

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5101770号  
(P5101770)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 27/16 (2006.01)** CO8L 27/16  
**CO8K 5/14 (2006.01)** CO8K 5/14  
**CO8L 33/04 (2006.01)** CO8L 33/04

請求項の数 12 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-249380 (P2001-249380)  
 (22) 出願日 平成13年8月20日(2001.8.20)  
 (65) 公開番号 特開2002-60576 (P2002-60576A)  
 (43) 公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)  
 審査請求日 平成20年8月18日(2008.8.18)  
 (31) 優先権主張番号 M12000A001897  
 (32) 優先日 平成12年8月22日(2000.8.22)  
 (33) 優先権主張国 イタリア(IT)

(73) 特許権者 503023047  
 ソルヴェイ ソレクシス エス.ピー.エー.  
 Solvay Solexis S.p.A.  
 イタリア、ミラノ、ヴィアレ ロンバルディア 20  
 Viale Lombardia 20,  
 Milano, Italy  
 (74) 代理人 100065248  
 弁理士 野河 信太郎  
 (72) 発明者 アンナ スタッショオーネ  
 イタリア、20100 ミラノ、ヴィア  
 サン ミケセ デル カルソ 14

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化エラストマーとアクリルエラストマーのブレンド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化ビニリデン(VDF)をベースとするフッ素化エラストマー[ポリマー鎖中に少なくとも5モル%の $-CH-$ 、 $-CH_2-$ 及び/または $-CH_3$ 型の水素添加 $C_1$ 基を有する]の脱ハロゲン化水素化によって得られた不飽和フッ素化エラストマー[エラストマーブレンド中の不飽和フッ素化エラストマーの量は1~99重量%である]と、少なくとも1つのアクリルモノマーを含有する炭化水素エラストマーとから本質的になるパーオキサイド法で硬化可能なブレンド[ブレンドのエラストマーはヨウ素及び/または臭素を含有しない]と、パーオキサイドとからなる配合物。

【請求項 2】

不飽和フッ素化エラストマーが、 $-CH=CF-$ 単位を含有する請求項1による配合物

【請求項 3】

フッ素化エラストマーが、任意にテトラフルオロエチレン(TFE)の存在する、VDF/ヘキサフルオロプロペン(HFP)コポリマーから選択される請求項1または2による配合物。

【請求項 4】

VDF-ベースのエラストマー中に、クロロトリフルオロエチレン、エチレンおよび1~4の炭素原子のアルキルを有するパーフルオロアルキルビニルエーテルから選択されたモノマーが存在する請求項1または2による配合物。

## 【請求項 5】

フッ素化エラストマーが、ポリマー中に少なくとも 15 モル%の水素添加 C<sub>1</sub>基を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一つによる配合物。

## 【請求項 6】

フッ素化エラストマーが、ポリマー中に少なくとも 30 モル%の水素添加 C<sub>1</sub>基を含有する請求項 5 による配合物。

## 【請求項 7】

炭化水素エラストマーが、飽和炭化水素エラストマーである請求項 1 による配合物。

## 【請求項 8】

炭化水素エラストマー中のアクリルモノマーの含量が、20 ~ 100 モル%である請求項 1 ~ 7 のいずれか一つによる配合物。 10

## 【請求項 9】

使用されるパーオキシサイドの量が、0.1 ~ 10 phr である請求項 1 ~ 8 のいずれか一つによる配合物。

## 【請求項 10】

0.1 ~ 10 phr の量のパーオキシサイド架橋のための助剤と、任意に 1 以上の配合物 : 0 ~ 10 phr の量の金属酸化物 ; 5 ~ 80 phr の量の充填剤 ; 加工助剤または安定剤とからさらになる請求項 1 ~ 9 のいずれか一つによる配合物。

## 【請求項 11】

炭化水素エラストマーと不飽和フッ素化エラストマーが、それぞれの重合ラテックスを混合することにより、共凝集される請求項 1 ~ 10 のいずれか一つによる配合物。 20

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一つによる配合物から得られる硬化製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は改良された機械的性質を有する、フッ素化ゴムと炭化水素ゴムとのブレンドから得られるエラストマーに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 30

特に、フッ素化ゴムはフッ化ビニリデン (VDF) をベースとするゴムを意味し、炭化水素ゴムは少なくとも 1 つのアクリルモノマーをベースモノマーとして有する炭化水素エラストマーを意味している。

## 【0003】

一連の機械的性質、圧縮永久歪、耐熱性および耐薬品性として意図されたフッ素化エラストマー (FKM) の機能は、炭化水素ゴムのそれらより著しく高い。フッ素化エラストマーはそのように高機能であるが、ややコストが高いため、その用途が著しく制限されることを伴う。このことはモノマーのコストが高いことと、生産で使用されるプロセス技術に起因する。

その結果、エラストマーのユーザーは機能とコストに関して全く異なる 2 つのエラストマーファミリーすなわち、フッ素化エラストマーと炭化水素エラストマー間での選択を余儀なくされる。 40

## 【0004】

一方では、現在使用されている炭化水素エラストマーと比べ、優れた機械的性質と耐熱性および耐薬品性に関して優れた性質を示す、エラストマーを入手しうることが必要であった。

## 【0005】

米国特許第 5,902,860 号では、炭化水素エラストマーとフッ素化 VDF - ベースエラストマーとのパーオキシサイド硬化可能なブレンド (フッ素ゴムが 5% から 75 重量%の範囲であり、ヨウ素および/または臭素を含まない該ブレンドのエラストマーは、炭化 50

水素エラストマーと比べて改良された性質を示す)が記述されている。この発明者は、これらのブレンドでは、ブレンドが成型さえ出来ないので、フッ素化ゴムを高い含量にすると操作できないことを見出している。

他方、フッ素ゴムでは過剰品質であるが、より厳しい用途に耐えられる上記の性質の良い組み合わせを有する、高フッ素ゴム含量の市販のエラストマーブレンドを入手可能にすることも必要であった。

【0006】

ゴム産業における別の重要課題は、ゴムと加硫剤とを一緒に混合してなる配合物の保存寿命である。よい保存寿命は配合物の粘弾性(粘度)の性質と機械的性質が経時によって実質的に変化しないことを意味する。別の表現をすれば、容易に老化する配合物は、ムーニー粘度が経時により急激に増加し、加工条件の経時変化と機械的性質の悪化を示す。

10

他の要求事項は、配合物が焦げてはならないことである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、ここに驚くべきことにかつ予期せぬことに、フルオロエラストマーと炭化水素エラストマーとのブレンド[該ブレンドはヨウ素及びまたは臭素を含んでいない]により形成され、パーオキサイド法で硬化可能な、改良された性質を有する新しいエラストマーを得ることが可能であることを見出した。

【0008】

新しいエラストマーは加硫後、炭化水素エラストマーと対比して、且つ先行技術で開示された、フッ素ゴム/アクリルゴムのエラストマーブレンド、殊にブレンド中のフッ素ゴム含量が主である場合と対比して、次に示す一連の性質：

20

- 改良された機械的性質及び弾性体的性質、
- 良好な耐薬品性及び耐熱性を示す。更に、新エラストマー配合物は上記した欠点を持たずに永い保存寿命を有している。

【0009】

本発明の目的は、ポリマー鎖中に少なくとも5モル%の $-CH-$ 、 $-CH_2-$ 及び/または $-CH_3$ 型の水素添加 $C_1$ 基を有する、VDFをベースとするフッ素化エラストマーの脱ハロゲン化水素化によって得られた不飽和フッ素化エラストマー[エラストマーブレンド中の不飽和フッ素化エラストマーの量は1~99重量%、好ましくは30~97重量%、更に好ましくは50~95重量%である]と、少なくとも1つのアクリルモノマーを含有する炭化水素エラストマーとから本質的になる硬化可能なブレンド[ブレンドのエラストマーはヨウ素及び/または臭素を含有しない]と、パーオキサイドとからなる配合物である。

30

【0010】

【発明の実施の形態】

不飽和フルオロエラストマーは $-CH=CF-$ 単位を含み、フッ化ビニリデン(VDF)をベースとするフルオロエラストマーの脱ハロゲン化水素化によって得られる。

【0011】

フルオロエラストマー中の不飽和状態はFT-IRスペクトルにおいて $-CH=CF-$ 単位の吸収バンドの存在により明らかである。

40

フルオロエラストマーの例としては、VDF/ヘキサフルオロプロペン(HFP)共重合体、及び所望であればテトラフルオロエチレン(TFE)を含んでいても良い。他のモノマーはVDF-ベースのフルオロエラストマー中に存在することが出来、例えばクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレン(E)及び1~4の炭素原子のアルキルを有するパーフルオロアルキルビニルエーテル、例えばパーフルオロメチルビニルエーテル(MVE)及びパーフルオロプロピルビニルエーテル(PVE)である。

【0012】

引用したモノマーを有するいくつかのフルオロエラストマーとしては例えば、TFE/VDF/MVE、VDF/HFP/E、E/TFE/HFP/VDFなどで、それらは先行

50

技術（本発明で引用された、欧州特許EP 525, 685号、欧州特許EP 525, 687号及び欧州特許EP 518, 073号を参照）において公知である。

【0013】

前述したように、本発明の不飽和フッ素化エラストマーは少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも15モル%の水素添加C<sub>1</sub>基（1個の炭素原子を有する）を含むことで特徴づけられるフルオロエラストマーの脱ハロゲン化水素化により得られる。少なくとも30モル%の水素添加C<sub>1</sub>基を含有する、VDF/HFP及びVDF/HFP/TFEのようなフッ素化エラストマーが一層好ましい。上記の炭化水素基は、例えばNMR分析で測定される。

【0014】

上記のフルオロエラストマーの脱ハロゲン化水素化は、簡単に言えば、炭素-炭素不飽和（C=C）を生じさせる、塩基性試薬によるフッ素ゴム骨格からのHX〔ここで、Xがフッ素及びまたは塩素である〕の脱離である。

【0015】

脱ハロゲン化水素化は、フルオロエラストマーと有機塩基を含む有機溶液中で、KOHのような無機塩基存在下の水性エマルジョン中（米国特許第5,733,981号を参照）で、Ca(OH)<sub>2</sub>のような塩基と混合され、また例えば硫酸水素テトラブチルアンモニウム（TBAS）のような第4級アンモニウムあるいはホスホニウム塩、またはジフェニルベンジル-N,N-ジエチルアミノホスホニウムクロライドのような第4級アミノホスホニウム塩のようなオニウム塩の存在下に、固体フッ素ゴム中で行うことができる。

【0016】

固体のフッ素ゴムの場合、脱ハロゲン化水素化を促進するためにポリメチルビニルエーテルの水溶液のような、他の成分が添加されてもよい。

全ての場合で、脱ハロゲン化水素化の反応速度は、温度とともに著しく増加する。

【0017】

殊に好ましい脱ハロゲン化水素化プロセスは、固体のフッ素ゴムが、100より高い温度、好ましくは150より高い温度で、塩基、好ましくはCa(OH)<sub>2</sub>及びオニウム塩と混合される脱ハロゲン化水素化である。

VDF/HFPフルオロエラストマー中の-CH=CF-不飽和の吸収バンドは、例えばおよそ1719cm<sup>-1</sup>で見られる。

本発明の炭化水素エラストマーは、不飽和を有せず、飽和炭化水素エラストマーであるのが好ましい。

【0018】

本発明者は、飽和フルオロエラストマーと炭化水素エラストマーを含むブレンドに、脱ハロゲン化水素化成分を後添加すると配合物が老化及び焦げることを見出している。

【0019】

炭化水素または水素添加エラストマー中のアクリルモノマーの含量は、モルパーセントで、一般的に20~100%、好ましくは40~100%、より好ましくは90~100%である。他のモノマーとしては、もし存在するとすれば、炭化水素モノマーで、例えば、エチレン及びプロピレンのような水素添加アルファ-オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニルのようなC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>のカルボン酸のビニルエステル；他の官能基を有するオレフィン（例えば、アリルグリシジルエーテル）である。

【0020】

最もよく知られたアクリルモノマーの中で、アクリル酸およびメタアクリル酸のC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキルエステルを含むアルキルアクリレート〔その中でもメチルアクリレート、エチルアクリレート（EA）及びブチルアクリレート（BA）、エチルヘキシルアクリレートが好ましい〕；アルコキシ基が2~20の炭素原子を有するアルコキシ置換アルキルアクリレート〔例えば2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-(n-プロポキシ)プロピルアクリレート及び2-(n-ブトキシ)エチルアクリレート〕；アクリレート及びメタアクリレートで塩素を含む（例えば、クロロ-エチル-ア

10

20

30

40

50

クリレート)かまたは他の官能基を含む(例えば、グリシジル-メタアクリレート);を挙げることが出来る。

【0021】

上記の炭化水素エラストマーの代表例としては次のポリマーを挙げることができる。即ち、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリエチル-ブチルアクリレート、ポリエチルブチルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、ポリ-エチレン-メタアクリレート、ポリ-エチレン-メチル-メタアクリレート、ポリ-エチレン-ブチルアクリレート等などである。

【0022】

本発明の架橋で使用されるパーオキサイドは、脂肪族、環式脂肪族または芳香族であり、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(ルペルコ(LUPERCO)(登録商標)101XL)、ジクルミルパーオキサイド、tert-ブチルパーベンゾエート、1,1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ブチレートである。

10

【0023】

使用されるパーオキサイドの量は0.1~10phr(ゴム100重量部に対する重量部)、好ましくは0.5~5phrの範囲である。パーオキサイドは、所望であれば、不活性材料に担持させてもよく、その重量はパーオキサイドに関して示された値の範囲には含まれない。

【0024】

パーオキサイドを使用する架橋系で、ブレンドの硬化を促進するために、助剤類が任意に使用される。最も好ましいものはポリ不飽和助剤で、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチルイソシアヌレート及びN,N'-m-フェニレン-ジマレイミドのようなものである。該助剤の使用量は0.1~10phr、好ましくは0.5~5phrの範囲である。所望であれば、助剤も不活性材料に担持されてもよい。不活性材料は先行技術で公知であり、下記に示された充填剤が担持体の例として挙げられる。

20

【0025】

炭化水素エラストマーと不飽和フッ素化エラストマーの混合は密閉系ミキサー(バンバリー)または開放系ミキサー(2本ロールミル)で行われる。

30

代替法として、エマルジョン及び/またはマイクロエマルジョン中での通常の重合技術で得られたそれぞれのラテックスを混合して、上記のエラストマーまたはゴムを共凝集することが出来る。この場合では、フルオロエラストマーの脱ハロゲン化水素化は共凝集の前に達成される。

【0026】

本発明の硬化性ブレンドから得ることができる硬化ゴムは、炭化水素ゴムよりも一連の性質、ことに機械的性質で勝っている。

炭化水素エラストマーおよび不飽和フッ素化ゴムのブレンドと、架橋のためのパーオキサイドとからなる配合物は、任意に他の成分をエラストマーのブレンド100phrに対する割合で、含むことが出来る。例えば、パーオキサイド架橋のための助剤;一般的に0~10phrの量の金属酸化物、例えば、PbO、ZnO、MgO;一般的に5~80phrの量の充填剤、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレイまたはタルク、PTFE;適当な加工助剤、例えば、非反応性末端基を有するパーフルオロポリエーテル、ステアリン酸、ナトリウム及びカリウムのようなアルカリ金属ステアレート、アルキルステアレートのような脂肪酸類、またはそれらのアルキルエステル、またはそれらの塩、またはそれらのアミド、またはそれらの混合物;安定剤としては例えば、置換されたジフェニルアミン(例えば、ナウガード(Naugard)(登録商標)445)のような抗酸化剤である。

40

適切な市販のプロセス助剤としては、水素添加ゴム及び/またはフッ素化ゴムの加工に関し公知のいずれの物でも使用できる。好ましいものとしては、グリーク(Gleak)(

50

登録商標) G 8 2 0 5、カルナウバ (C a r n a u b a) ワックス (登録商標) 及びアルミド (A r m i d) - O (登録商標) を例示できる。

【 0 0 2 7 】

配合は密閉系または開放系ミキサーで行なわれる。

本発明の配合物は、 O - リング、ガスケット、パイプ、スリーブ及びシートの製造に使用される。更に、本発明の配合物は、例えばシャフトーシールの製造のような、自動車分野での品目の製造に、殊に有用である。

【 0 0 2 8 】

本発明は次の実施例でより明確に説明されるが、それらは単に本発明の説明のためであって、範囲を制限するものではない。

【 0 0 2 9 】

【実施例】

引張特性は A S T M D 4 1 2 C 法に従って測定された。

圧縮永久歪の値は、 O - リングについては A S T M D 1 4 1 4 法に従って、または積層円盤 (タイプ 2) については A S T M D 3 9 5 法に従って測定された。

ショア A 硬度は A S T M D 2 2 4 0 法に従って測定された。

配合は、 A S T M D 3 1 8 2 スタンダードに従って、  $\phi = 1 5 0 \text{ mm}$ 、  $L = 3 0 0 \text{ mm}$  の寸法からなる 2 本ロールゴムミルで行われた。

エラストマーブレンドの配合物は、振動ディスクレオメーター O D R ( A S T M D 2 0 8 4 ) で評価された。

硬化製品の特性は、 1 7 0 で 2 0 分間圧縮成型した平板 ( 1 3 0 mm × 1 3 0 mm × 2 mm ) 及び 1 7 0 で 1 5 分間圧縮成型した O - リング ( 内径 2 5 . 4 mm 及び厚味 3 . 5 5 mm ) で測定した。後硬化は空気循環型オープン中、 1 8 0 で 8 時間行われた。

【 0 0 3 0 】

実施例 1

表 1 で特徴付けした、フルオロエラストマー ( A )、 6 p h r の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 0 . 2 p h r の 5 0 重量%のポリメチルビニルエーテル水溶液 ( p - M V E 5 0 % ) 及び 0 . 5 p h r の硫酸水素テトラブチルアンモニウム ( T B A H S ) を、  $\phi = 1 5 0 \text{ mm}$ 、  $L = 3 0 0 \text{ mm}$  の寸法からなる 2 本ロールゴムミルに導入し、 2 5 ~ 4 0 で混合した。その後、ゴムは空気循環型オープン中に、 2 5 0 で 1 5 分間、置かれた。このようにして得られたゴムはゴム ( D ) と命名された。ゴム ( D ) の F T - I R スペクトルで、  $1 7 1 9 \text{ cm}^{-1}$  の吸収バンドの存在が明白であった。

【 0 0 3 1 】

実施例 2

3 2 4 g のゴム ( D ) と、 7 4 g の表 1 で特記した水素添加ゴム ( C ) を 2 本ロールゴムミルに導入し、 2 5 ~ 4 0 の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表 2 に記載の成分とともに配合した。 O D R、後硬化後の機械的性質及び、経時後 ( a g i n g ) の機械的性質の変量パーセントは表 2 に報告した。

【 0 0 3 2 】

実施例 3

3 8 1 g のゴム ( D ) と 1 9 g の表 1 の水素添加ゴム ( C ) を 2 本ロールゴムミルに導入し、 2 5 ~ 4 0 の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表 2 に記載の成分とともに配合した。 O D R、後硬化後の機械的性質、圧縮永久歪及び経時後の機械的性質の変量パーセントは表 2 に報告した。

【 0 0 3 3 】

実施例 4 ( 比較例 )

米国特許第 5 , 9 0 2 , 8 6 0 号によるブレンド

3 2 0 g のフルオロエラストマー ( A ) と 8 0 g の水素添加ゴム ( C ) を 2 本ロールゴムミルに導入し、 2 5 ~ 4 0 の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表 2 に記載の成分とともに配合した。 O D R は表 2 に報告した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 4 】

実施例 5 (比較例)

米国特許第 5, 9 0 2, 8 6 0 号によるブレンド

3 8 0 g のゴム (A) と 2 0 g の水素添加ゴム (C) を 2 本ロールゴムミルに導入し、2 5 ~ 4 0 の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表 2 に記載の成分とともに配合した。ODR は表 2 に報告した。

## 【 0 0 3 5 】

実施例 6

フルオロエラストマー (A)、6 p h r の  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、0 . 5 p h r のジフェニル - ベンジル - N, N - ジエチル - アミノホスホニウムクロライドを、 $\phi = 1 5 0 \text{ mm}$ 、 $L = 3 0 0 \text{ mm}$  の寸法からなる 2 本ロールゴムミルに導入し、2 5 ~ 4 0 で混合した。その後、ゴムを空気循環型オープン中に、1 5 0 で 2 時間、置いた。このようにして得られたゴムはゴム (E) と命名された。ゴム (E) の FT - IR スペクトルで、 $1 7 1 9 \text{ cm}^{-1}$  の吸収バンドの存在が明白であった。

10

## 【 0 0 3 6 】

実施例 7

2 0 8 g のゴム (E) と 1 9 2 g の表 1 で特徴付けられた水素添加ゴム (B) を 2 本ロールゴムミルに導入し、2 5 ~ 4 0 の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表 2 に記載の成分とともに配合した。ODR、後硬化後の機械的性質及び、経時後の機械的性質の変量パーセントは表 2 に報告した。

20

## 【 0 0 3 7 】

実施例 8 (比較例)

米国特許第 5, 9 0 2, 8 6 0 号によるブレンド

2 0 0 g のフルオロエラストマー (A) と 2 0 0 g の水素添加ゴム (B) を 2 本ロールゴムミルに導入し、2 5 ~ 4 0 の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表 2 に記載の成分とともに配合した。ODR と後硬化後の機械的性質は表 2 に報告された。

## 【 0 0 3 8 】

表 2 で示されたデータ - に対するコメント

先行技術により作られた、FKM を高濃度で含有するブレンドは成型することができない (実施例 4 及び実施例 5 比較例)。

30

本発明によるブレンドは、先行技術のブレンドに比べて改良された機械的性質を示す。

## 【 0 0 3 9 】

実施例 9

3 2 4 g のゴム (D) と 7 6 g 水素添加ゴム (C) を 2 本ロールゴムミルに導入し、2 5 ~ 4 0 の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表 3 に記載の成分とともに配合した。上記の表中に、ムーニー配合物の 1 日後と 2 0 日後及び ODR の 1 日後、7 日後及び 2 0 日後の経時結果を示した。

後硬化後の機械的性質及び圧縮永久歪についても示した。

## 【 0 0 4 0 】

実施例 1 0 (比較例)

本例では、フルオロエラストマー (A) と水素添加ゴム (C) を含むブレンドに脱ハロゲン化水素化成分を後添加しても、本発明のブレンドに対すると同じ結果にはならない事を示す。

40

3 2 0 g のフルオロエラストマー (A) と 8 0 g の水素添加ゴム (C) を 2 本ロールゴムミルに導入し、2 5 ~ 4 0 の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表 3 に記載の成分とともに配合した。上記の表中に、ムーニー配合物の 1 日と後 2 0 日後及び ODR の 1 日後、7 日後及び 2 0 日後の経時結果を示した。後硬化後の機械的性質及び圧縮永久歪についても示した。

表 3 では、実施例 1 0 (比較例) の配合物は、1 2 1 でのムーニー値が安定でないので

50

、焦げること示している。実際、ML最低値がML 1 + 10より低い。

【0041】

実施例11

208gのゴム(D)と192gの水素添加ゴム(C)を2本ロールゴムミルに導入し、25~40の温度で混合した。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表4に記載の成分とともに配合した。上記の表中に、ODRの1日後と12日後の経時結果と後硬化後の機械的性質について示した。

【0042】

実施例12(比較例)

本実施例では、実施例10(比較例)と同様のことを示したい。

10

200gのフルオロエラストマー(A)と200gの水素添加ゴム(C)を2本ロールゴムミルに導入し、25~40の温度で混合された。そのようにして得られたエラストマーブレンドを表4に記載の成分とともに配合した。上記の表中に、ODRの1日後と12日後の経時結果と後硬化後の機械的性質について示した。

表3と4は、本発明の配合物の保存寿命が比較例と比べて、はるかに高い事を示している。機械的性質もより優れている。

【0043】

【表1】



ゴム	組成 (モル%)	ML <sub>(1+10)</sub> 121°C	水素添加C <sub>1</sub> 基 (モル%)
フルオロエラストマー: A	VDF/HFP 80/20	52	36
水素添加ゴム: B C	EA/BA EA/BA 65/35	43 42	- -

10

20

30

40

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

実施例		2	3	4 比較例	5 比較例	7	8 比較例
処方							
水素添加ゴムB	重量%	-	-	-	-	48	50
水素添加ゴムC	重量%	19	4.7	20	5	-	-
フルオロエラストマーA	重量%	-	-	80	95	-	50
ゴムD (実施例 1 参照)	重量%	81	95.3	-	-	-	-
ゴムE (実施例 6 参照)	重量%	-	-	-	-	52	-
ルベルコ®101 XL(1)	phr	3	3	3	4	4	4
TAIC® 乾燥混合物(2)	phr	4	4	4	4	4	4
ZnO	phr	5	5	5	5	4	4
ナウガード®445	phr	0.65	0.6	0.65	0.6	0.7	0.7
カーボンブラック SRF(N772)	phr	-	-	-	-	40	40
カーボンブラック MT N990	phr	40	30	40	30	-	-
ODR 177℃、arc 3°、24分							
ML	1bf*in	10	16	5	3	4.9	3.7
MH	1bf*in	45	48	27	37	56	50
ts2	s	114	109	125	103	120	120
t50	s	229	204	204	206	252	246
t90	s	509	424	390	366	498	462
Vmax	1bf*in/s	0.15	0.16	0.12	0.28	0.20	0.19
180℃×8時間の後硬化後の機械的性質							
100%モジュラス	Mpa	4	3.3	*	*	5.7	5.1
引張強度	Mpa	8.3	10.8			8.6	6.6
破断伸度	%	371	418			286	186
硬度 ショアーA	ポイント	66	65			70	71
200℃×70時間の経時後の機械的性質のパーセント変化率							
△% 引張強度		13	29			16	
△% 破断伸度		- 27	- 25			- 44	
△% 硬度 ショアーA		5	4			6	

10

20

30

## 【 0 0 4 5 】

( 1 ) 45重量%で不活性担体上の、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(アトケム・インク(Atochem, Inc.)が販売)。

( 2 ) 75重量%で不活性担体上の、トリアリルイソシアヌレート(アーウィック(Arwick)が販売)。

\* 圧縮成型で平板が得られなかったため、機械的性質は測定できなかった。

## 【 0 0 4 6 】

## 【 表 3 】

40

実施例		9			10 比較例		
処方							
水素添加ゴムC	重量%	19			20		
フルオロエラストマーA	重量%	81			80		
ゴムD (実施例1参照)	重量%				-		
ルベルコ®101 XL(1)	phr	5			5		
TAIC® 乾燥混合物 (2)	phr	5			5		
ZnO	phr	5			5		
ナウガード® 445	phr	0.65			0.65		
MT N990	phr	40			40		
TBAHS	phr	-			0.4		
Ca(OH) <sub>2</sub>	phr	-			4.8		
p-MVE 50%	phr	-			0.1		
日数		1	7	20	1	7	20
ムーニー配合物 121°C							
ML (最低値)		43		46	36		47
ML 1+10		43		46	44		47
ODR 177°C、arc 3°、24分							
ML	1bf*in	9.3	10.2	10.5	6.8	9.6	12.0
MH-ML	1bf*in	44.3	40.0	38.0	40.8	33.9	29.9
ts2	s	1.57	1.65	1.62	1.35	1.52	1.55
t'50	s	2.78	2.90	2.85	2.53	2.55	2.57
t'90	s	4.85	5.08	5.00	4.87	4.48	4.45
Vmax	1bf*in/s	0.32	0.28	0.27	0.31	0.27	0.24
180°C×8時間の後硬化後の機械的性質							
100%モジュラス	Mpa	5.3			5.0		
引張強度	Mpa	8.2			7.9		
破断伸度	%	274			327		
硬度 ショアーA	ポイント	71			75		
圧縮永久歪 (積層円板法 # 175°C×70時間) %		52			66		

10

20

30

【 0 0 4 7 】

【 表 4 】

実施例		1 1		1 2 比較例	
処方					
水素添加ゴム C	重量%	48		50	
フルオロエラストマー A	重量%			50	
ゴム D (実施例 1 参照)	重量%	52			
ルベルコ®101 XL(1)	phr	4		4	
TAIC® 乾燥混合物 (2)	phr	4		4	
ZnO	phr	4		4	
ナウガード® 445	phr	0.7		0.7	
MT N990	phr	40		40	
TBAHS	phr	-		0.25	
Ca(OH) <sub>2</sub>	phr	-		3	
p-MVE 50%	phr	-		0.1	
H数		1	12	1	12
ODR 177°C、arc 3°、24分					
ML	1bf*in	5.2	6	2.7	4
MH-ML	1bf*in	44.8	42	44.3	42
ts2	s	2.07	2.83	1.98	2.00
t'50	s	4.42	4.37	4.33	4.35
t'90	s	9.38	9.43	9.30	9.45
Vmax	1bf*in/s	9.6	9	9.6	9
180°C×8時間の後硬化後の機械的性質					
100%モジュラス	Mpa	4.4		4.9	
引張強度	Mpa	9.0		7.9	
破断伸度	%	278		288	
硬度 ショアーA	ポイント	67		69	
圧縮永久歪 (O-リング法#175°C×70時間)	%	54		61	

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 ジュリオ アブスレメ  
イタリア、ヴァレセ、21047 サロンノ、ヴィア ベルガモ 5

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開平10-219064(JP,A)  
特開平11-171920(JP,A)  
特開昭54-122350(JP,A)  
特開平11-060869(JP,A)  
特表平09-504323(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 1/00-101/14