムの架橋剤として知られている化合物を用いることができ、たとえば、ポリヒドロキシ化合物、特に、耐熱性に優れる点からポリヒドロキシ芳香族化合物が好適に用いられる。

## 【0096】

上記ポリヒドロキシ芳香族化合物としては、特に限定されず、たとえば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAという)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(以下、ビスフェノールAFという)

50

、レゾルシン、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシスチルベン、2,6-ジヒドロキシアントラセン、ヒドロキノン、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(以下、ビスフェノールBという)、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノールA、3,3',5,5'-テトラプロモビスフェノールAなどが挙げられる。これらのポリヒドロキシ芳香族化合物は、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などであってもよいが、酸を用いて共重合体を凝析した場合は、上記金属塩は用いないことが好ましい。

10

## 【0097】

これらの中でも、得られる架橋物などの圧縮永久歪みが小さく、成形性も優れているという点から、ポリヒドロキシ化合物が好ましく、耐熱性が優れることからポリヒドロキシ芳香族化合物がより好ましく、ビスフェノールAFが更に好ましい。

## 【0098】

また、ポリオール架橋系では、通常、架橋促進剤(E2)を含むことが好ましい。架橋促進剤を用いると、フッ素ゴム主鎖の脱フッ酸反応における分子内二重結合の生成と、生成した二重結合へのポリヒドロキシ化合物の付加を促進することにより架橋反応を促進することができる。

20

## 【0099】

ポリオール架橋系の架橋促進剤(E2)としては、一般にオニウム化合物が用いられる。オニウム化合物としては特に限定されず、たとえば、第4級アンモニウム塩等のアンモニウム化合物、第4級ホスホニウム塩等のホスホニウム化合物、オキシニウム化合物、スルホニウム化合物、環状アミン、1官能性アミン化合物などが挙げられ、これらの中でも第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩が好ましい。

## 【0100】

第4級アンモニウム塩としては特に限定されず、たとえば、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムメチルスルフェート、8-エチル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムプロミド、8-プロピル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムプロミド、8-ドデシル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ドデシル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-エイコシル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-テトラコシル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリド(以下、DBU-Bとする)、8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムヒドロキサイド、8-フェネチル-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリド、8-(3-フェニルプロピル)-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセニウムクロリドなどが挙げられる。これらの中でも、架橋性、架橋物の物性の点から、DBU-Bが好ましい。

30

40

## 【0101】

また、第4級ホスホニウム塩としては特に限定されず、たとえば、テトラブチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド(以下、BTPPCとする)、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリブチルホスホニウムクロリド、トリブチルアリルホスホニウムクロリド、トリブチル-2-メトキシプロピルホスホニウムクロリド、ベンジルフェニル(ジメチルアミノ)ホスホニウムクロリドなどを挙げ

50

ることができ、これらの中でも、架橋性、架橋物の物性の点から、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド（BT PPC）が好ましい。

【0102】

また、架橋促進剤（E2）として、第4級アンモニウム塩、第4級ホスホニウム塩とビスフェノールAFの固溶体、特開平11-147891号公報に開示されている塩素フリー架橋促進剤を用いることもできる。

【0103】

ポリオール架橋系に好適なフッ素ゴム（A）としては、TFE単位、VdF単位または式（1）の含フッ素単量体単位を少なくとも含むパーフルオロフッ素ゴムおよび非パーフルオロフッ素ゴムのいずれもが使用できるが、特にVdF系ゴム、TFE/Pr系ゴムが好ましい。

10

【0104】

ポリオール架橋剤の配合量としては、フッ素ゴム（A）100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.1～7質量部である。ポリオール架橋剤が、0.01質量部未満であると、フッ素ゴム（A）の架橋が十分に進行しない傾向があり、10質量部を超えると、物性のバランスが低下する傾向がある。

【0105】

また、架橋促進剤（E2）の配合量は、フッ素ゴム（A）100質量部に対して、0.01～8質量部であることが好ましく、より好ましくは0.02～5質量部である。架橋促進剤が、0.01質量部未満であると、フッ素ゴム（A）の架橋が十分に進行しない傾向があり、8質量部を超えると、物性のバランスが低下する傾向がある。

20

【0106】

（ポリアミン架橋系）

ポリアミン架橋により架橋してなる場合は、架橋点に炭素-窒素二重結合を有しているものであり、動的機械特性に優れているという特徴がある。しかし、ポリオール架橋系または過酸化物架橋系架橋剤を用いて架橋する場合に比べて、圧縮永久歪みが大きくなる傾向がある。

【0107】

ポリアミン系架橋剤としては、たとえば、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ビス（アミノシクロヘキシル）メタンカルバメートなどのポリアミン化合物が挙げられる。これらの中でも、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサメチレンジアミンが好ましい。

30

【0108】

ポリアミン架橋系に好適なフッ素ゴム（A）としては、TFE単位、VdF単位または式（1）の含フッ素単量体単位を少なくとも含むパーフルオロフッ素ゴムおよび非パーフルオロフッ素ゴムのいずれもが使用できるが、特にVdF系ゴム、TFE/Pr系ゴムが好ましい。

【0109】

ポリアミン系架橋剤の配合量としては、フッ素ゴム（A）100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.2～7質量部である。ポリアミン系架橋剤が、0.01質量部未満であると、フッ素ゴム（A）の架橋が十分に進行しない傾向があり、10質量部を超えると、物性のバランスが低下する傾向がある。

40

【0110】

（オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系）

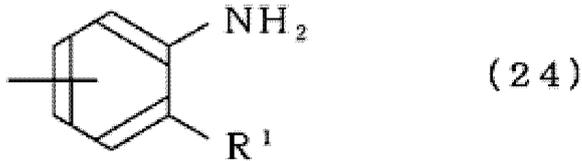
オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系は、圧縮永久歪みが小さく、耐熱性に優れた架橋系である。

【0111】

オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系に用いる架橋剤としては、  
式（24）：

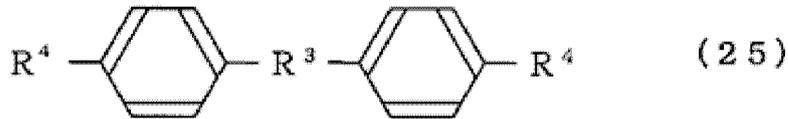
50

【化4】

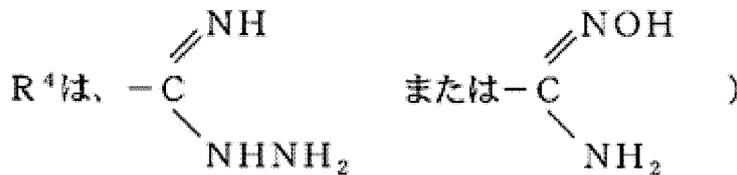


(式中、 $R^1$  は同じかまたは異なり、 $-NH_2$ 、 $-NHR^2$ 、 $-OH$ または $-SH$ であり、 $R^2$  はフッ素原子または1価の有機基である)で示される架橋性反応基を少なくとも2個含む化合物、式(25)：

【化5】

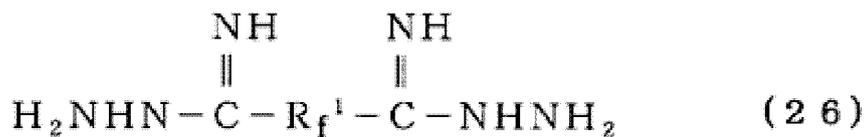


( $R^3$  は $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1~6のアルキレン基、炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、



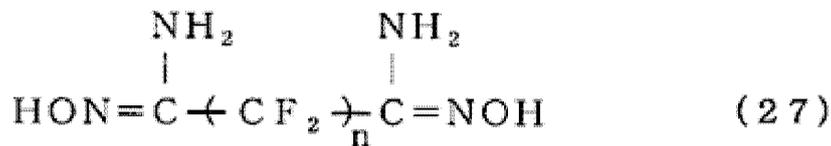
で示される化合物、式(26)：

【化6】



(式中、 $R_f^1$  は炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基)で示される化合物、および式(27)：

【化7】



(式中、 $n$  は1~10の整数)で示される化合物などが例示できる。

【0112】

具体的な架橋剤としては、式(24)で示される架橋性反応基を2個有する一般式(28)：

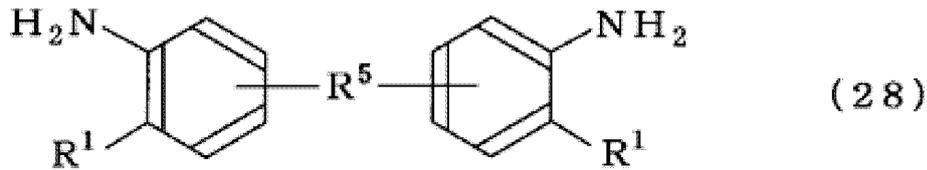
10

20

30

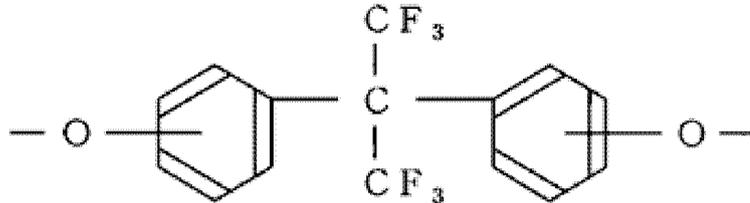
40

【化 8】



(式中、 $R^1$  は前記と同じ、 $R^5$  は、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキレン基、単結合手、または

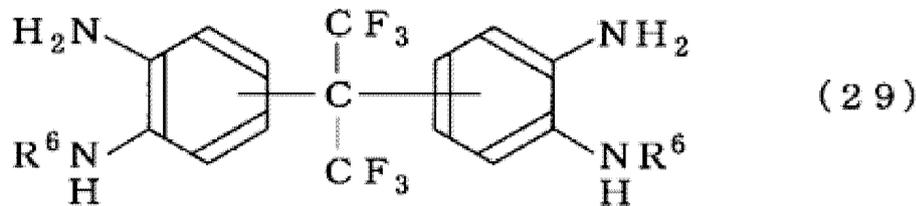
【化 9】



で示される基である)で示される化合物や、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのほか、

式(29) :

【化 10】



(式中、 $R^6$  は同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1 ~ 10 のアルキル基；フッ素原子を含有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基；フェニル基；ベンジル基；フッ素原子および/または  $-CF_3$  で 1 ~ 5 個の水素原子が置換されたフェニル基またはベンジル基である)で示される化合物が挙げられる。

【0113】

これらの具体例としては、限定的ではないが、たとえば 2, 2 - ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - (N - メチルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - (N - エチルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - (N - プロピルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - (N - フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - (N - パーフルオロフェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - (N - ベンジルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどのビスアミノフェノール系架橋剤などが挙げられる。

【0114】

上記の架橋剤の中でも、耐熱性が優れており、架橋反応性が特に良好である点から、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(OH - AF)、2, 2 - ビス[3 - アミノ - 4 - (N - フェニルアミノ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(Nph - AF)、2, 2 - ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(TA - AF)が更に好ましい。

【0115】

10

20

30

40

50

また、これらのオキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系では、架橋速度が大きく改善される点から、架橋助剤（F）を併用してもよい。

【0116】

オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系に併用する架橋助剤（F）としては、たとえば（F1）40～330 でアンモニアを発生させる化合物、または（F2）無機窒化物粒子が例示できる。

【0117】

（F1）40～330 でアンモニアを発生させる化合物（アンモニア発生化合物）

アンモニア発生化合物（F1）は、架橋反応温度（40～330）で発生したアンモニアが架橋を引き起こすことにより硬化を生じさせるとともに、架橋剤により硬化も促進する。また微量の水と反応して、アンモニアを発生させるものもある。

10

【0118】

アンモニア発生化合物（F1）としては、尿素又はその誘導体、アンモニウム塩が好ましく挙げられ、アンモニウム塩としては有機アンモニウム塩でも無機アンモニウム塩でもよい。

【0119】

尿素の誘導体としては、ビウレア、チオウレア、尿素塩酸塩、ビウレットなどの他、尿素も含まれる。

【0120】

有機アンモニウム塩としては、特開平9-111081号公報、国際公開第00/09603号パンフレット、国際公開第98/23675号パンフレットに記載された化合物、たとえばパーフルオロヘキサン酸アンモニウム、パーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのポリフルオロカルボン酸のアンモニウム塩；パーフルオロヘキサンスルホン酸アンモニウム、パーフルオロオクタンスルホン酸アンモニウムなどのポリフルオロスルホン酸のアンモニウム塩；パーフルオロヘキサンリン酸アンモニウム、パーフルオロオクタンリン酸アンモニウムなどのポリフルオロアルキル基含有リン酸、ホスホン酸のアンモニウム塩；安息香酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、フタル酸アンモニウムなどの非フッ素系のカルボン酸またはスルホン酸のアンモニウム塩が例示できる。なかでも、分散性の観点からはフッ素系のカルボン酸、スルホン酸またはリン酸のアンモニウム塩が好ましく、一方、安価な点からは、非フッ素系のカルボン酸、スルホン酸またはリン酸のアンモニウム塩が好ましい。

20

30

【0121】

無機アンモニウム塩としては、特開平9-111081号公報に記載された化合物、たとえば硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなどが例示でき、なかでも加硫特性を考慮すると、リン酸アンモニウムが好ましい。

【0122】

そのほか、アセトアルデヒドアンモニア、ヘキサメチレンテトラミン、ホルムアミジン、ホルムアミジン塩酸塩、ホルムアミジン酢酸塩、*t*-ブチルカルバメート、ベンジルカルバメート、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ 、フタルアミドなども使用できる。

40

【0123】

これらのアンモニア発生化合物（F1）は、単独でも2種以上併用してもよい。

【0124】

（F2）無機窒化物粒子

無機窒化物粒子（F2）としては、特に限定されるものではないが、窒化ケイ素（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）、窒化リチウム、窒化チタン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化バナジウム、窒化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの中でも、ナノサイズの微粒子が供給可能であることから、窒化ケイ素粒子であることが好ましい。また、これらの窒化物粒子は2種以上混合使用してもよい。

【0125】

50

無機窒化物粒子（F 2）の粒径としては、特に限定されるものではないが、1000 nm以下であることが好ましく、300 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることが更に好ましい。下限値は特に限定されない。

【0126】

また、これらの無機窒化物粒子（F 2）は、アンモニア発生化合物（F 1）を併用してもよい。

【0127】

これらのオキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系は、つぎの特定の架橋性基を有するV d F系ゴム、および特定の架橋性基を有するT F E / P r系ゴムが対象となる。

【0128】

（特定の架橋性基を有するV d F系ゴム）

特定のV d F系ゴムは、V d Fと、T F E、H F Pおよび（パー）フルオロ（ビニルエーテル）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の（パー）フルオロオレフィンと、シアノ基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基を含有する単量体との共重合体であるV d F系ゴムである。

【0129】

ただし、V d Fの共重合割合は20モル%を超えていることが、低温での脆弱性を改善するために重要である。

【0130】

（パー）フルオロ（ビニルエーテル）としては、一般式（30）：  

$$C F_2 = C F O ( C F_2 C F Y^2 O )_p - ( C F_2 C F_2 C F_2 O )_q - R_f^5 \quad (30)$$

（式中Y<sup>2</sup>は、フッ素原子または-CF<sub>3</sub>を表し、R<sub>f</sub><sup>5</sup>は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。pは、0～5の整数を表し、qは、0～5の整数を表す。）

または、一般式（31）：

$$C F X = C X O C F_2 O R \quad (31)$$

（式中、XはFまたはH；Rは炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のフルオロアルキル基、炭素数5～6の環状のフルオロアルキル基、またはフルオロオキシアルキル基。ただし、H、Cl、Br、Iから選択される1～2個の原子を含んでもよい）で表されるものを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。

【0131】

一般式（30）、一般式（31）で示されるものの中でも、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）が好ましく、特にパーフルオロ（メチルビニルエーテル）が好ましい。

【0132】

これらはそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。

【0133】

V d Fと特定のパーフルオロオレフィンとの共重合割合は、V d Fが20モル%を超えていればよいが、なかでもV d F 45～85モル%と、特定のパーフルオロオレフィン55～15モル%とからなるV d F系ゴムが好ましく、更にはV d F 50～80モル%と特定のパーフルオロオレフィン50～20モル%とからなるV d F系ゴムが好ましい。

【0134】

V d Fと特定のパーフルオロオレフィンとの具体的な組合せとしては、具体的には、V d F / H F P 共重合体、V d F / H F P / T F E 共重合体、V d F / P A V E 共重合体、V d F / T F E / P A V E 共重合体、V d F / H F P / P A V E 共重合体及びV d F / H F P / T F E / P A V E 共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0135】

V d F / H F P 共重合体は、V d F / H F P の組成が、45～85 / 55～15モル%

10

20

30

40

50

であることが好ましく、より好ましくは、50～80/50～20モル%であり、更に好ましくは、60～80/40～20モル%である。

## 【0136】

VdF/TFE/HFP共重合体は、VdF/TFE/HFPの組成が、40～80/10～35/10～35モル%のものが好ましい。

## 【0137】

VdF/PAVE共重合体としては、VdF/PAVEの組成が、65～90/35～10モル%のものが好ましい。

## 【0138】

VdF/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/TFE/PAVEの組成が、40～80/3～40/15～35モル%のものが好ましい。

10

## 【0139】

VdF/HFP/PAVE共重合体としては、VdF/HFP/PAVEの組成が、65～90/3～25/3～25モル%のものが好ましい。

## 【0140】

VdF/HFP/TFE/PAVE共重合体としては、VdF/HFP/TFE/PAVEの組成が、40～90/0～25/0～40/3～35のものが好ましく、40～80/3～25/3～40/3～25モル%のものがより好ましい。

## 【0141】

シアノ基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基を含有する単量体は、良好な架橋特性および耐熱性の観点から、VdFと特定のパーフルオロオレフィンの合計量に対して、0.1～5モル%であることが好ましく、0.3～3モル%であることがより好ましい。

20

## 【0142】

シアノ基またはカルボキシル基、またはアルコキシカルボニル基を含有する単量体としては、たとえば、式(32)～(35)：

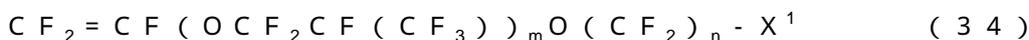


(式中、Y<sup>1</sup>は、同一又は異なって、水素原子またはフッ素原子、nは1～8の整数である)

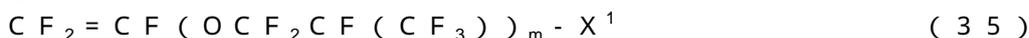


30

(式中、R<sub>f</sub><sup>6</sup>は-(OCF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、-(OCF(CF<sub>3</sub>))<sub>n</sub>-であり、nは0～5の整数である)



(式中、mは0～5の整数、nは1～8の整数である)



(式中、mは1～5の整数)

(式(32)～(35)中、X<sup>1</sup>は、シアノ基(-CN基)、カルボキシル基(-COOH基)、またはアルコキシカルボニル基(-COOR基、Rは炭素数1～10のフッ素原子を含んでもよいアルキル基))で表される単量体などが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。

40

## 【0143】

これらの特定の架橋性基を有するVdF系ゴムは、常法により製造することができる。

## 【0144】

また、これらの架橋性基の導入方法としては、国際公開第00/05959号パンフレットに記載の方法も用いることができる。

## 【0145】

また、特定の架橋性基を有するVdF系ゴムは、加工性が良好な点から、ムーニー粘度(M<sub>L1+10</sub>(121))が5～140、更には5～120、特に5～100であるものが好ましい。

## 【0146】

50

(特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴム)

特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムは、TFE単位40～70モル%とPr単位30～60モル%とシアノ基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基を有する単量体単位を有する非パーフルオロゴムである。

【0147】

また、必要に応じてVdF単位0～15モル%および/またはPAVE単位0～15モル%を含んでいてもよい。

【0148】

TFE単位は40～70モル%、好ましくは50～65モル%であり、Prとこの範囲においてエラストマー性が得られる。

10

【0149】

Pr単位は30～60モル%、好ましくは35～50モル%であり、TFEとこの範囲においてエラストマー性が得られる。

【0150】

シアノ基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基を有する単量体としては、特定の架橋性基を有するVdF系ゴムで説明した単量体が好ましいものも含めて、特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムにも使用できる。

【0151】

任意の単位であるVdF単位またはPAVE単位は15モル%まで、更には10モル%までであり、これを超えると前者は耐アミン性、後者は高コストの点で好ましくない。

20

【0152】

また特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムは、ムーニー粘度( $ML_{1+10}(121)$ )が5～100である。ムーニー粘度が5を下回ると加硫性が低下して加硫ゴムとしての十分な物理特性が出なくなり、100を超えると流動性が低下し、成型加工性が悪くなる傾向にある。好ましいムーニー粘度( $ML_{1+10}(121)$ )は、10～80である。

【0153】

特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムは、通常の乳化重合法でも製造できるが、TFEとPrの重合速度は比較的遅いため、たとえば2段重合法(シード重合法)で製造するときは、効率よく製造できる。

30

【0154】

これらのオキサゾール系、チアゾール系、イミダゾール系架橋剤の添加量は、上記特定のフッ素ゴム100質量部に対して、0.1～2.0質量部であることが好ましく、0.5～1.0質量部であることがより好ましい。架橋剤が、0.1質量部未満であると、実用上十分な機械的強度、耐熱性、耐薬品性が得られない傾向があり、2.0質量部を超えると、架橋に長時間がかかるうえ、架橋物が硬くなり柔軟性がなくなる傾向がある。

【0155】

これらのオキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系で架橋助剤(F)を併用する場合、架橋助剤(F)の添加量は、通常、上記特定のフッ素ゴム100質量部に対して、0.01～1.0質量部であり、0.02～5質量部であることが好ましく、0.05～3質量部であることがより好ましい。

40

【0156】

(トリアジン架橋系)

トリアジン架橋系は、圧縮永久歪みが小さく、耐熱性に優れた架橋系である。トリアジン架橋系では、架橋反応を開始する架橋助剤(F)のみを用いる。

【0157】

トリアジン架橋系に用いる架橋助剤(F)としては、たとえば上記オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系およびイミダゾール架橋系において架橋剤と併用可能な架橋助剤である(F1)40～330でアンモニアを発生させる化合物、または(F2)無機窒化物粒子が例示できる。

50

## 【0158】

トリアジン架橋系は、上記オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系が対象とする特定の架橋性基を有するフッ素ゴムのうち、架橋性基の少なくとも1つがシアノ基であるフッ素ゴムが好ましい。

## 【0159】

アンモニア発生化合物(F1)の添加量は発生するアンモニアの量により適宜選択すればよいが、通常、上記シアノ基含有フッ素ゴム100質量部に対して、0.05~10質量部であり、0.1~5質量部であることが好ましく、0.2~3質量部であることがより好ましい。アンモニア発生化合物が、少なすぎると架橋密度が低くなるため、実用上、十分な耐熱性、耐薬品性を発現しない傾向があり、多くなりすぎると、スコーチの懸念があり保存安定性が悪くなるという傾向がある。

10

## 【0160】

無機窒化物粒子(F2)の添加量は、上記シアノ基含有フッ素ゴム100質量部に対して、0.1~20質量部であり、0.2~5質量部であることが好ましく、0.2~1質量部であることがより好ましい。無機窒化物粒子(F2)が、0.1質量部未満であると加硫密度が低くなるため、実用上、十分な耐熱性、耐薬品性を発現しない傾向があり、20質量部を超えると、スコーチの懸念があり保存安定性が悪くなるという傾向がある。

## 【0161】

本発明においては、架橋系として過酸化物架橋系、ポリオール架橋系、オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系、またはトリアジン架橋系が好ましく、それぞれの架橋系に適した架橋剤(D)、架橋促進剤(E)または架橋助剤(F)を用いることが好ましい。なかでも、過酸化物架橋系、オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系およびイミダゾール架橋系の架橋剤、またはトリアジン架橋系の架橋助剤を用いることがより好ましい。

20

## 【0162】

本発明において、フッ素ゴム組成物に対して、必要に応じて通常のゴム配合物、たとえば充填材、加工助剤、可塑剤、着色剤、接着助剤、受酸剤、顔料、難燃剤、滑剤、光安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、発泡剤、香料、オイル、柔軟化剤のほか、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタンなどの他の重合体などを本発明の効果を損なわない範囲で配合してもよい。

30

## 【0163】

充填材としては、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩；ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウムなどのケイ酸塩；硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩；合成ハイドロタルサイト；二硫化モリブデン、硫化鉄、硫化銅などの金属硫化物；ケイ藻土、アスベスト、リトポン(硫化亜鉛/硫化バリウム)、グラファイト、フッ化カーボン、フッ化カルシウム、コークス、石英微粉末、タルク、雲母粉末、ワラストナイト、炭素繊維、アラミド繊維、各種ウイスキー、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填材、ポリテトラフルオロエチレン、マイカ、シリカ、セライト、クレーなどが例示できる。

40

## 【0164】

加工助剤としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸などの高級脂肪酸；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸塩；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド；オレイン酸エチルなどの高級脂肪酸エステル；カルナバワックス、セレシンワックスなどの石油系ワックス；エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどのポリグリコール；ワセリン、パラフィンなどの脂肪族炭化水素；シリコーン系オイル、シリコーン系ポリマー、低分子量ポリエチレン、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、ロジン、(ハロゲン化)ジアルキルアミン、界面活性剤、スルホン化合物、フッ素系助剤などが例示できる。

50

## 【0165】

なお、上記(1)、(2)の方法で調製したフッ素ゴム組成物に、架橋剤などを配合する場合、アルキルアミン化合物および/または受酸剤を更に配合してもよい。この架橋剤などの混練工程で配合するアルキルアミン化合物は、上記(1)、(2)の方法において配合する有機アミン化合物(C1)と同じでも異なってもよい。配合量は、フッ素ゴム(A)100質量部に対して0.1~3質量部が好ましい。また、受酸剤を配合する場合、上記(1)、(2)の方法において配合する受酸剤(C2)と同じでも異なってもよい。配合量は、フッ素ゴム(A)100質量部に対して0.1~3質量部が好ましい。

## 【0166】

本発明の製造方法で得られるフッ素ゴム組成物の架橋法は、適宜選択すればよいが、たとえば押出法やプレス法、射出法などの通常の架橋方法を採用することができる。また、ホースなどの管状に架橋する場合は、架橋缶などを用いた架橋方法等が採用される。また、押出成形、巻蒸し成形などの成形方法を採用することもできる。また、架橋物の使用目的によって二次架橋が必要な場合は、更にオープン架橋を施してもよい。

## 【0167】

得られるフッ素ゴム架橋物はまた、動的粘弾性試験(測定モード:引張、チャック間距離:20mm、引張歪み:1%、測定周波数:10Hz、初期加重:157cN、測定温度:160)において、損失弾性率 $E''$ が、400kPa以上6000kPa以下であるとき、常態物性および高温時の機械物性などに特に優れたものとなる。

## 【0168】

損失弾性率 $E''$ が上記範囲であるとき、常態物性および高温時の機械物性などに特に優れたものとなる。下限としては好ましくは420kPa、より好ましくは430kPaであり、上限としては好ましくは5900kPa、より好ましくは5800kPaである。

## 【0169】

また、得られるフッ素ゴム架橋物は、動的粘弾性試験(測定モード:引張、チャック間距離:20mm、測定温度:160、引張歪み:1%、初期加重:157cN、周波数:10Hz)において、貯蔵弾性率 $E'$ が1500kPa以上20000kPa以下であることが、高温時の機械物性の向上の点から更に好ましい。下限としては、好ましくは1600kPa、より好ましくは1800kPaであり、上限としては、好ましくは19000kPa、より好ましくは18000kPaである。

## 【0170】

また、フッ素ゴム架橋物は、160において、100~700%、更には110%以上、特に120%以上、また680%以下、特に650%以下の引張破断伸びを有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

## 【0171】

また、フッ素ゴム架橋物は、160において、1MPa以上、更には1.5MPa以上、特に2MPa以上、また30MPa以下、特に28MPa以下の引張破断強度を有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

## 【0172】

また、フッ素ゴム架橋物は、160において、3~30kN/m、更には4kN/m以上、特に5kN/m以上、また29kN/m以下、特に28kN/m以下の引裂き強度を有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

## 【0173】

また、フッ素ゴム架橋物は、200において、100~700%、更には110%以上、特に120%以上、また680%以下、特に650%以下の引張破断伸びを有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

## 【0174】

また、フッ素ゴム架橋物は、200において、1~30MPa、更には1.5MPa以上、特に2MPa以上、また29MPa以下、特に28MPa以下の引張破断強度を有

10

20

30

40

50

していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。引張破断強度および引張破断伸びは、JIS - K 6 2 5 1 に準じて、6号ダンベルを用いて測定する。

【0175】

また、フッ素ゴム架橋物は、200 において、3 ~ 30 kN/m、更には4 kN/m 以上、特に5 kN/m 以上、また29 kN/m 以下、特に28 kN/m 以下の引裂き強度を有していることが、高温環境下での使用などに適したものとなることから好ましい。

【0176】

こうした特性を有するフッ素ゴム架橋物は、たとえばつぎのような各種の用途に好適に使用できる。

【0177】

(1) ホース

ホースとしては、本発明のフッ素ゴム組成物を架橋して得られるフッ素ゴム架橋物のみからなる単層構造のホースであってもよいし、他の層との積層構造の多層ホースであってもよい。

【0178】

単層構造のホースとしては、たとえば排気ガスホース、EGRホース、ターボチャージャーホース、燃料ホース、ブレーキホース、オイルホースなどが例示できる。

【0179】

多層構造のホースとしても、たとえば排気ガスホース、EGRホース、ターボチャージャーホース、燃料ホース、ブレーキホース、オイルホースなどが例示できる。

【0180】

ターボシステムはディーゼルエンジンに多く装備され、エンジンからの排気ガスをタービンに送って回転させることによりタービンに連結されているコンプレッサーを動かし、エンジンに供給する空気の圧縮比を高め、出力を向上させるシステムである。エンジンの排気ガスを利用し、かつ高出力を得るこのターボシステムは、エンジンの小型化、自動車の低燃費化および排気ガスのクリーン化にも繋がる。

【0181】

ターボチャージャーホースは、圧縮空気をエンジンに送り込むためのホースとしてターボシステムに用いられている。狭いエンジンルームの空間を有効活用するためには、可撓性や柔軟性に優れたゴム製のホースが有利であり、典型的には、耐熱老化性や耐油性に優れたゴム(特にフッ素ゴム)層を内層とし、シリコンゴムやアクリルゴムを外層とする多層構造のホースが採用されている。しかし、エンジンルームなどのエンジン周りは高温に曝されており、しかも振動も加えられる過酷な環境にあり、耐熱老化性だけでなく、高温時の機械特性が優れたものが必要になっている。

【0182】

ホースは、単層および多層構造のゴム層として、本発明のフッ素ゴム組成物を架橋して得られる架橋フッ素ゴム層を用いることにより、これらの要求特性を高い水準で満たすものであり、優れた特性を有するターボチャージャーホースを提供することができる。

【0183】

ターボチャージャーホース以外の多層構造のホースにおいて、他の材料からなる層としては、他のゴムからなる層や熱可塑性樹脂からなる層、各種繊維補強層、金属箔層などが挙げられる。

【0184】

他のゴムとしては、耐薬品性や柔軟性が特に要求される場合は、アクリロニトリル-ブタジエンゴムまたはその水素添加ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴム、EPDMおよびアクリルゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種からなるゴムが好ましく、アクリロニトリル-ブタジエンゴムまたはその水素添加ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴムからなる群より選ばれ

10

20

30

40

50

る少なくとも1種のゴムからなることがより好ましい。

【0185】

また、熱可塑性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる熱可塑性樹脂が好ましく、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる熱可塑性樹脂がより好ましい。

【0186】

また、多層構造のホースを作製する場合、必要に応じて表面処理を行ってもよい。この表面処理としては、接着を可能とする処理方法であれば、その種類は特に制限されるものではなく、例えばプラズマ放電処理やコロナ放電処理等の放電処理、湿式法の金属ナトリウム/ナフタレン液処理などが挙げられる。また、表面処理としてプライマー処理も好適である。プライマー処理は常法に準じて行うことができる。プライマー処理を施す場合、表面処理を行っていないフッ素ゴムの表面を処理することもできるが、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、金属ナトリウム/ナフタレン液処理などを予め施したうえで、更にプライマー処理すると、より効果的である。

10

【0187】

本発明の架橋物を用いるホースは、そのほか以下に示す分野で好適に用いることができる。

20

【0188】

半導体製造装置、液晶パネル製造装置、プラズマパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板等の半導体製造関連分野では、高温環境に曝されるCVD装置、ドライエッチング装置、ウェットエッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、洗浄装置、イオン注入装置、排気装置などのホースに用いることができる。

【0189】

自動車分野では、エンジンならびに自動変速機の周辺装置に用いることができ、ターボチャージャーホースのほか、EGRホース、排気ガスホース、燃料ホース、オイルホース、ブレーキホースなどとして用いることができる。

30

【0190】

そのほか、航空機分野、ロケット分野および船舶分野、化学プラント分野、分析・理化学機分野、食品プラント機器分野、原子力プラント機器分野などのホースにも用いることができる。

【0191】

(2) シール材

シール材としては、以下に示す分野で好適に用いることができる。

【0192】

たとえば、自動車用エンジンのエンジン本体、主運動系、動弁系、滑剤・冷却系、燃料系、吸気・排気系；駆動系のトランスミッション系；シャーシのステアリング系；ブレーキ系；電装品の基本電装部品、制御系電装部品、装備電装部品などの、耐熱性・耐油性・燃料油耐性・エンジン冷却用不凍液耐性・耐スチーム性が要求されるガスケットや非接触型および接触型のパッキン類（セルフシールパッキン、ピストンリング、割リング形パッキン、メカニカルシール、オイルシールなど）などのシール材などが挙げられる。

40

【0193】

自動車用エンジンのエンジン本体に用いられるシール材としては、特に限定されないが、たとえば、シリンダーヘッドガスケット、シリンダーヘッドカバーガスケット、オイルパンパッキン、一般ガスケットなどのガスケット、Oリング、パッキン、タイミングベルトカバーガスケットなどのシール材などが挙げられる。

【0194】

50

自動車用エンジンの主運動系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、クランクシャフトシール、カムシャフトシールなどのシャフトシールなどが挙げられる。

【0195】

自動車用エンジンの動弁系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、エンジンバルブのバルブステムオイルシール、バタフライバルブのバルブシートなどが挙げられる。

【0196】

自動車用エンジンの滑剤・冷却系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、エンジンオイルクーラーのシールガスケットなどが挙げられる。

10

【0197】

自動車用エンジン燃料系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、燃料ポンプのオイルシール、燃料タンクのフィラーシール、タンクパッキンなど、燃料チューブのコネクターOリングなど、燃料噴射装置のインジェクタークッションリング、インジェクターシールリング、インジェクターOリングなど、キャブレターのフランジガスケットなど、EGRのシール材などが挙げられる。

【0198】

自動車用エンジンの吸気・排気系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、マニホールドの吸気マニホールドパッキン、排気マニホールドパッキン、スロットルのスロットルボディパッキン、ターボチャージのタービンシャフトシールなどが挙げられる。

20

【0199】

自動車用のトランスミッション系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、トランスミッション関連のベアリングシール、オイルシール、Oリング、パッキンなど、オートマチックトランスミッションのOリング、パッキン類などが挙げられる。

【0200】

自動車用のブレーキ系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、オイルシール、Oリング、パッキンなど、マスターシリンダーのピストンカップ(ゴムカップ)など、キャリパーシール、ブーツ類などが挙げられる。

30

【0201】

自動車用の装備電装品に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、カーエアコンのOリング、パッキンなどが挙げられる。

【0202】

シール材としては、特にセンサー用シール材(ブッシュ)に適し、更には酸素センサー用シール材、酸化窒素センサー用シール材、酸化硫黄センサー用シール材などに適する。Oリングは角リングであってもよい。

【0203】

自動車分野以外の用途としては、特に限定されず、航空機分野、ロケット分野、船舶分野、油田掘削分野(たとえばパッカーシール、MWD用シール、LWD用シール等)、プラント等の化学品分野、医薬品等の薬品分野、現像機等の写真分野、印刷機械等の印刷分野、塗装設備等の塗装分野、分析・理化学機分野、食品プラント機器分野、原子力プラント機器分野、鉄板加工設備等の鉄鋼分野、一般工業分野、電気分野、燃料電池分野、電子部品分野、現場施工型の成形などの分野で広く用いることができる。

40

【0204】

たとえば、船舶、航空機などの輸送機関における耐油、耐薬品、耐熱、耐スチームまたは耐候用のパッキン、Oリング、その他のシール材；油田掘削における同様のパッキン、Oリング、シール材；化学プラントにおける同様のパッキン、Oリング、シール材；食品プラント機器および食品機器(家庭用品を含む)における同様のパッキン、Oリング、シール材；原子力プラント機器における同様のパッキン、Oリング、シール材；一般工業部

50

品における同様のパッキン、Ｏリング、シール材などが挙げられる。

【 0 2 0 5 】

( 3 ) ベルト

本発明のフッ素ゴム架橋物は、以下に示すベルトに好適に用いることができる。

【 0 2 0 6 】

動力伝達ベルト（平ベルト、Vベルト、Vリブドベルト、歯付きベルトなどを含む）や搬送用ベルト（コンベアベルト）のベルト材に用いることができる。また、半導体製造装置、液晶パネル製造装置、プラズマパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板等の半導体製造関連分野では、高温環境に曝されるCVD装置、ドライエッチング装置、ウェットエッチング装置、酸化拡散装置、スパッタリング装置、アッシング装置、洗浄装置、イオン注入装置、排気装置などのベルト材に用いることができる。

10

【 0 2 0 7 】

平ベルトとしては、たとえば農業用機械、工作機械、工業用機械などのエンジン周りなど各種高温となる部位に使用される平ベルトが挙げられる。コンベアベルトとしては、たとえば石炭、碎石、土砂、鉱石、木材チップなどのバラ物や粒状物を高温環境下で搬送するためのコンベアベルトや、高炉などの製鉄所などで使用されるコンベアベルト、精密機器組立工場、食品工場などで、高温環境下に曝される用途におけるコンベアベルトが挙げられる。VベルトおよびVリブドベルトとしては、たとえば農業用機械、一般機器（OA機器、印刷機械、業務用乾燥機など）、自動車用などのVベルト、Vリブドベルトが挙げられる。歯付きベルトとしては、たとえば搬送ロボットの伝動ベルト、食品機械、工作機械の伝動ベルトなどの歯付きベルトが挙げられ、自動車用、OA機器、医療用、印刷機械などで使用される歯付きベルトが挙げられる。特に、自動車用歯付きベルトとしては、タイミングベルトが挙げられる。

20

【 0 2 0 8 】

なお、多層構造のベルト材において、他の材料からなる層としては、他のゴムからなる層や熱可塑性樹脂からなる層、各種繊維補強層、帆布、金属箔層などが挙げられる。

【 0 2 0 9 】

他のゴムとしては、耐薬品性や柔軟性が特に要求される場合は、アクリロニトリル - ブタジエンゴムまたはその水素添加ゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴム、EPDMおよびアクリルゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種からなるゴムが好ましく、アクリロニトリル - ブタジエンゴムまたはその水素添加ゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種のゴムからなることがより好ましい。

30

【 0 2 1 0 】

また、熱可塑性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる熱可塑性樹脂が好ましく、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる熱可塑性樹脂がより好ましい。

40

【 0 2 1 1 】

また、多層構造のベルト材を作製する場合、必要に応じて表面処理を行ってもよい。この表面処理としては、接着を可能とする処理方法であれば、その種類は特に制限されるものではなく、例えばプラズマ放電処理やコロナ放電処理等の放電処理、湿式法の金属ナトリウム/ナフタレン液処理などが挙げられる。また、表面処理としてプライマー処理も好適である。プライマー処理は常法に準じて行うことができる。プライマー処理を施す場合、表面処理を行っていないフッ素ゴムの表面を処理することもできるが、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、金属ナトリウム/ナフタレン液処理などを予め施したうえで、更に

50

プライマー処理すると、より効果的である。

【0212】

(4) 防振ゴム

本発明のフッ素ゴム架橋物は、防振ゴムにおける単層および多層構造のゴム層として用いることにより、防振ゴムへの要求特性を高い水準で満たすものであり、優れた特性を有する自動車用防振ゴムを提供することができる。

【0213】

自動車用防振ゴム以外の多層構造の防振ゴムにおいて、他の材料からなる層としては、他のゴムからなる層や熱可塑性樹脂からなる層、各種繊維補強層、金属箔層などが挙げられる。

10

【0214】

他のゴムとしては、耐薬品性や柔軟性が特に要求される場合は、アクリロニトリル - ブタジエンゴムまたはその水素添加ゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴム、EPDMおよびアクリルゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種からなるゴムが好ましく、アクリロニトリル - ブタジエンゴムまたはその水素添加ゴム、アクリロニトリル - ブタジエンゴムとポリ塩化ビニルとのブレンドゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種のゴムからなることがより好ましい。

【0215】

また、熱可塑性樹脂としては、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる熱可塑性樹脂が好ましく、フッ素樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる熱可塑性樹脂がより好ましい。

20

【0216】

また、多層構造の防振ゴムを作製する場合、必要に応じて表面処理を行ってもよい。この表面処理としては、接着を可能とする処理方法であれば、その種類は特に制限されるものではなく、例えばプラズマ放電処理やコロナ放電処理等の放電処理、湿式法の金属ナトリウム/ナフタレン液処理などが挙げられる。また、表面処理としてプライマー処理も好適である。プライマー処理は常法に準じて行うことができる。プライマー処理を施す場合、表面処理を行っていないフッ素ゴムの表面を処理することもできるが、プラズマ放電処理、コロナ放電処理、金属ナトリウム/ナフタレン液処理などを予め施したうえで、更にプライマー処理すると、より効果的である。

30

【0217】

(5) ダイヤフラム

本発明のフッ素ゴム架橋物は、以下に示すダイヤフラムに好適に用いることができる。

【0218】

例えば、自動車エンジンの用途としては、耐熱性、耐酸化性、耐燃料性、低ガス透過性などが求められる、燃料系、排気系、ブレーキ系、駆動系、点火系などのダイヤフラムが挙げられる。

40

【0219】

自動車エンジンの燃料系に用いられるダイヤフラムとしては、例えば燃料ポンプ用ダイヤフラム、キャブレター用ダイヤフラム、プレッシャレギュレータ用ダイヤフラム、パルセーションダンパー用ダイヤフラム、ORVR用ダイヤフラム、キャニスター用ダイヤフラム、オートフューエルコック用ダイヤフラムなどが挙げられる。

【0220】

自動車エンジンの排気系に用いられるダイヤフラムとしては、例えばウェイストゲート用ダイヤフラム、アクチュエータ用ダイヤフラム、EGR用ダイヤフラムなどが挙げられる。

50

自動車エンジンのブレーキ系に用いられるダイヤフラムとしては、例えばエアブレーキ用ダイヤフラムなどが挙げられる。

自動車エンジンの駆動系に用いられるダイヤフラムとしては、例えばオイルプレッシャー用ダイヤフラムなどが挙げられる。

自動車エンジンの点火系に用いられるダイヤフラムとしては、例えばディストリビューター用ダイヤフラムなどが挙げられる。

#### 【0221】

自動車エンジン以外の用途としては、耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐スチーム性、低ガス透過性などが求められる、一般ポンプ用ダイヤフラム、バルブ用ダイヤフラム、フィルタープレス用ダイヤフラム、ブLOWER用ダイヤフラム、空調用機器用ダイヤフラム、制御機器用ダイヤフラム、給水用ダイヤフラム、給湯用の熱水を送液するポンプなどに用いられるダイヤフラム、高温蒸気用ダイヤフラム、半導体装置用ダイヤフラム（例えば製造工程などで使用される薬液移送用ダイヤフラム）、食品加工処理装置用ダイヤフラム、液体貯蔵タンク用ダイヤフラム、圧力スイッチ用ダイヤフラム、石油探索・石油掘削用途で用いられるダイヤフラム（例えば石油掘削ビットなどの潤滑油供給用ダイヤフラム）、ガス瞬間湯沸かし器やガスメーター等のガス器具用ダイヤフラム、アキュムレーター用ダイヤフラム、サスペンションなどの空気ばね用ダイヤフラム、船舶用のスクリューフイダー用ダイヤフラム、医療用の人工心臓用ダイヤフラムなどが挙げられる。

10

#### 【実施例】

#### 【0222】

つぎに本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

20

#### 【0223】

本発明で採用した各種の物性の測定方法は、以下のとおりである。

#### 【0224】

##### (1) 動的粘弾性試験

##### (A) 未架橋時動的粘弾性測定（剪断弾性率 $G'$ ）

動的歪み 1% 時の剪断弾性率  $G'$  (1%) 及び動的歪み 100% 時の剪断弾性率  $G'$  (100%) の差  $G'$  の測定方法

アルファテクノロジー社製のラバープロセスアナライザ（型式：RPA2000）を用いて、100、1 Hz で動的粘弾性を測定する。

30

##### (B) 架橋物の動的粘弾性測定（貯蔵弾性率 $E'$ および損失弾性率 $E''$ ）

測定装置：アイティー計測制御（株）製の動的粘弾性測定装置 DVA-220

測定条件

試験片：幅 3 mm × 厚さ 2 mm サイズの長方体の架橋済みゴム

測定モード：引張

チャック間距離：20 mm

測定温度：160

引張歪み：1%

初期加重：157 cN

周波数：10 Hz

40

#### 【0225】

##### (2) 引張破断強度、引張破断伸び

試験機は、オリエンテック社製の RTA-1T、（株）島津製作所製の AG-I を用いる。JIS-K6251 に準じ、チャック間 50 mm に設定、引張速度 500 mm/min、6 号ダンベルを用いて引張破断強度、引張破断伸びを測定する。測定温度は、25、160 とする。

#### 【0226】

##### (3) 高温引張繰返し試験

試験機は（株）島津製作所製の AG-I を用いる。引張条件は、JIS-K6251 に

50

準じ、6号ダンベルを用い、チャック間を50mmに、チャック移動速度を500mm/minに設定する。温調は160とする。300%伸張を繰り返し、破断までのサイクル数を測定した。

## 【0227】

(4) ムーニー粘度 (ML<sub>1+10</sub>(100))

ムーニー粘度は、ASTM-D1646およびJIS K6300に準拠して測定した。測定温度は100である。

## 【0228】

実施例および比較例では、つぎのフッ素ゴム、カーボンブラック、有機アミン化合物、過酸化物架橋剤および架橋促進剤を使用した。

10

## 【0229】

(フッ素ゴム)

A1:82Lのステンレススチール製のオートクレーブに純水44L、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3))\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の50%水溶液を8.8g、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{COONH}_4$ の50%水溶液176gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換した。230rpmで攪拌しながら80に昇温した後、初期槽内モノマー組成をVdF/HFP=50/50モル%、1.52MPaとなるようにモノマーを圧入した。ついでAPS1.0gを220mlの純水に溶解した重合開始剤溶液を窒素ガスで圧入し、反応を開始した。重合の進行に伴い内圧が1.42MPaに降下した時点で追加モノマーであるVdF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを内圧が1.52MPaとなるまで圧入した。このとき、ジヨウ素化合物I( $\text{CF}_2$ )<sub>4</sub>Iの73gを圧入した。昇圧、降圧を繰り返しつつ、3時間ごとにAPSの1.0g/純水220ml水溶液を窒素ガスで圧入して、重合反応を継続した。混合モノマーを14000g追加した時点で、未反応モノマーを放出し、オートクレーブを冷却して、固形分濃度23.1質量%のフッ素ゴムのディスパージョンを得た。このフッ素ゴムをNMR分析により共重合組成を調べたところ、VdF/HFP=78/22(モル%)であり、ムーニー粘度(ML<sub>1+10</sub>(100))は55であった。このフッ素ゴムをフッ素ゴムA1とする。

20

## 【0230】

(カーボンブラック)

(B1):東海カーボン(株)製のシースト6(ISAFA)(N<sub>2</sub>SA=119m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量=114ml/100g)

30

## 【0231】

(有機アミン化合物)

(C1):ステアリルアミン(ファーマン86T)(花王(株)製)

## 【0232】

(架橋剤)

(D1):パーヘキサ25B(日油(株)製)

## 【0233】

(架橋促進剤)

(E1)トリアリルイソシアヌレート(TAIC)(日本化成(株)製)

40

## 【0234】

(受酸剤)

(F1)酸化亜鉛(一種)(堺化学工業(株)製)

## 【0235】

実施例1

混練機((株)モリヤマ製のMixLabo0.5L、ローター直径:6.6cm、チップクリアランス:0.05cm)を用いて、フロントローター回転数:60rpm、バックローター回転数:50rpmの混練条件で、フッ素ゴム(A1)100質量部にカーボンブラック(B1)20質量部、ステアリルアミン(C1)0.5質量部、酸化亜鉛(F1)1.0質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンド(NP)を調製した。なお、

50

排出された混練物の最高温度は175であった。

【0236】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド(NP)について、ラバープロセスアナライザ(RPA2000)を用いて、動的粘弾性試験を実施したところ、差 $G'$ は602kPaであった。

【0237】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド(NP)121.5質量部に、8インチオープンロール(関西ロール(株)製)を用いて、フロントロール回転数21rpm、バックロール回転数19rpm、ロール間隙0.1cmとし、パーヘキサ25B(D1)0.75質量部、TAIC(E1)0.5質量部、ステアリルアミン(C1)0.5質量部を混練し、フッ素ゴムフルコンパウンド(PR)を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は、71であった。

【0238】

実施例1で調製したフッ素ゴムフルコンパウンドを170で30分間プレスして架橋を行い、更に200で1時間オープン架橋して架橋物として厚さ2mmのシート状試験片を作製した。

【0239】

得られた架橋試験片について、25における引張破断強度、引張破断伸びを測定した。また、160における引張破断強度、引張破断伸びを測定し、また高温引張繰り返し試験を行った。結果を表1に示す。

更に得られた架橋物の動的粘弾性測定を行った。結果を表1に示す。

【0240】

実施例2

混練機((株)モリヤマ製のMixLabo0.5L、ローター直径:6.6cm、チップクリアランス:0.05cm)を用いて、フロントローター回転数:60rpm、バックローター回転数:50rpmの混練条件で、フッ素ゴム(A1)100質量部にカーボンブラック(B1)20質量部、ステアリルアミン(C1)2.0質量部、酸化亜鉛(F1)1.0質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンド(NP)を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は163であった。

【0241】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド(NP)について、ラバープロセスアナライザ(RPA2000)を用いて、動的粘弾性試験を実施したところ、差 $G'$ は525kPaであった。

【0242】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド(NP)123.0質量部に、8インチオープンロール(関西ロール(株)製)を用いて、フロントロール回転数21rpm、バックロール回転数19rpm、ロール間隙0.1cmとし、パーヘキサ25B(D1)0.75質量部、TAIC(E1)0.5質量部を混練し、フッ素ゴムフルコンパウンド(PR)を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は、70であった。

【0243】

実施例2で調製したフッ素ゴムフルコンパウンドを170で30分間プレスして架橋を行い、更に200で1時間オープン架橋して架橋物として厚さ2mmのシート状試験片を作製した。

【0244】

得られた架橋試験片について、25における引張破断強度、引張破断伸びを測定した。また、160における引張破断強度、引張破断伸びを測定し、また高温引張繰り返し試験を行った。結果を表1に示す。

更に得られた架橋物の動的粘弾性測定を行った。結果を表1に示す。

【0245】

実施例3

混練機（（株）モリヤマ製のM i x L a b o 0 . 5 L、ローター直径：6 . 6 c m、チップクリアランス：0 . 0 5 c m）を用いて、フロントローター回転数：6 0 r p m、バックローター回転数：5 0 r p mの混練条件で、フッ素ゴム（A 1）1 0 0 質量部にカーボンブラック（B 1）2 0 質量部、ステアリルアミン（C 1）0 . 5 質量部、酸化亜鉛（F 1）2 . 0 質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンド（N P）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は1 6 2 であった。

【0 2 4 6】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（N P）について、ラバープロセスアナライザ（R P A 2 0 0 0）を用いて、動的粘弾性試験を実施したところ、差  $G'$  は6 2 8 k P a であった。

10

【0 2 4 7】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（N P）1 2 2 . 5 質量部に、8 インチオープンロール（関西ロール（株）製）を用いて、フロントロール回転数2 1 r p m、バックロール回転数1 9 r p m、ロール間隙0 . 1 c mとし、パーヘキサ2 5 B（D 1）0 . 7 5 質量部、T A I C（E 1）0 . 5 質量部、ステアリルアミン（C 1）0 . 5 質量部を混練しフッ素ゴムフルコンパウンド（P R）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は、6 7 であった。

【0 2 4 8】

実施例3で調製したフッ素ゴムフルコンパウンドを1 7 0 度で3 0 分間プレスして架橋を行い、更に2 0 0 度で1 時間オープン架橋して架橋物として厚さ2 m mのシート状試験片を作製した。

20

【0 2 4 9】

得られた架橋試験片について、2 5 における引張破断強度、引張破断伸びを測定した。また、1 6 0 における引張破断強度、引張破断伸びを測定し、また高温引張繰り返し試験を行った。結果を表1に示す。

更に得られた架橋物の動的粘弾性測定を行った。結果を表1に示す。

【0 2 5 0】

実施例4

混練機（（株）モリヤマ製のM i x L a b o 0 . 5 L、ローター直径：6 . 6 c m、チップクリアランス：0 . 0 5 c m）を用いて、フロントローター回転数：6 0 r p m、バックローター回転数：5 0 r p mの混練条件で、フッ素ゴム（A 1）1 0 0 質量部にカーボンブラック（B 1）2 0 質量部、ステアリルアミン（C 1）0 . 5 質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンド（N P）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は1 6 0 であった。

30

【0 2 5 1】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（N P）について、ラバープロセスアナライザ（R P A 2 0 0 0）を用いて、動的粘弾性試験を実施したところ、差  $G'$  は5 5 4 k P a であった。

【0 2 5 2】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（N P）1 2 0 . 5 質量部に、8 インチオープンロール（関西ロール（株）製）を用いて、フロントロール回転数2 1 r p m、バックロール回転数1 9 r p m、ロール間隙0 . 1 c mとし、パーヘキサ2 5 B（D 1）0 . 7 5 質量部、T A I C（E 1）0 . 5 質量部を混練しフッ素ゴムフルコンパウンド（P R）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は、7 2 であった。

40

【0 2 5 3】

実施例4で調製したフッ素ゴムフルコンパウンドを1 7 0 度で3 0 分間プレスして架橋を行い、更に2 0 0 度で1 時間オープン架橋して架橋物として厚さ2 m mのシート状試験片を作製した。

【0 2 5 4】

得られた架橋試験片について、2 5 における引張破断強度、引張破断伸びを測定した

50

。また、160 における引張破断強度、引張破断伸びを測定し、また高温引張繰返し試験を行った。結果を表1に示す。

更に得られた架橋物の動的粘弾性測定を行った。結果を表1に示す。

【0255】

実施例5

混練機（（株）モリヤマ製のMix Labo 0.5 L、ローター直径：6.6 cm、チップクリアランス：0.05 cm）を用いて、フロントローター回転数：60 rpm、バックローター回転数：50 rpmの混練条件で、フッ素ゴム（A1）100質量部にカーボンブラック（B1）30質量部、酸化亜鉛（F1）1.0質量部、ステアリルアミン（C1）0.5質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンド（NP）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は208 であった。

10

【0256】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（NP）について、ラバープロセスアナライザ（RPA 2000）を用いて、動的粘弾性試験を実施したところ、差  $G'$  は1416 kPaであった。

【0257】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（NP）131.5質量部に、8インチオープンロール（関西ロール（株）製）を用いて、フロントロール回転数21 rpm、バックロール回転数19 rpm、ロール間隙0.1 cmとし、パーヘキサ25 B（D1）0.75質量部、TAIC（E1）0.5質量部、ステアリルアミン（C1）0.5質量部を混練し、フッ素ゴムフルコンパウンド（PR）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は、76 であった。

20

【0258】

実施例5で調製したフッ素ゴムフルコンパウンドを160 で60分間プレスして架橋を行い、架橋物として厚さ2 mmのシート状試験片を作製した。

【0259】

得られた架橋試験片について、25 における引張破断強度、引張破断伸びを測定した。また、160 における引張破断強度、引張破断伸びを測定し、また高温引張繰返し試験を行った。結果を表1に示す。

更に得られた架橋物の動的粘弾性測定を行った。結果を表1に示す。

30

【0260】

実施例6

実施例1において、フッ素ゴムプレコンパウンド（NP）の調製においてステアリルアミン（C1）を配合しなかった他は実施例1と同じ条件で混練し、フッ素ゴムプレコンパウンド（NP）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は、168 であった。

【0261】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（NP）について、ラバープロセスアナライザ（RPA 2000）を用いて、動的粘弾性試験を実施したところ、差  $G'$  は405 kPaであった。

【0262】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（NP）121.0質量部に、8インチオープンロール（関西ロール（株）製）を用いて、フロントロール回転数21 rpm、バックロール回転数19 rpm、ロール間隙0.1 cmとし、パーヘキサ25 B（D1）0.75質量部、TAIC（E1）0.5質量部、ステアリルアミン（C1）0.5質量部を混練し、フッ素ゴムフルコンパウンド（PR）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は、70 であった。

40

【0263】

実施例6で調製したフッ素ゴムフルコンパウンドを170 で30分間プレスして架橋を行い、更に200 で1時間オープン架橋して架橋物として厚さ2 mmのシート状試験片を作製した。

50

## 【0264】

得られた架橋試験片について、25 における引張破断強度、引張破断伸びを測定した。また、160 における引張破断強度、引張破断伸びを測定し、また高温引張繰り返し試験を行った。結果を表1に示す。

更に得られた架橋物の動的粘弾性測定を行った。結果を表1に示す。

## 【0265】

## 比較例1

混練機（（株）モリヤマ製のMix Labo 0.5 L、ローター直径：6.6 cm、チップクリアランス：0.05 cm）を用いて、フロントローター回転数：60 rpm、バックローター回転数：50 rpmの混練条件で、フッ素ゴム（A1）100質量部にカーボンブラック（B1）20質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンド（NP）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は174 であった。

10

## 【0266】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（NP）について、ラバープロセスアナライザ（RPA 2000）を用いて、動的粘弾性試験を実施したところ、差  $G'$  は453 kPaであった。

## 【0267】

得られたフッ素ゴムプレコンパウンド（NP）120.0質量部に、8インチオープンロール（関西ロール（株）製）を用いて、フロントロール回転数21 rpm、バックロール回転数19 rpm、ロール間隙0.1 cmとし、パーヘキサ25B（D1）0.75質量部、TAIC（E1）0.5質量部を混練しフッ素ゴムフルコンパウンド（PR）を調製した。なお、排出された混練物の最高温度は、70 であった。

20

## 【0268】

比較例1で調製したフッ素ゴムフルコンパウンドを170 度で30分間プレスして架橋を行ったが、アンダーキュアでシート成形できなかった。

## 【0269】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
プレコンパウンド配合(質量部)	100	100	100	100	100	100	100
フッ素ゴム(A1)	20	20	20	20	30	20	20
カーボンブラック(B1)	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5	—	—
ステアラルアミン	1.0	1.0	2.0	160	1.0	1.0	174
酸化亜鉛	175	163	162	554	208	168	453
排出された混練物の最高温度(°C)	602	525	628		1416	405	
動的粘弾性試験 $\delta G'$ (kPa)							
プレコンパウンド配合(質量部)							
プレコンパウンド	121.5	123.0	122.5	120.5	131.5	121.0	120.0
TAIC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋剤	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
ステアラルアミン	0.5		0.5		0.5	0.5	
酸化亜鉛							
排出された混練物の最高温度(°C)	71	70	67	72	76	70	70
プレス架橋条件	170°C、30分	170°C、30分	170°C、30分	170°C、30分	160°C、60分	170°C、30分	170°C、30分
オープン架橋条件	200°C、1時間	200°C、1時間	200°C、1時間	200°C、1時間	200°C、1時間	200°C、1時間	170°C、30分
架橋物の機械物性							
測定温度 25°C							
引張破断強度(MPa)	22.3	21.0	22.0	22.7	16.9	22.6	—
引張破断伸び(%)	660	615	647	653	585	650	—
測定温度 160°C							
引張破断強度(MPa)	5.2	3.9	3.2	3.8	5.9	4.3	—
引張破断伸び(%)	460	430	360	350	436	370	—
高温繰返し試験(160°C)							
破断するまでのサイクル数	20	23	17	18	12	7	—
貯蔵弾性率E' (kPa)	7155	6721	7299	7043	10806	6695	—
損失弾性率E'' (kPa)	1600	1425	1638	1519	3030	1426	—

---

フロントページの続き

(72)発明者 福岡 昌二

日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

審査官 北澤 健一

(56)参考文献 特開昭60-055050(JP,A)  
特開昭52-078951(JP,A)  
特開昭58-037041(JP,A)  
特開2005-239835(JP,A)  
特開2004-210830(JP,A)  
特開平08-277347(JP,A)  
特開2010-100777(JP,A)  
特開2005-067279(JP,A)  
国際公開第2009/036131(WO,A1)  
特開2007-332216(JP,A)  
米国特許第05891941(US,A)  
特開平03-122153(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08K

C08J 3/