

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年3月23日 (23.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/030774 A1

(51) 国際特許分類:  
C08L 27/12 (2006.01) C08L 83/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016827

(22) 国際出願日: 2005年9月13日 (13.09.2005)

(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2004-268750 2004年9月15日 (15.09.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 一坂 俊樹 (ICHISAKA, Toshiki) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 太田 大助 (OTA, Daisuke) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 大谷 充宏 (OTANI, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP). 岸根 充 (KISHINE, Mitsuru) [JP/JP]; 〒5668585 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 Osaka (JP).

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka (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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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), ユーロパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: Disclosed is a curable composition which is excellent in mold releasability and compatibility between a silicone crosslinked rubber and a fluoro rubber. Also disclosed is a molded article which is excellent in oil resistance, heat resistance, cold resistance, low hardness, amine resistance, chemical resistance and solvent resistance. Specifically disclosed is a curable composition composed of a silicone crosslinked rubber having a fluorine-containing substituent and a fluoro rubber.

(57) 要約: 本発明は、シリコーン架橋ゴムとフッ素ゴムの相溶性、および離型性に優れる硬化性組成物を提供する。また、耐油性、耐熱性、耐寒性、低硬度、耐アミン性、耐薬品性、耐溶剤性に優れた成形品を提供する。含フッ素置換基を有するシリコーン架橋ゴムおよびフッ素ゴムからなる硬化性組成物である。

WO 2006/030774 A1

## 明 細 書

### 硬化性組成物

### 技術分野

- [0001] 本発明は、含フッ素置換基を有するシリコーン架橋ゴムおよびフッ素ゴムからなる硬化性組成物に関する。また、前記硬化性組成物を架橋して得られる成形品に関する。

### 背景技術

- [0002] シリコーンゴムとフッ素ゴムは、ともに耐油性、耐熱性を有するゴムであり、様々な分野において広く用いられている。シリコーンゴムは、フッ素ゴムでは対応が困難な特性である、耐寒性、低硬度、耐アミン性に優れており、さらに、加工面では、液状ゴムによるLIM成形など幅広い加工法に対応ができる。
- [0003] 一方、フッ素ゴムは、卓抜した耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性を示すことから、シリコーンゴムでは得られない高い信頼性を示すことで、他素材では使用できない用途に用いられてきた。
- [0004] これら2種のゴムはお互いに補完し合う特性を有することから、ブレンド、アロイなどでうまく複合化できれば新たな素材を提供することが可能となることが期待され、従来からこれら2種のポリマーの複合化の検討は種々進められてきた。
- [0005] 例えば、ヨウ素含有フルオロエラストマーとビニル基を含むシリコーンゴムのブレンド物をパーオキサイド架橋することが開示されている(例えば、特開昭55-50051号公報参照)。また、2重結合を導入したフッ素ゴムとシリコーンゴムをブレンドし、共架橋を行う方法が開示されている(例えば、特開平6-192524号公報参照)。しかし、相溶性の良くない2種のポリマーを単純ブレンドし、架橋しても、双方が十分に微細均一分散しにくいいため、良好な特性は期待できない。
- [0006] ブロックまたはグラフトに関する技術としては、フロン113にシリコーンゴムを溶解させて、フッ化ビニリデン(以下VdFと略す)/ヘキサフルオロプロピレン(以下HFPPと略す)をグラフト重合させたエラストマー組成物が開示されている(例えば、特開平1-240552号公報参照)。しかし、グラフト重合では、含フッ素エラストマーとシリコーン

ンエラストマーの組成比の調整が困難であり、実用的ではない。

[0007] また、フッ素ゴムにテトラフルオロエチレン(以下TFEと略す)／プロピレン共重合体を用いたグラフト共重合体が開示されている(例えば、特開昭56-28219号公報参照)。しかし、キュアサイトがエポキシ基、アミノ基、有機酸基、ビニル基であり、良好な加硫特性は期待できない。

[0008] また、特定の官能基を有するオルガノシロキサンを用いて、フッ素ゴムとオルガノポリシロキサンの相溶性を改善した加硫性ゴム組成物の開示がある(例えば、特開平4-180930号公報参照)。しかし、該オルガノシロキサンは、フッ素ゴムポリマーとシリコーンとの相溶性を向上させるものであるが、フッ素ゴム成分を含有しないことから十分な相溶性を期待できない。

[0009] さらに、特定のフッ素ゴムと平均粒子径100 μm以下のエポキシ基含有シリコーンゴムパウダーからなるフッ素ゴム加硫組成物が開示されている(例えば、特開平4-252254号公報、特開平4-293950号公報参照)。しかし、含フッ素置換基を有するシリコーンゴムについては記載されていない。

### 発明の開示

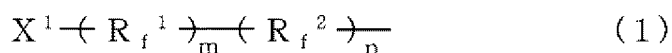
[0010] 本発明は、シリコーン架橋ゴムとフッ素ゴムの相溶性、および離型性に優れる硬化性組成物を提供する。また、耐油性、耐熱性、耐寒性、低硬度、耐アミン性、耐薬品性、耐溶剤性に優れた成形品を提供する。

[0011] すなわち、本発明は、含フッ素置換基を有するシリコーン架橋ゴムおよびフッ素ゴムからなる硬化性組成物に関する。

[0012] 含フッ素置換基を有するシリコーン架橋ゴムがパーオキサイド架橋、ポリオール架橋またはポリアミン架橋可能であることが好ましい。

[0013] 含フッ素置換基が、一般式(1)：

[0014] [化1]



[0015] (式中、X<sup>1</sup>はヨウ素原子、臭素原子、水素原子またはフッ素原子であり、R<sub>f</sub><sup>1</sup>、R<sub>f</sub><sup>2</sup>はそ

れぞれ炭素数1～2000の含フッ素アルキレン基であり(ただし、 $R_f^1$ と $R_f^2$ は異なるものである)、 $m$ は0または1の整数であり、 $n$ は0または1である。ただし、 $m+n \geq 1$ である。)

で示される含フッ素置換基であることが好ましい。

[0016] また、本発明は、前記硬化性組成物を架橋して得られる成形品に関する。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例1の二次加硫後ゴムシートの走査電子顕微鏡観察像である。

[図2]比較例4の二次加硫後ゴムシートの走査電子顕微鏡観察像である。

### 発明を実施するための最良の形態

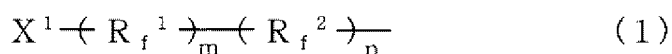
[0018] 本発明は、含フッ素置換基を有するシリコーン架橋ゴムおよびフッ素ゴムからなる硬化性組成物に関する。

[0019] ここで、シリコーン架橋ゴムとは、架橋済みのシリコーンゴムのことである。

[0020] 本発明で用いるシリコーン架橋ゴムは、含フッ素置換基を有するため、フッ素ゴムとの相溶性が良好であり、また、含フッ素置換基にフッ素ゴムのキュアサイトと同一のキュアサイトを有する場合、フッ素ゴスを架橋するときに、フッ素ゴムと共に共架橋することができるものである。

[0021] 含フッ素置換基としては、特に限定されるものではないが、一般式(1)：

[0022] [化2]

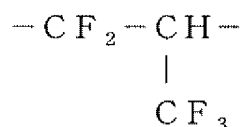
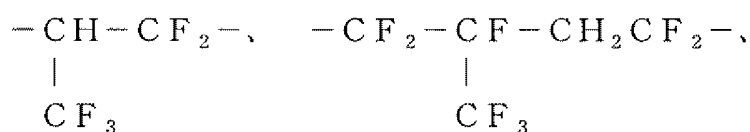
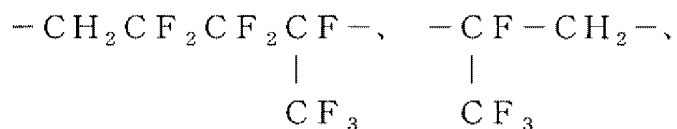


[0023] で示される含フッ素置換基であることが、シリコーン架橋ゴムとの相溶性が優れる点、およびパーオキサイド架橋、ポリオール架橋またはポリアミン架橋が可能な点で好ましい。

[0024] 式中、 $X^1$ はヨウ素原子、臭素原子、水素原子またはフッ素原子であり、架橋系としてパーオキサイド架橋を採用する場合は、 $X^1$ はヨウ素原子または臭素原子であることが好ましく、ポリオール架橋を採用する場合には、 $X^1$ は水素原子またはフッ素原子であってもよい。

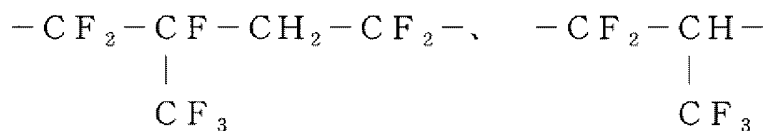
[0025]  $R_f^1$ は炭素数1～2000の含フッ素アルキレン基であり、炭素数1～1000の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。また、ポリオール架橋あるいはポリアミン架橋が可能となる点から、脱フッ酸により二重結合を生成しうる構造を有することが好ましい。具体的には、

[0026] [化3]



[0027] という構造を有するものが好ましく、これらの中でも、

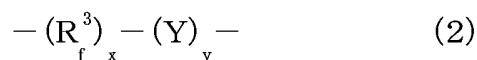
[0028] [化4]



[0029] という構造を有するものがより好ましい。

[0030]  $R_f^2$ は炭素数1～2000の含フッ素アルキレン基であり、炭素数1～1000の含フッ素アルキレン基であることが好ましい。また、エーテル性の酸素原子、窒素原子、水酸基、カルボニル基等を含んでいてもよい。ただし、 $R_f^1$ とは異なるものである。

[0031] 具体的には、 $R_f^2$ は、一般式(2)：



[式中、 $R_f^3$ は炭素数1～10の水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されている含フッ素アルキレン基であり、 $x$ は0または1の整数であり、 $y$ は0または1の整数である。ただし、 $x+y \geq 1$ である。また、 $Y$ は、一般式(3)または(4)：

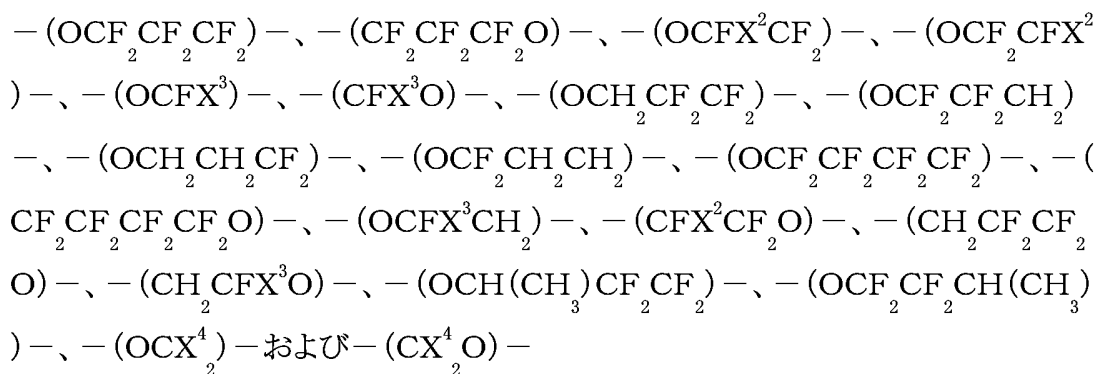
[0032] [化5]



[0033] (式中、 $n$ は1～20の整数であり、 $R_f^4$ は水素原子の少なくとも1個がフッ素原子に置換されている炭素数1～5の2価の含フッ素アルキレン基から選ばれる少なくとも1種であり、 $n$ が2以上の場合はそれぞれ同じでも異なってもよい)で示されるフルオロエーテルの単位である]

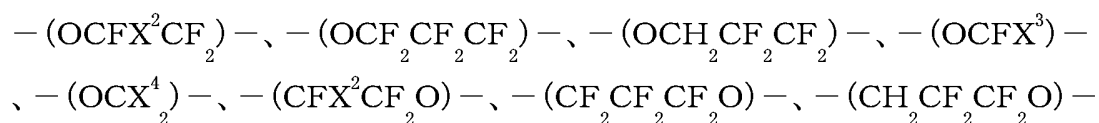
で表される部位を含むことが好ましい。

[0034] 一般式(3)または(4)は、具体的には、



(式中、 $X^2$ 、 $X^3$ は同じかまたは異なり、水素原子、フッ素原子または $-CF_3$ であり、 $X^4$ は $-CF_3$ である)

などがあげられ、 $Y$ はこれらの1種または2種以上の繰り返し単位であることが好ましい。なかでも、 $Y$ は、



、 $-(\text{CFX}^3\text{O})-$ および $-(\text{CX}^4_2\text{O})-$

から選ばれる1種または2種以上の繰り返し単位であることが好ましく、とくには、

$-(\text{OCFX}^2_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2_2\text{CF}_2_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCH}_2_2\text{CF}_2_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{CFX}^2_2\text{CF}_2\text{O})-$ 、 $-(\text{CF}_2_2\text{CF}_2_2\text{CF}_2\text{O})-$ および $-(\text{CH}_2_2\text{CF}_2_2\text{CF}_2\text{O})-$

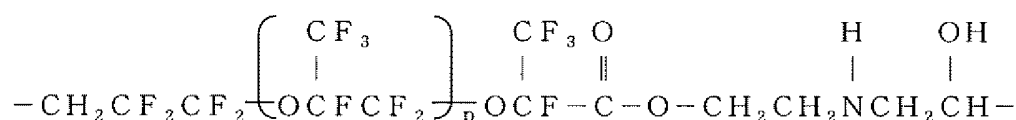
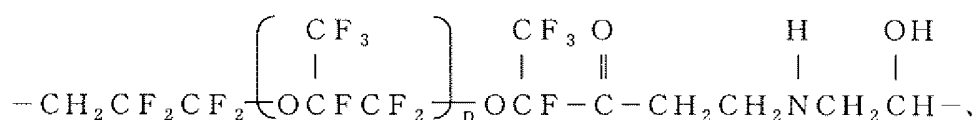
から選ばれる1種または2種以上の繰り返し単位、さらには、

$-(\text{OCFX}^2_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2_2\text{CF}_2_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{CFX}^2_2\text{CF}_2\text{O})-$ および $-(\text{CF}_2_2\text{CF}_2_2\text{CF}_2\text{O})-$

から選ばれる1種または2種以上の繰り返し単位であることが好ましい。ただし、上記の含フッ素エーテルの単位Yにおいて、窒素原子、水酸基、カルボニル基等を含んでもよいが、 $-\text{O}-\text{O}-$ （具体的には、 $-\text{R}_f-\text{O}-\text{O}-\text{R}_f-$ 、 $-\text{O}-\text{O}-\text{R}_f-$ および $-\text{R}_f-\text{O}-\text{O}-$ など）構造単位を含まないものとする。

[0035]  $\text{R}_f^2$ のより詳細な具体例は下記のとおりである。

[0036] [化6]



[0037] (式中、pは0~100の整数である)、

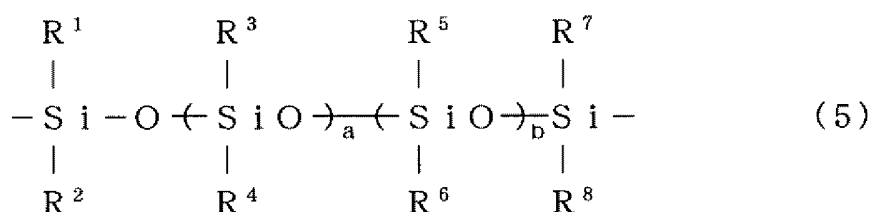
などをあげることができる。

[0038] mは、0または1の整数である。また、nは、0または1である。ただし、 $m+n \geq 1$ であ

る。

[0039] シリコーン架橋ゴムとしては、特に限定されるものではないが、一般式(5)：

[0040] [化7]



[0041] (式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ水素、炭素数1～5のアルキル基、アルケニル基、飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基、フェニル基、またはその置換体であり、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 $a$ は、0～3000であり、 $b$ は、0～3000であり、 $10 \leq a+b \leq 3000$ である)

で示される骨格を有するシリコーン架橋ゴムであることが好ましい。

[0042] また、一般式(5)中の( $R^3R^4SiO$ )、( $R^5R^6SiO$ )で示されるそれぞれの繰り返し単位が、ジメチルシロキサン単位、またはメチル-1, 1, 1-トリフルオロプロピルシロキサン単位であることが、得られた架橋物の耐熱性や耐薬品性の点から好ましい。

[0043] また、( $R^3R^4SiO$ )、( $R^5R^6SiO$ )は、各々のブロックセグメントが結合されたシリコーンゴムセグメントであってもよいし、両者がランダムに結合されたようなシリコーンゴムセグメントであってもよいし、一方の繰り返し単位からなるシリコーンセグメントであってもかまわない。

[0044] 炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基など、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基など、飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基としては、 $-\underset{2}{CH}-\underset{2}{CH}-\underset{3}{CF}$ 、 $-\underset{2}{CH}-\underset{2}{CH}-\underset{2}{CF}-\underset{3}{CF}$ 、 $-\underset{2}{CH}-\underset{2}{CH}-\underset{2}{CF}-\underset{2}{CF}-\underset{3}{CF}$ 、 $-\underset{2}{CH}-\underset{2}{CH}-\underset{2}{CF}-\underset{2}{CF}-\underset{2}{CH}=\underset{2}{CH}$ などがあげられるが、これらの中でも合成が容易である点から、 $-\underset{2}{CH}-\underset{2}{CH}-\underset{3}{CF}$ が好ましい。

[0045] 式中の $a$ は、0～3000であることが好ましく、10～2000であることがより好ましい。

[0046]  $b$ は、0～3000であることが好ましく、0～2000であることがより好ましい。

[0047] さらに、 $a$ 、 $b$ は、 $10 \leq a+b \leq 3000$ を満たすことが好ましく、 $10 \leq a+b \leq 2000$ であ

ることがより好ましい。a+bが、10未満であると、シリコーン架橋ゴムの性質がほとんど出ない傾向があり、3000を超えると、分子量が高すぎて取り扱いが難しくなる傾向がある。

- [0048] シリコーン架橋ゴム粒子の一次粒子径は、平均粒子径で0.01~100  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.01~10  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。一次粒子径が、0.01  $\mu\text{m}$ 未満であると、フッ素ゴム中のシリコーン架橋ゴム粒子の分散性が低下する傾向があり、100  $\mu\text{m}$ をこえると、加硫物の機械的強度が大幅に低下する傾向がある。
- [0049] また、含フッ素置換基は、フッ素ゴムとの相溶性の点から、シリコーン架橋ゴム上に偏在していることが好ましい。ここで、偏在とは、シリコーン架橋ゴムの含フッ素置換基がシリコーン架橋ゴムの表面近傍により多く存在していることであり、X線光電子分析装置により、シリコーン架橋ゴム粒子の表面から約7nmの領域のフッ素含量を測定することにより確認することができる。シリコーン架橋ゴム粒子の表面近傍のフッ素含有率は、シリコーン架橋ゴム粒子全体のフッ素含有率の1.01~30.00倍であることが好ましく、3.00~30.00倍であることがより好ましい。
- [0050] シリコーン架橋ゴム粒子全体のフッ素含有量は、0.1~35重量%であることが好ましく、0.5~35重量%であることがより好ましい。フッ素含有量が、0.1重量%未満であるとシリコーン架橋ゴム粒子とフッ素ゴムの相溶性が不十分であり、シリコーン架橋ゴム粒子をフッ素ゴム中に均一に分散することができない。
- [0051] シリコーン架橋ゴムに、含フッ素置換基を導入する方法としては、特に限定されないが、たとえば、反応性置換基を有するシリコーン架橋ゴムに、該反応性置換基と反応可能な置換基を有するフッ素化合物を反応させる方法などをあげることができる。シリコーン架橋ゴムが有する反応性置換基としては、エポキシ基、ビニル基、アミノ基、アミド基、イソシアネート基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、スルホン酸基、リン酸基、酸ハロゲン化物基、シアノ基、アリル基、アルケニル基、ヒドロシリル基、ハロゲン基などがあげられ、該反応性置換基と反応可能な置換基としては、アミノ基、アミド基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホン酸基、リン酸基、酸ハロゲン化物基、シアノ基、アリル基、アルケニル基、ヒドロシリル基、ハロゲン基などをあげることができる。なお、こ

これらの反応性置換基を反応させるためには、各種の反応試薬・触媒などを添加する必要がある。特にこれらの中でも、それぞれエポキシ基を有するシリコーン架橋ゴム／アミン基を有するフッ素ゴムの組み合わせ、ビニル基を有するシリコーン架橋ゴム／ヨウ素基、臭素基あるいはヒドロシリル基を有するフッ素ゴムの組み合わせ、ヒドロシリル基、ヨウ素基あるいは臭素基を有するシリコーン架橋ゴム／ビニル基を有するフッ素ゴムの組み合わせが特に好ましい。

- [0052] シリコーン架橋ゴムとフッ素ゴムの混合割合は、特に限定されるものではないが、シリコーン架橋ゴム／フッ素ゴムが、重量比で、0.1／99.9～80／20であることが好ましく、10／90～70／30であることがより好ましい。シリコーン架橋ゴムが、前記範囲より少ないと、フッ素ゴムの低温性が十分に改良されず、前記範囲をこえると、加硫物の機械強度が極端に低下する傾向がある。
- [0053] 本発明で用いるフッ素ゴムとしては、とくに制限されるものではないが、たとえば、非パーフルオロフッ素ゴム(a)、パーフルオロフッ素ゴム(b)などがあげられる。
- [0054] 非パーフルオロフッ素ゴム(a)としては、VdF系フッ素ゴム、TFE／プロピレン系フッ素ゴム、TFE／プロピレン／VdF系フッ素ゴム、エチレン／HFP系フッ素ゴム、エチレン／HFP／VdF系フッ素ゴム、エチレン／HFP／TFE系フッ素ゴム、TFE／VdF／パーフルオロメチルビニルエーテル系フッ素ゴム、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あげられ、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合わせて用いることができる。
- [0055] VdF系フッ素ゴムとは、VdF45～85モル％と、VdFと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体55～15モル％とからなる含フッ素エラストマー性共重合体をいう。好ましくは、VdF50～80モル％と、VdFと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体50～20モル％とからなる含フッ素エラストマー性共重合体をいう。
- [0056] VdFと共重合可能な少なくとも1種の他の単量体としては、たとえばTFE、クロロトリフルオロエチレン(以下CTFEと略す)、トリフルオロエチレン、HFP、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、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)(以下PAVEと略す)

、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテルなどの非フッ素単量体があげられる。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。これらのなかでも、TFE、HFP、PAVEが好ましい。

[0057] 具体的なゴムとしては、VdF/HFP系ゴム、VdF/HFP/TFE系ゴム、VdF/C TFE系ゴム、VdF/CTFE/TFE系ゴムなどがある。

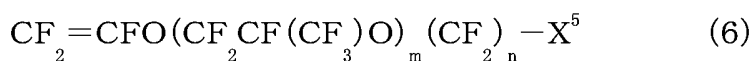
[0058] TFE/プロピレン系フッ素ゴムとは、TFE45～70モル%、プロピレン55～30モル%からなり、さらにTFEとプロピレンの合計量に対して、架橋部位を与える単量体0～5モル%含有する含フッ素共重合体をいう。

[0059] 架橋部位を与える単量体としては、たとえば特開平4-505345号公報、特開平5-500070号公報に記載されているようなシアノ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられる。

[0060] パーフルオロフッ素ゴム(b)としては、TFE/PAVE/架橋部位を与える単量体からなるものなどがあげられる。TFE/PAVEの組成は、50～90/10～50モル%であることが好ましく、より好ましくは、50～80/20～50モル%であり、さらに好ましくは、55～70/30～45モル%である。また、架橋部位を与える単量体は、TFEとPAVEの合計量に対して、0～5モル%であることが好ましく、0～2モル%であることがより好ましい。

[0061] この場合のPAVEとしては、たとえばパーフルオロ(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)などがあげられ、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。

[0062] 架橋部位を与える単量体としては、たとえば、一般式(6)：



(式中、mは、0～5の整数、nは、1～3の整数、X<sup>5</sup>は、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基)で表される単量体などがあげられ、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。

[0063] このシアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が、架橋部位となり、シリコーン架橋ゴムと架橋反応が進行する。

[0064] また、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマ

一鎖セグメントからなる、熱可塑性フッ素ゴムも用いることができ、該熱可塑性フッ素ゴムと前記非パーフルオロフッ素ゴム(a)および／またはパーフルオロフッ素ゴム(b)からなるゴム組成物も用いることができる。

[0065] 本発明に使用されるフッ素ゴムは、通常の乳化重合法により製造することができる。重合時の温度、時間などの重合条件としては、モノマーの種類や目的とするエラストマーにより適宜決定すればよい。

[0066] 乳化重合において、重合開始剤として油溶性ラジカル重合開始剤、または水溶性ラジカル開始剤を使用できる。

[0067] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、通常周知の油溶性の過酸化物が用いられ、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシヒパレートなどのパーオキシエステル類、ジ-t-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ( $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -ハイドロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロバレリル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -クロロデカフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ( $\omega$ -クロロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、 $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル- $\omega$ -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、 $\omega$ -クロロヘキサフルオロブチル- $\omega$ -クロロデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、 $\omega$ -ハイドロドデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチル-パーオキサイド、ジ(ジクロロペンタフルオロブタノイル)パーオキサイド、ジ(トリクロロオクタフルオロヘキサノイル)パーオキサイド、ジ(テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル)パーオキサイド、ジ(ウンデカクロロドtriaコンタフルオロドコサノイル)パーオキサイドなどのジ[パーフルオロ(

またはフルオロクロロ)アシル]パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

- [0068] しかし、代表的な油溶性開始剤である、ジイソプロピルパーオキシカーボネイト(I PP)やジ-n-プロピルパーオキシカーボネイト(NPP)などのパーオキシカーボネイト類は爆発の危険性がある上、高価であり、しかも重合反応中に重合槽の壁面などに付着が生じやすいという問題があるので、水溶性ラジカル重合開始剤を使用することが好ましい。
- [0069] 水溶性ラジカル重合性開始剤としては、通常周知の水溶性の過酸化物が用いられ、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、t-ブチルパーマレエート、t-ブチルヒドロパーオキサイドなどがあげられる。
- [0070] 水溶性ラジカル開始剤の添加量は、特に限定はないが、重合速度が著しく低下しない程度の量(たとえば、数ppm対水濃度)以上を重合の初期に一括して、または逐次的に、または連続して添加すればよい。上限は、装置面から重合反応熱を除熱出来る範囲である。
- [0071] 乳化剤としては、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤などが使用でき、とくにたとえばパーフルオロオクタン酸アンモニウムなどのフッ素系のアニオン性界面活性剤、1, 1, 2-トリヒドロパーフルオロヘキサンスルホン酸( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{H}$ )、1, 1, 2-トリヒドロパーフルオロオクタンズルホン酸( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{SO}_3\text{H}$ )などの非イオン性界面活性剤またはその塩である事が好ましい。添加量(対重合水)は、好ましくは50～5000ppmである。
- [0072] また、さらに分子量調整剤、pH調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的または分割して添加してもよい。
- [0073] 分子量調整剤としては、たとえばマロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、コハク酸ジメチルなどのエステル類のほか、イソペンタン、イソプロパノール、アセトン、各種メルカプタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、モノヨードメタン、1-ヨードエタン、1-ヨード-n-プロパン、ヨウ化イソプロピル、ジヨードメタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 3-ジヨード-n-プロパンなどがあげられる。

- [0074] そのほか緩衝剤などを適宜添加してもよいが、その量は本発明の効果を損なわない範囲とする。
- [0075] 前記製造方法により得られたフッ素ゴムのムーニー粘度(100℃における $ML_{1+10}$ )は、150以下であることが好ましく、140以下であることがより好ましく、130以下であることがさらに好ましい。また、ムーニー粘度の下限値は特に限定されるものではないが、2以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましい。ムーニー粘度が2未満であると、加硫特性が充分ではなく、150をこえると充分な成形加工性が得られない傾向がある。
- [0076] フッ素ゴムの数平均分子量(Mn)は、3000～1000000であることが好ましく、より好ましくは10000～700000であり、さらに好ましくは、20000～500000である。数平均分子量(Mn)が3000未満であると、加硫特性が充分ではなく、1000000をこえると、充分な成形加工性が得られない傾向がある。
- [0077] また、本発明の成形品は、こうしたフッ素ゴムとシリコーン架橋ゴムからなる硬化性組成物を架橋することにより得られる。
- [0078] 本発明で使用可能な架橋剤としては、採用する架橋系によって適宜選定すればよい。架橋系としてはポリアミン架橋系、ポリオール架橋系、パーオキシド架橋系のいずれも採用できるが、本発明の効果が顕著に発揮できる点から、パーオキシド架橋、ポリオール架橋が好ましく、とくに好ましくはパーオキシド架橋である。
- [0079] 架橋剤としては、ポリオール架橋系ではたとえば、ビスフェノールAF、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ジアミノビスフェノールAFなどのポリヒドロキシ化合物が、パーオキシド架橋系ではたとえば $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ)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、ジクミルパーオキシドなどの有機過酸化物が、ポリアミン架橋系ではたとえばヘキサメチレンジアミンカーバメート、N,N'-ジシンナリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン化合物があげられる。しかしこれらに限られるものではない。
- [0080] これらの中でも、架橋性、取り扱い性の点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。
- [0081] 架橋剤の配合量は、フッ素ゴムおよびシリコーン架橋ゴムの合計100重量部に対し

て0.1～15重量部であり、好ましくは0.3～5重量部である。架橋剤が、0.1重量部より少ないと、架橋度が不足するため、成形品の性能が損なわれる傾向があり、15重量部をこえると、架橋密度が高くなりすぎるため架橋時間が長くなることに加え、経済的にも好ましくない傾向がある。

[0082] ポリオール架橋系の架橋助剤としては、各種の4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、環状アミン、1官能性アミン化合物など、通常エラストマーの加硫に使用される有機塩基が使用できる。具体例としては、たとえばテトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩；ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、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の4級ホスホニウム塩；ベンジルメチルアミン、ベンジルエタノールアミンなどの一官能性アミン；1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エンなどの環状アミンなどがあげられる。

[0083] パーオキシド架橋系の架橋助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリス(ジアリルアミン-s-トリアジン)、トリアリルホスファイト、N,N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサリルホスホルアミド、N,N,N',N'-テトラアリルテトラフタラミド、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)シアヌレートなどがあげられる。これらの中でも、架橋性、成形品の物性の点から、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。

[0084] 架橋助剤の配合量は、フッ素ゴムおよびシリコーン架橋ゴムの合計100重量部に対して0.1～15重量部であることが好ましく、より好ましくは0.3～7重量部である。架橋助剤が、0.1重量部より少ないと、架橋時間が実用に耐えないほど長くなる傾向があり、15重量部をこえると、架橋時間が速くなり過ぎることに加え、成形品の圧縮永久歪も低下する傾向がある。

[0085] さらに通常の添加剤である充填剤、加工助剤、カーボンプラック、無機充填剤や、

酸化マグネシウムのような金属酸化物、水酸化カルシウムのような金属水酸化物などを本発明の目的を損なわない限り使用してもよい。

[0086] 本発明の組成物の調製に関しては、シリコーン架橋ゴム、フッ素ゴム、および必要に応じてその他の添加剤を充分均一に混合することが望ましい。かかる混合は、従来より通常使用されているゴム混練用ロール、ニーダー、バンバリーミキサーなどによって行われる。混合時の作業条件は特に限定されないが、通常は20～200℃程度の温度で1～180分混練することによって、シリコーン架橋ゴムをフッ素ゴム中に充分均一に混合することができる。また、かかるシリコーン架橋ゴムや添加配合物を適当に溶媒中に溶解分散し、懸濁溶液とすることも可能である。さらに、混合を最初から媒体中で行ういわゆるウェット混合も可能である。このような場合には、ロール、ボールミル、ホモジナイザーなどの混合機を用いることによって溶液状態の配合物が得られる。また、シリコーン架橋ゴムを水性分散液の状態にし、前水溶液をフッ素ゴム製造後の水性分散液と混合することにより、両者はより効果的に分散せらる。なお、混合時の作業条件や操作は、使用原料および配合物の種類や目的に応じて最適条件を選定して行うのが望ましい。

[0087] 本発明の組成物の硬化に関しては、架橋の手段はとくに制限はなく、たとえば、圧縮成形、押出し成形、トランスファー成形、射出成形など、従来公知の方法が採用できる。

[0088] 本発明の成形品は、以下に示す分野で好適に用いることができる。

[0089] 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関連分野では、O(角)リング、パッキン、シール材、チューブ、ロール、コーティング、ライニング、ガスケット、ダイヤフラム、ホース等があげられ、これらは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、薬液配管、ガス配管に用いることができる。具体的には、ゲートバルブのOリング、シール材として、クォーツウィンドウのOリング、シール材として、チャンバーのOリング、シール材として、ゲートのOリング、シール材として、ベルジャーのOリング、シール材として、カップリングのOリング、シ

ール材として、ポンプのＯリング、シール材、ダイアフラムとして、半導体用ガス制御装置のＯリング、シール材として、レジスト現像液、剥離液用のＯリング、シール材として、ウェハー洗浄液用のホース、チューブとして、ウェハー搬送用のロールとして、レジスト現像液槽、剥離液槽のライニング、コーティングとして、ウェハー洗浄液槽のライニング、コーティングとしてまたはウェットエッチング槽のライニング、コーティングとして用いることができる。さらに、封止材・シーリング剤、光ファイバーの石英の被覆材、絶縁、防振、防水、防湿を目的とした電子部品、回路基盤のポッティング、コーティング、接着シール、磁気記憶装置用ガスケット、エポキシ等の封止材料の変性材、クリーンルーム・クリーン設備用シーラント等として用いられる。

[0090] 自動車分野では、ガスケット、シャフトシール、バルブステムシール、シール材およびホースはエンジンならびに周辺装置に用いることができ、ホースおよびシール材はＡＴ装置に用いることができ、Ｏ（角）リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材およびダイアフラムは燃料系統ならびに周辺装置に用いることができる。具体的には、エンジンヘッドガスケット、メタルガスケット、オイルパンガスケット、クランクシャフトシール、カムシャフトシール、バルブステムシール、マニホールドパッキン、オイルホース、酸素センサー用シール、ＡＴＦホース、インジェクターＯリング、インジェクターパッキン、燃料ポンプＯリング、ダイアフラム、燃料ホース、クランクシャフトシール、ギアボックスシール、パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシール、バルブステムのシール、自動変速機のフロントポンプシール、リアアクスルピニオンシール、ユニバーサルジョイントのガスケット、スピードメーターのピニオンシール、フートブレーキのピストンカップ、トルク伝達のＯーリング、オイルシール、排ガス再燃焼装置のシール、ベアリングシール、ＥＧＲチューブ、ツインキャブチューブ、キャブレターのセンサー用ダイアフラム、防振ゴム（エンジンマウント、排気部等）、再燃焼装置用ホース、酸素センサーブッシュ等として用いることができる。

[0091] 航空機分野、ロケット分野および船舶分野では、ダイアフラム、Ｏ（角）リング、バルブ、チューブ、パッキン、ホース、シール材等があげられ、これらは燃料系統に用いることができる。具体的には、航空機分野では、ジェットエンジンバルブステルシール、燃料供給用ホース、ガスケットおよびＯーリング、ローターティングシャフトシール、油

圧機器のガスケット、防火壁シール等に用いられ、船舶分野では、スクリューのプロペラシャフト船尾シール、ディーゼルエンジンの吸排気用バルブシステムシール、バタフライバルブのバルブシール、バタフライ弁の軸シール等に用いられる。

[0092] プラント等の化学品分野では、ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイヤフラム、O(角)リング、チューブ、シール材、耐薬品用コーティング等があげられ、これらは医薬、農薬、塗料、樹脂等化学品製造工程に用いることができる。具体的には、化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、熱交換器のシール、硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、ガス配管のシール、メッキ液用シール、高温真空乾燥機のパッキン、製紙用ベルトのコロシール、燃料電池のシール、風洞のジョイントシール、耐トリクレン用ロール(繊維染色用)、耐酸ホース(濃硫酸用)、ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、塩素ガス移送ホース、ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品等として用いることができる。

[0093] 医薬品等の薬品分野では、薬栓等として用いることができる。

[0094] 現像機等の写真分野、印刷機械等の印刷分野および塗装設備等の塗装分野では、ロール等があげられ、それぞれフィルム現像機・X線フィルム現像機、印刷ロールおよび塗装ロールに用いることができる。具体的には、フィルム現像機・X線フィルム現像機の現像ロールとして、印刷ロールのグラビアロール、ガイドロールとして、塗装ロールの磁気テープ製造塗工ラインのグラビアロール、磁気テープ製造塗工ラインのガイドロール、各種コーティングロール等として用いることができる。さらに、乾式複写機のシール、印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、乾式複写機のベルト、ロール、印刷機のロール、ベルト等として用いることができる。

[0095] またチューブを分析・理化学機分野に用いることができる。

[0096] 食品プラント機器分野では、ライニング、バルブ、パッキン、ロール、ホース、ダイヤフラム、O(角)リング、チューブ、シール材、ベルト等があげられ、食品製造工程に用いることができる。具体的には、プレート式熱交換器のシール、自動販売機の電磁弁

シール等として用いることができる。

- [0097] 原子力プラント機器分野では、パッキン、Oリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ等があげられる。
- [0098] 鉄板加工設備等の鉄鋼分野では、ロール等があげられ、鉄板加工ロール等に用いることができる。
- [0099] 一般工業分野では、パッキング、Oリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、ライニング、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、PPC複写機のロール、ロールブレード、ベルト等があげられる。具体的には、油圧、潤滑機械のシール、ベアリングシール、ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、六フッ化ウランの濃縮装置のシール、サイクロトロン of シール(真空)バルブ、自動包装機のシール、空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム(公害測定器)、印刷機のロール、ベルト、酸洗い用絞りロール等に用いられる。
- [0100] 電気分野では、具体的には、新幹線の絶縁油キャップ、液封型トランスのベンチングシール、油井ケーブルのジャケット等として用いられる。
- [0101] 燃料電池分野では、具体的には、電極、セパレーター間のシール材や水素・酸素・生成水配管のシール等として用いられる。
- [0102] 電子部品分野では、具体的には、放熱材原料、電磁波シールド材原料、エポキシ等のプリント配線板プリプレグ樹脂の変性材、電球等の飛散防止材、コンピューターのハードディスクドライブのガスケット等に用いられる。
- [0103] 現場施工型の成形に用いることが可能なものとしては特に限定されず、たとえば、自動車エンジン用メタルガスケットのコーティング剤、エンジンのオイルパンのガスケット、複写機・プリンター用のロール、建築用シーリング剤、磁気記録装置用のガスケット、クリーンルーム用フィルターユニットのシーリング剤、プリント基盤のコーティング剤、電気・電子部品の固定剤、電気機器リード線端子の絶縁防湿処理、電気炉等のオーブンのシール、シーズヒーターの末端処理、電子レンジの窓枠シール、CRTウェッジおよびネックの接着、自動車電装部品の接着、厨房、浴室、洗面所等の目地シール等があげられる。

## 実施例

[0104] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0105] 評価法

＜圧縮永久歪み＞

表1に示す硬化性組成物を下記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫してOーリング(P-24)を作製し、JIS-K6262に準じて、1次プレス加硫後の圧縮永久歪みおよび2次オープン加硫後の圧縮永久歪み(CS)を測定する(25%加圧圧縮下に150℃で70時間保持、または200℃で70時間保持したのち25℃の恒温室内に30分間放置した試料を測定)。

[0106] (標準加硫条件)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 160℃で10分

オープン加硫: 180℃で4時間

[0107] <100%モジュラス(M100)>

表1に示す硬化性組成物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

[0108] <引張破断強度(Tb)および引張破断伸び(Eb)>

表1に示す硬化性組成物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

[0109] <加硫特性>

1次プレス加硫時にJSR型キュラストメータII型を用いて160℃における加硫曲線を求め、最低粘度(ML)、加硫度(MH)、誘導時間(T10)および最適加硫時間(T90)を求める。

[0110] <ショアA硬度>

ASTM D2240に準拠して、測定を行う。具体的には、高分子計器(株)製アナログ硬さ計のA型を用いて測定を行う。

[0111] <低温弾性回復試験(TR試験)>

測定装置((株)上島製作所製 TR試験機)を用いて、JIS-K6261に準拠して測定を行い、10%収縮温度(TR10)、30%収縮温度(TR30)、50%収縮温度(TR50)、70%収縮温度(TR70)を求めた。

[0112] <ロール練り性>

シリコーン架橋ゴムとフッ素ゴムとを、8インチオープンロールを用いて混練した際の、ロールへの粘着性、シリコーンパウダーのブルーム、混練物の表面肌を目視により観察し、以下の基準で評価した。

(ブルーム)

○:シリコーン架橋ゴムのブルームがなく、10分以下で容易に混練することができる。

△:シリコーン架橋ゴムのブルームがやや見られ、混練に要する時間は10～30分である。

×:シリコーン架橋ゴムが大幅にブルームし、混練に30分以上の時間を要する。

(非粘着性)

○:ロール表面にゴムの付着は見られない。

×:ロール表面にゴムの付着が見られる。

(表面性)

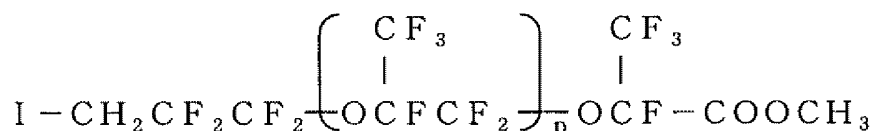
○:混練し終わったゴムシートの表面が滑らかである。

×:混練し終わったゴムシートの表面が滑らかではなく、ざらついている。

[0113] 製造例1(含フッ素化合物の製造)

エチレンジアミン 55gをTHF50gに溶かし、そこに室温下で、

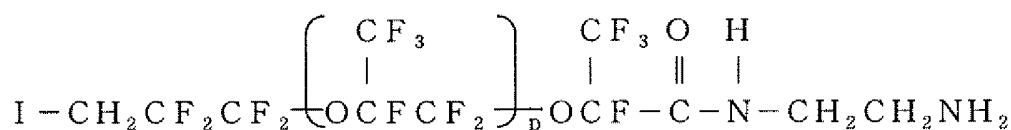
[0114] [化8]



[0115] (式中、p=1である)

100gをゆっくりと滴下し、2時間攪拌を行なった。得られたTHF溶液が中性になるまで水洗し、溶媒を除去することにより

[0116] [化9]



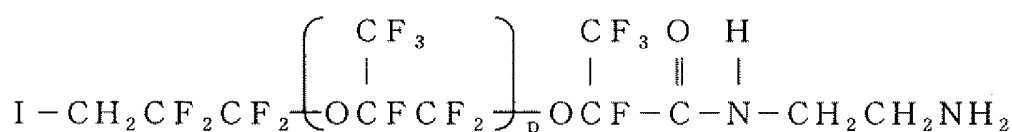
[0117] (式中、Pは0または任意の整数である)

を99.2g得た。

[0118] 製造例2(シリコーン架橋ゴムパウダー1の製造)

エポキシ基を有するシリコーン架橋ゴムパウダー(トレフィルE-601 東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)100gをテトラヒドロフラン(THF)800gに膨潤させた。一方、製造例1で得られた

[0119] [化10]



[0120] (式中、Pは0または任意の整数である)

7.5gをTHF80gに溶かした後、前溶液に滴下し、70℃で攪拌した。18時間後、THFを揮発除去し、70℃で減圧乾燥することにより、シリコーン架橋ゴムパウダー1を110g得た。フッ素元素分析より、このシリコーン架橋ゴムパウダー1には、2.4重量%のフッ素原子を含んでいることがわかった。また、X線光電子分析装置(ESCA-750 (株)島津製作所製)より、粒子の表面から約7nmの領域のフッ素含量は、18.7重量%であり、粒子表面に偏在していることがわかった。

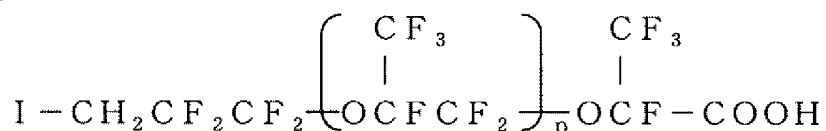
[0121] 製造例3(シリコーン架橋ゴムパウダー3の製造)

エポキシ基を有するシリコーン架橋ゴムパウダー(トレフィルE-601 東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)100gをテトラヒドロフラン(THF)800gに膨潤させた。前溶液に2-アミノエタノール0.8gを滴下し、70℃で攪拌した。2時間後、その溶液を中性になるまで水洗し、THFを揮発除去した後、70℃で減圧乾燥することにより、シリコーン架橋ゴムパウダー2を98g得た。得られたシリコーン架橋ゴムパウダー2 50g

をTHF500gに膨潤させた。

[0122] 一方、

[0123] [化11]



[0124] 7gをTHF30gに溶かした後、前溶液に滴下し、70℃で攪拌した。18時間後、THFを揮発除去し、70℃で減圧乾燥することにより、シリコーン架橋ゴムパウダー3を 51g得た。元素分析より、このシリコーン架橋ゴムパウダー3には2.1重量%のフッ素原子を含んでいることが分かった。また、X線光電子分析装置(ESCA-750 (株)島津製作所製)より、粒子の表面から約7nmの領域のフッ素含量は、18.1重量%であり、粒子表面に偏在していることがわかった。

[0125] 実施例1

シリコーン架橋ゴムパウダー1 29.2重量部とフッ素ゴム(G902 ダイキン工業(株)製)70.8重量部とを、8インチオープンロールを用いて混練したところ、容易にロールブレンダーすることができ、またロール混練する際にシリコーン架橋ゴムパウダーがブルームすることもなかった。このようにして得られたフッ素ゴム/シリコーン架橋ゴム複合体100重量部に、MTカーボンブラック(Cancarb Ltd製)20重量部、トリアリルイソシアネート(TAIC 日本化成(株)製)4重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(tertブチルパーオキシ)ヘキサン(パーヘキサ25B 日本油脂(株)製)1.5重量部を添加し、8インチオープンロールを用いて混練した後、この混練物を160℃で10分間プレス加硫し、加硫ゴムシートを成形した。この加硫ゴムシートを180℃のオーブンの中で4時間二次加硫を行い、種々の物性の測定を行った。その結果を表1に示す。

[0126] 実施例2

実施例1と同様の手法を用いて、シリコーン架橋ゴムパウダー3 29.2重量部とフッ素ゴム(G902 ダイキン工業(株)製)70.8重量部とを混練した。実施例1と同様に、容易にロールブレンダーすることができ、またロール混練する際にシリコーン架橋ゴムパウダーがブルームすることもなかった。さらに、実施例1と同様の手法を用いて、加

硫ゴムシートを成形し、種々の物性測定を行った。その結果を表1に示す。

[0127] 実施例3

実施例1と同様の手法を用いて、シリコーン架橋ゴムパウダー1 29.2重量部とフッ素ゴム(LT303 ダイキン工業(株)製)70.8重量部とを混練した。実施例1と同様に、容易にロールブレンドすることができ、またロール混練する際にシリコーン架橋ゴムパウダーがブルームすることもなかった。さらに、実施例1と同様の手法を用いて、加硫ゴムシートを成形し、種々の物性測定を行った。その結果を表1に示す。

[0128] 比較例1

フッ素ゴム(G902 ダイキン工業(株)製)100重量部に、MTカーボンブラック(Can carb Ltd製)20重量部、トリアリルイソシアネート(TAIC 日本化成(株)製)4重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(パーヘキサ25B 日本油脂(株)製)1.5重量部を添加し、8インチオープンロールを用いて混練した後、この混練物を160℃で10分間プレス加硫し、加硫ゴムシートを成形した。この加硫ゴムシートを180℃のオープン中で4時間二次加硫を行い、種々の物性の測定を行った。その結果を表1に示す。

[0129] 比較例2

比較例1と同様の手法を用いて、フッ素ゴム(LT303 ダイキン工業(株)製)加硫ゴムシートを成形し、種々の物性測定を行った。その結果を表1に示す。

[0130] 比較例3

シリコーンゴム(KE-551-U 信越シリコーン製)100重量部に、C-3(信越シリコーン製 ジクミルパーオキサイド20重量%)3重量部を添加し、8インチオープンロールを用いて混練した後、この混練物を160℃で10分間プレス加硫し、加硫ゴムシートを成形した。この加硫ゴムシートを180℃のオープン中で4時間二次加硫を行い、種々の物性の測定を行った。その結果を表1に示す。

[0131] 比較例4

含フッ素置換基を有さないシリコーン架橋ゴムパウダー(トレフィルE-604 東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製)29.2重量部とフッ素ゴム(G902 ダイキン工業(株)製)70.8重量部とを8インチオープンロールを用いて混練したところ、ロールブレ

ンドは非常に困難であり、またロール混練する際にシリコーン架橋ゴムパウダーのブルームが多く見られた。このようにして得られたフッ素ゴム／シリコーン架橋ゴム複合体100重量部に、MTカーボンブラック(Cancarb Ltd製)20重量部、トリアリルイソシアネート(TAIC 日本化成(株)製)4重量部、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(パーヘキサ25B 日本油脂(株)製)1.5重量部を添加し、8インチオープンロールを用いて混練した後、この混練物を160℃で10分間プレス加硫し、加硫ゴムシートを成形した。この加硫ゴムシートを180℃のオープン中で4時間二次加硫を行い、各物性の測定を行った。その結果を表1に示す。

[0132] 比較例5

含フッ素置換基を有さないシリコーン架橋ゴムパウダー(Narpow VP-601 SINOPEC 製)29.2重量部とフッ素ゴム(LT303 ダイキン工業(株)製)70.8重量部とを8インチオープンロールを用いて混練したところ、容易にロールブレンドすることができ、またロール混練する際にシリコーン架橋ゴムパウダーがブルームすることもなかったが、混練物の表面肌はザラザラしていた。このようにして得られたフッ素ゴム／シリコーン架橋ゴム複合体100重量部に、MTカーボンブラック(Cancarb Ltd製)20重量部、トリアリルイソシアネート(TAIC 日本化成(株)製)4重量部、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン(TAIC 日本油脂(株)製)1.5重量部を添加し、8インチオープンロールを用いて混練した後、この混練物を160℃で10分間プレス加硫し、加硫ゴムシートを成形した。この加硫ゴムシートを180℃のオープン中で4時間二次加硫を行い、各物性の測定を行った。その結果を表1に示す。

[0133] [表1]

表 1

|              |                  | 実施例  |      |      | 比較例  |      |      |      |      |
|--------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|              |                  | 1    | 2    | 3    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| 配合量<br>(重量部) | フッ素ゴム G902       | 70.8 | 70.8 |      | 100  |      |      | 70.8 |      |
|              | フッ素ゴム LT303      |      |      | 70.8 |      | 100  |      |      | 70.8 |
|              | シリコーン架橋ゴムパウダー1   | 29.2 |      | 29.2 |      |      |      |      |      |
|              | シリコーン架橋ゴムパウダー3   |      | 29.2 |      |      |      |      |      |      |
|              | トレフィルE-604       |      |      |      |      |      |      | 29.2 |      |
|              | Narpow(VP-601)   |      |      |      |      |      |      |      | 29.2 |
|              | KE-551-U         |      |      |      |      |      | 100  |      |      |
|              | カーボンブラック(MT-C)   | 20   | 20   | 20   | 20   | 20   |      | 20   | 20   |
|              | TAIC             | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |      | 4    | 4    |
|              | パーヘキサ25B         | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |      | 1.5  | 1.5  |
|              | C-3              |      |      |      |      |      | 3    |      |      |
| 評価結果         | キュラストII型(160℃)   |      |      |      |      |      |      |      |      |
|              | 最低トルク ML(N)      | 1.9  | 2.3  | 2.4  | 0.5  | 1.0  | 1.0  | 2.0  | 2.0  |
|              | 加硫度 MH (N)       | 40.5 | 46.1 | 36.3 | 37.7 | 32.3 | 17.8 | 38.7 | 31.4 |
|              | 誘導時間 T10 (分)     | 0.7  | 0.7  | 0.6  | 1    | 0.4  | 0.7  | 0.8  | 0.5  |
|              | 最適加硫時間 T90(分)    | 4.3  | 4.4  | 3.4  | 2.5  | 3.0  | 2.3  | 3.1  | 2.9  |
|              | 100%モジュラス(MPa)   | 9.3  | 9.9  | 5.3  | 3.0  | 1.8  | 1.2  | 5.1  | 4.1  |
|              | 引張破断強度 (MPa)     | 13.2 | 12.0 | 11.4 | 20.7 | 19.6 | 11.5 | 6    | 5.1  |
|              | 引張破断伸び (%)       | 140  | 130  | 175  | 310  | 355  | 515  | 265  | 260  |
|              | 硬度(shore A) ピーク値 | 82   | 84   | 78   | 71   | 64   | 52   | 78   | 85   |
|              | 圧縮永久歪            |      |      |      |      |      |      |      |      |
|              | (150℃×70hr)      | 19.5 | 19.1 | —    | 12.1 | —    | 13.5 | 16.5 | —    |
|              | (200℃×70hr)      | 56.8 | 54.2 | —    | 20.8 | 25.0 | 54.9 | —    | —    |
|              | 耐寒性              |      |      |      |      |      |      |      |      |
|              | TR10 (℃)         | -13  | -12  | —    | -7   | -30  | —    | —    | —    |
|              | TR30 (℃)         | -9   | -9   | —    | -5   | -28  | —    | —    | —    |
|              | TR50 (℃)         | -7   | -7   | —    | -4   | -25  | —    | —    | —    |
|              | TR70 (℃)         | -6   | -6   | —    | -2   | -24  | —    | —    | —    |
|              | ロール練り性           |      |      |      |      |      |      |      |      |
|              | ブルーム             | ○    | ○    | ○    | —    | —    | —    | ×    | ○    |
|              | 非粘着性             | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ○    | ○    |
|              | 表面性              | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ×    |

[0134] 第1図および第2図は、それぞれ実施例1および比較例4の二次加硫後のゴムシートを液体窒素中で十分に凍結し液体窒素中で破断することにより得た断面を走査電子顕微鏡で観察したものである。第2図には直径数マイクロメートルの球状物質すなわちシリコーン架橋ゴムが多く見られるが、これはシリコーン架橋ゴムとフッ素ゴムとが共架橋していないため、凍結状態で破断した際にシリコーン架橋ゴム/フッ素ゴムの界面が出現したためと考えられる。それに対して、第1図ではこのような球状物質はほ

とんど見ることはできない。これはシリコーン架橋ゴムとフッ素ゴムとが共架橋しているため、凍結状態で破断した際にシリコーン架橋ゴム／フッ素ゴムの界面が出現しにくいためと考えられる。

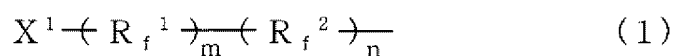
#### 産業上の利用可能性

- [0135] 本発明は、含フッ素置換基を有するシリコーン架橋ゴムおよびフッ素ゴムからなる硬化性組成物とすることで、シリコーン架橋ゴムとフッ素ゴムの相溶性に優れる硬化性組成物を得ることができる。また、該硬化性組成物を架橋することで、耐油性、耐熱性、耐寒性、低硬度、耐アミン性、耐薬品性、耐溶剤性に優れる成形品を得ることができる。

## 請求の範囲

- [1] 含フッ素置換基を有するシリコーン架橋ゴムおよびフッ素ゴムからなる硬化性組成物。
- [2] 含フッ素置換基を有するシリコーン架橋ゴムがパーオキサイド架橋、ポリオール架橋またはポリアミン架橋可能である請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。
- [3] 含フッ素置換基が、一般式(1)：

[化1]

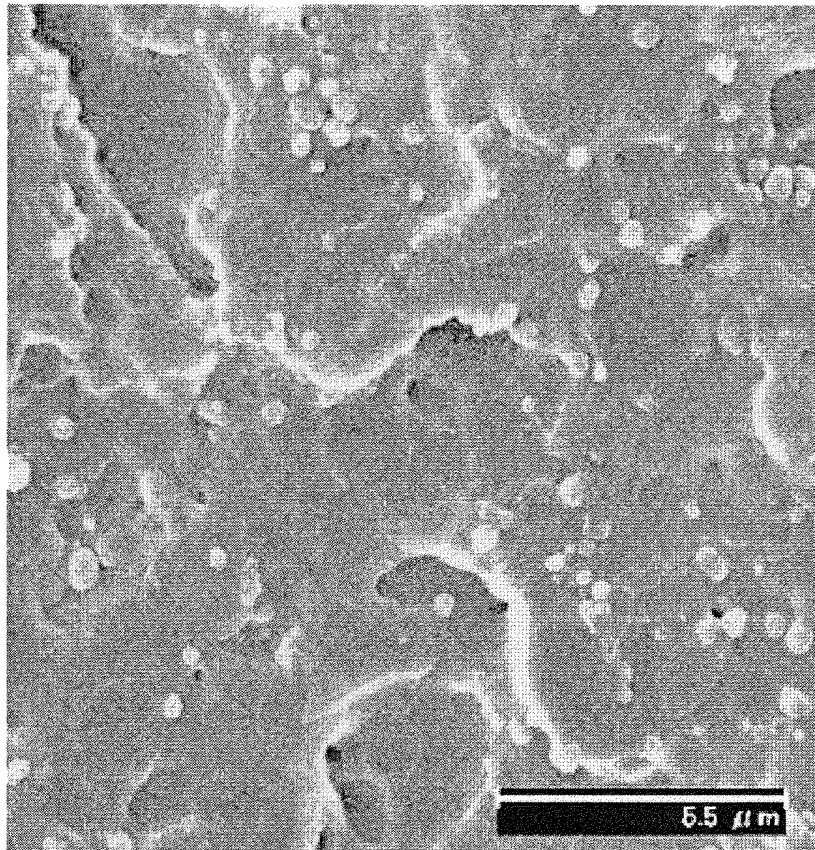


(式中、 $X^1$ はヨウ素原子、臭素原子、水素原子またはフッ素原子であり、 $R_f^1$ 、 $R_f^2$ はそれぞれ炭素数1～2000の含フッ素アルキレン基であり(ただし、 $R_f^1$ と $R_f^2$ は異なるものである)、 $m$ は0または1の整数であり、 $n$ は0または1である。ただし、 $m+n \geq 1$ である。)

で示される含フッ素置換基である請求の範囲第1項または第2項記載の硬化性組成物。

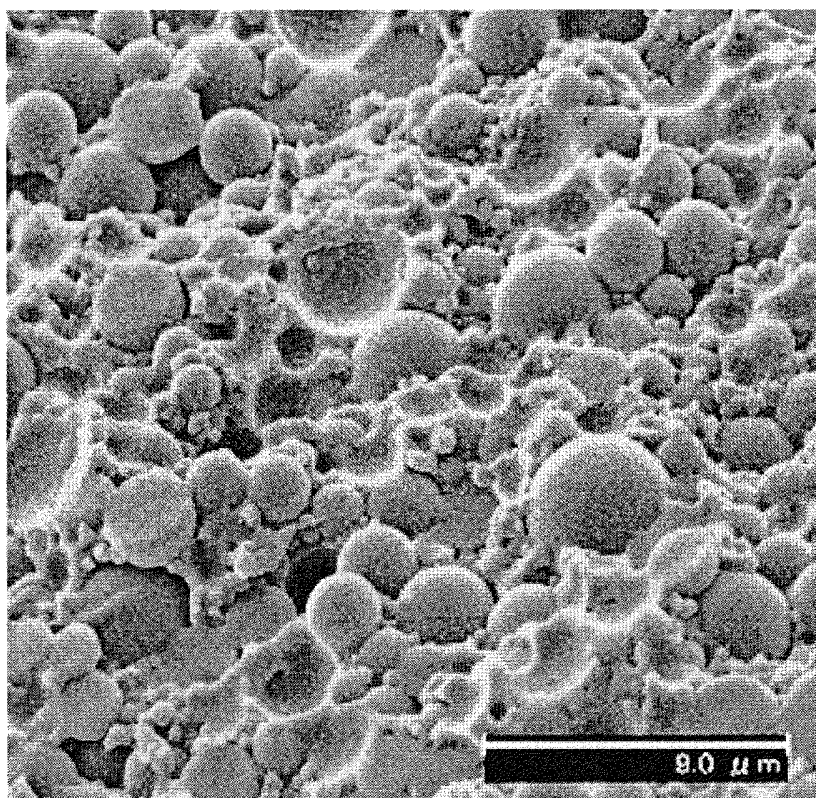
- [4] 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の硬化性組成物を架橋して得られる成形品。

[図1]



5.5 μm

[図2]



9.0 μm

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016827

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C08L27/12** (2006.01), **C08L83/08** (2006.01)

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)

**C08L27/12** (2006.01), **C08L83/08** (2006.01)

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 | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

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         | JP 4-270749 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>28 September, 1992 (28.09.92),<br>Claims; Par. Nos. [0011], [0016], [0019]<br>(Family: none) | 4                     |
| A         | JP 4-180931 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>29 June, 1992 (29.06.92),<br>Claims<br>(Family: none)                                        | 1-4                   |
| A         | JP 5-339546 A (NOK Kabushiki Kaisha),<br>21 December, 1993 (21.12.93),<br>Claims<br>(Family: none)                                     | 1-4                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
01 November, 2005 (01.11.05)

Date of mailing of the international search report  
15 November, 2005 (15.11.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 7-149987 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.),<br>13 June, 1995 (13.06.95),<br>Claims<br>& EP 656391 A2 & EP 656391 A3 | 1-4                   |
| A         | JP 2-255750 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>16 October, 1990 (16.10.90),<br>Claims<br>(Family: none)                     | 1-4                   |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl.<sup>7</sup> C08L27/12 (2006.01), C08L83/08 (2006.01)

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.<sup>7</sup> C08L27/12 (2006.01), C08L83/08 (2006.01)

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 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X               | JP 4-270749 A (旭硝子株式会社) 1992.09.28, 【特許請求の範囲】, 【0011】, 【0016】, 【0019】 (ファミリーなし) | 4                |
| A               | JP 4-180931 A (旭硝子株式会社) 1992.06.29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                           | 1-4              |
| A               | JP 5-339546 A (エヌオーケー株式会社) 1993.12.21, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)                      | 1-4              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

01.11.2005

国際調査報告の発送日

15.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 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)

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

3555

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                              |                  |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | JP 7-149987 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社)<br>1995. 06. 13, 【特許請求の範囲】 & EP 656391 A2 & EP 656391 A3 | 1-4              |
| A                     | JP 2-255750 A (信越化学工業株式会社) 1990. 10. 16, 特許請求の範囲<br>(ファミリーなし)                                | 1-4              |