

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3646775号
(P3646775)

(45) 発行日 平成17年5月11日(2005.5.11)

(24) 登録日 平成17年2月18日(2005.2.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 71/00
C O 8 K 5/541
C O 8 K 9/06

C O 8 L 71/00
C O 8 K 9/06
C O 8 K 5/54

請求項の数 4 (全 19 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-53543 (22) 出願日 平成11年3月2日(1999.3.2) (65) 公開番号 特開2000-248166 (P2000-248166A) (43) 公開日 平成12年9月12日(2000.9.12) 審査請求日 平成14年4月23日(2002.4.23)</p>	<p>(73) 特許権者 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 (74) 代理人 100079304 弁理士 小島 隆司 (74) 代理人 100103595 弁理士 西川 裕子 (72) 発明者 松田 高至 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子 材料技術研究所内 (72) 発明者 佐藤 伸一 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子 材料技術研究所内 最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロアルキルエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物

100重量部

(B) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物

0.1~50重量部

(C) ヒドロシリル化反応触媒

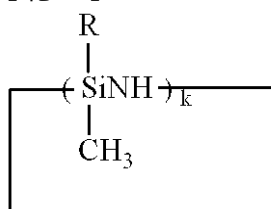
触媒量

(D) 比表面積が50m²/g以上、窒素原子含有量が500~5000ppmである、
下記一般式(2)で示される環状シラザン化合物で表面が疎水化処理された微粒子状シリカ

5~60重量部

を含有してなることを特徴とする硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【化1】



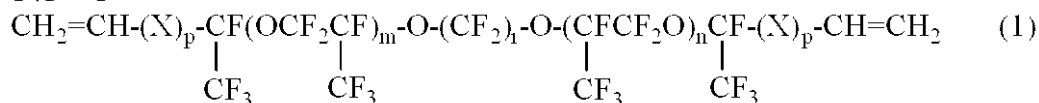
(2)

(式中、Rはそれぞれ独立に炭素原子数1～6の非置換または水素原子の一部がハロゲン原子で置換された1価炭化水素基、kは3～10の整数である。)

【請求項2】

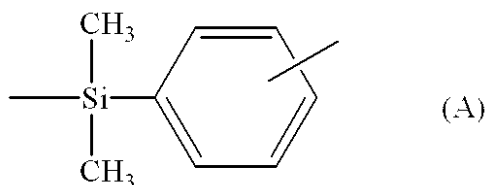
(A)成分が、下記一般式(1)で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物である請求項1記載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【化2】



(式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}-\text{CO}-$ (但し、Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式(A)で示される基であり、Rは水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。)である。pは独立に0又は1、rは2～6の整数、m、nはそれぞれ0～200の整数である。)

【化3】

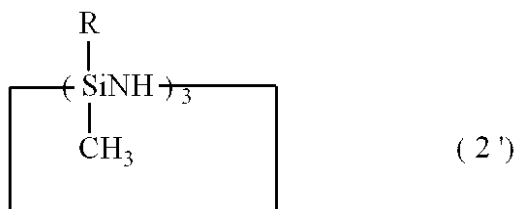


20

【請求項3】

前記一般式(2)で示される環状シラザン化合物が、下記一般式(2')で示されるものである請求項1又は2記載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【化4】



30

(式中、Rはそれぞれ独立に炭素原子数1～6の非置換または水素原子の一部がハロゲン原子で置換された1価炭化水素基である。)

【請求項4】

(D)成分の表面が疎水化処理された微粒子状シリカ4gを純水50mlとメタノール50mlとの混合溶液中に分散させたときのpHが8.5～10.5である請求項1、2又は3に記載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撥水性、撥油性、耐溶剤性、耐薬品性、耐候性、離型性等に優れ、かつ圧縮永久歪み特性が改良された硬化物を与え、O-リング等として好適に利用される硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物に関する。

40

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

現在、上市されている表面に疎水化処理が施された微粒子シリカは、大部分のものが窒素原子含有量100ppm以下で、このシリカ4gを純水50mlとメタノール50mlとの混合溶液に分散させたときのpHが4～7となるものである。

【0003】

一方、近年、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロアルキルエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、一分子中にケイ素

50

原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物及びヒドロシリル化反応触媒からなる組成物に、表面に疎水化処理が施され、かつ表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の微粒子状シリカを配合することにより、得られた硬化物の機械的強度が飛躍的に向上することがわかっている。これにより、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性等の性質がバランスよく優れたフルオロポリエーテル系ゴム組成物を得ることができる。

【0004】

しかしながら、このようなフルオロポリエーテル系ゴム組成物は、ほとんどの用途では性能的に十分であるものの、O-リングなどの成形用途では、より圧縮永久歪みが小さいものが要求されており、このため圧縮永久歪み特性の改善が課題となっている。

10

【0005】

本発明は、上記要望に応えるためになされたもので、撥水性、撥油性、耐溶剤性、耐薬品性、耐候性、離型性等に優れている上、圧縮永久歪み特性に優れた硬化物を与える硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロアルキルエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物及びヒドロシリル化反応触媒を含有する硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物に、比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、窒素原子含有量が $500 \sim 5000 \text{ ppm}$ である表面が疎水化処理された微粒子状シリカ、好ましくはこの微粒子状シリカ 4 g を純水 50 ml とメタノール 50 ml との混合溶液中に分散させたときのpHが $8.5 \sim 10.5$ であるものを特定量配合することにより、前記した従来の表面が疎水化処理された微粒子状シリカを配合した場合と同等の耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性等の性質が発揮される上、圧縮永久歪み特性が格段に向上した硬化物を与え、O-リングなど幅広い成形用途に利用可能な硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

20

【0007】

従って、本発明は、

30

(A) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロアルキルエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物 100重量部

(B) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物 0.1~50重量部

(C) ヒドロシリル化反応触媒 触媒量

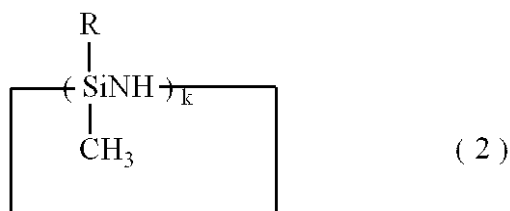
(D) 比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、窒素原子含有量が $500 \sim 5000 \text{ ppm}$ である、下記一般式(2)で示される環状シラザン化合物で表面が疎水化処理された微粒子状シリカ

5~60重量部

を含有してなることを特徴とする硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物を提供する。

40

【化26】



(式中、Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~6の非置換または水素原子の一部がハロゲン原子で置換された1価炭化水素基、kは3~10の整数である。)

【0008】

50

以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明に用いる(A)成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物は、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2個のパーフルオロアルキルエーテル構造を有するものである。

【0009】

ここで、パーフルオロアルキルエーテル構造としては、例えば下記一般式(3)で示されるものなどが挙げられる。

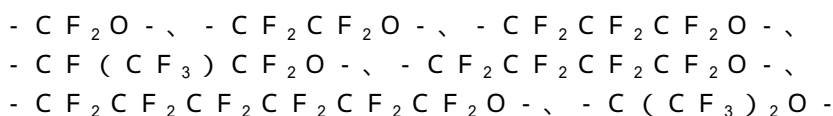


(式中、Rfは炭素原子数1~6、好ましくは炭素原子数1~3の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキレン基であり、qは1~500、好ましくは2~400、より好ましくは10~200の整数である。)

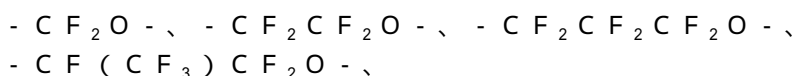
10

【0010】

前記式(3)で示される繰り返し単位(Rf-O)としては、例えば下記の単位等が挙げられる。なお、前記パーフルオロアルキルエーテル構造は、これらの繰り返し単位の1種単独で構成されていてもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。



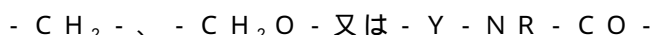
これらの中では特に下記単位が好適である。



20

【0011】

また、(A)成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物中のアルケニル基としては、炭素数2~8、特に2~6で、かつ末端に $CH_2=CH-$ 構造を有するものが好ましく、例えばビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等が挙げられ、中でもビニル基、アリル基が好ましい。このアルケニル基は、分子中に存在していてもよいが、分子鎖の両末端に結合していることが好ましく、この場合、直鎖状フルオロポリエーテル化合物の主鎖の両端部に直接結合していてもよいし、下記に示すような2個の連結基を介して主鎖と結合していてもよい。

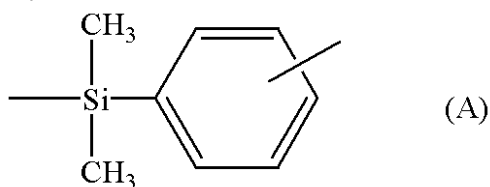


(但し、Yは $-CH_2-$ 又は下記構造式(A)で示される基であり、Rは水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。)

30

【0012】

【化5】



(o、m又はp位)

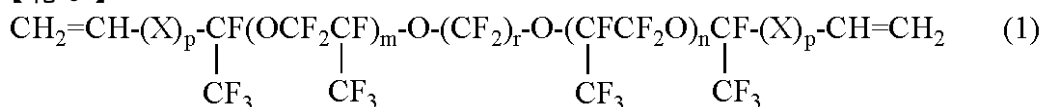
40

【0013】

このような(A)成分の直鎖状フルオロポリエーテル化合物としては、特に下記一般式(1)で示されるものが好適である。

【0014】

【化6】



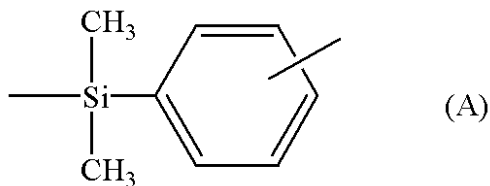
(式中、Xは独立に $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-Y-NR-CO-$ (但し、Yは $-CH_2-$ 又は下記構造式(A)で示される基であり、Rは水素原子、メチル基、フェニル基又

50

はアリル基である。)である。pは独立に0又は1、rは2～6の整数であり、m、nはそれぞれ0～200、好ましくは5～100の整数である。]

【0015】

【化7】



10

(o、m又はp位)

【0016】

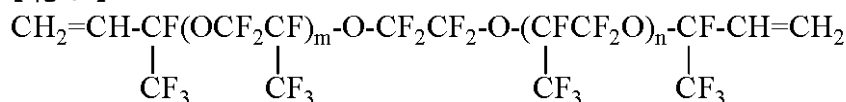
上記式(1)の直鎖状フルオロポリエーテル化合物は、重量平均分子量が400～100,000、特に1,000～50,000であることが望ましい。

【0017】

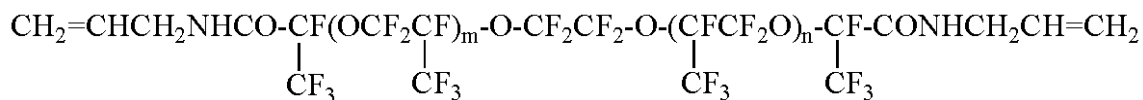
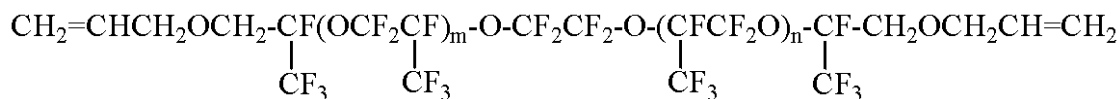
式(1)で表わされるフルオロポリエーテル化合物の具体例としては、下記化合物等を例示することができる。なお、式中m、nは前記と同様である。

【0018】

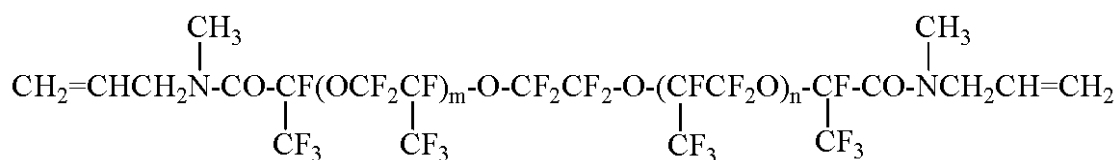
【化8】



20

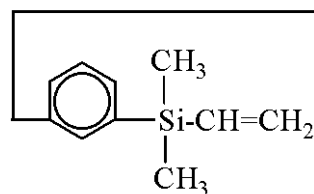
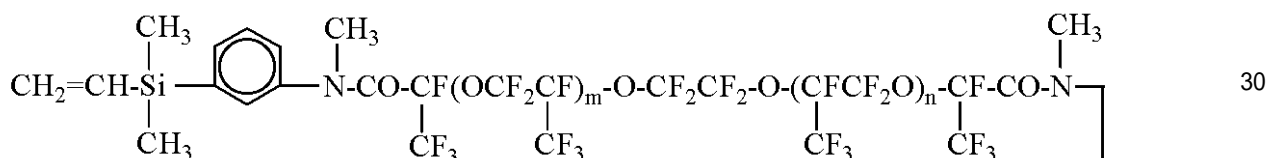
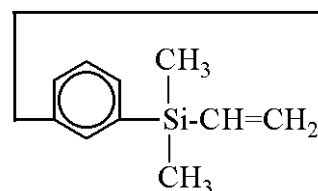
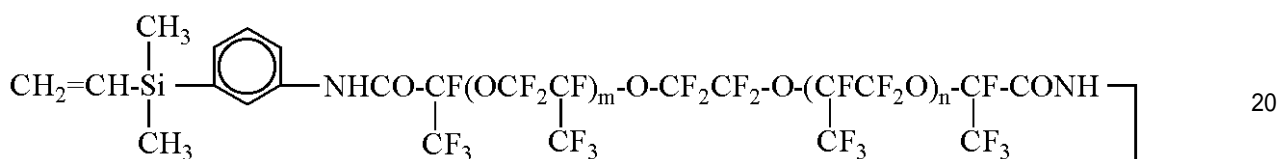
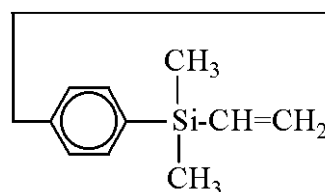
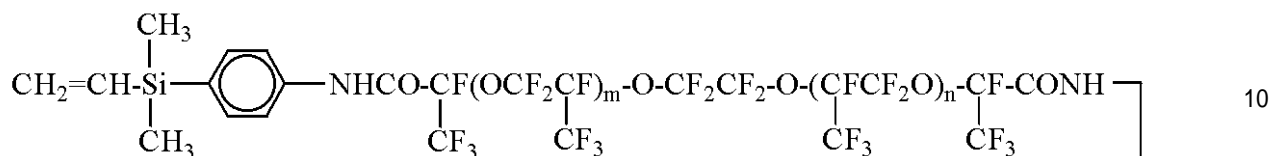
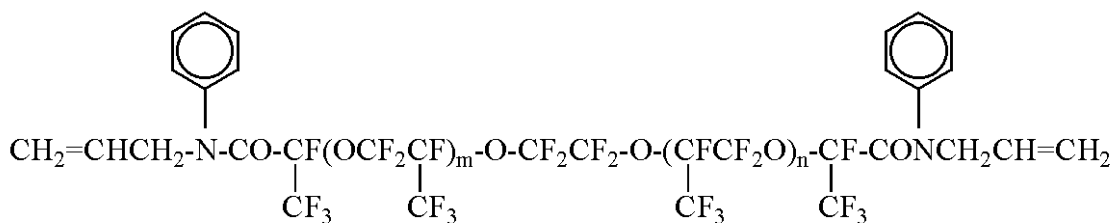


30



【0019】

【化9】



【 0 0 2 0 】

更に本発明では、直鎖状フルオロポリエーテル化合物を目的に応じた所望の重量平均分子量に調整するため、予め上記した直鎖状フルオロポリエーテル化合物を分子内に Si H 基を 2 個含有する有機ケイ素化合物と通常の方法及び条件でヒドロシリル化反応させ、鎖長延長した生成物を (A) 成分として使用することも可能である。

【 0 0 2 1 】

この場合、Si H 基を分子内に 2 個含有する有機ケイ素化合物としては、下記式 (4)、(5) で示される直鎖状又は環状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンが好適である。

【 0 0 2 2 】

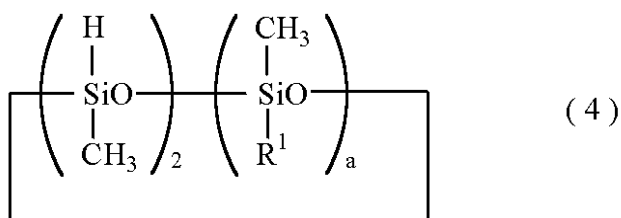
【 化 1 0 】

10

20

30

40

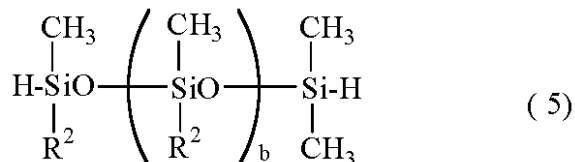


(式中、 R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基又は3,3,3-トリフロロプロピル基であり、 a は1又は2である。)

【0023】

10

【化11】



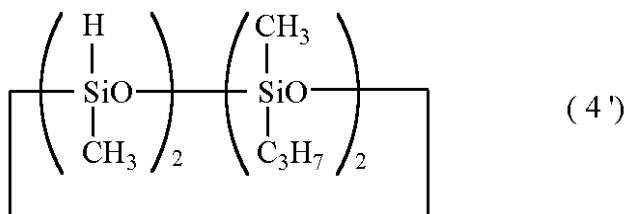
(式中、 R^2 はメチル基又は3,3,3-トリフロロプロピル基であり、 b は0~6の整数である。)

これらの中では、特に下記式(4')で示されるものが好ましい。

【0024】

20

【化12】

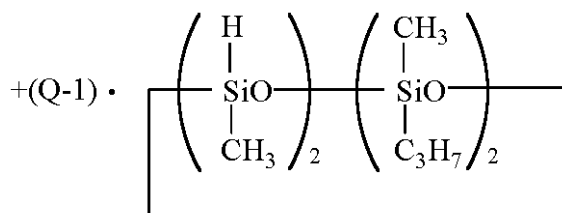
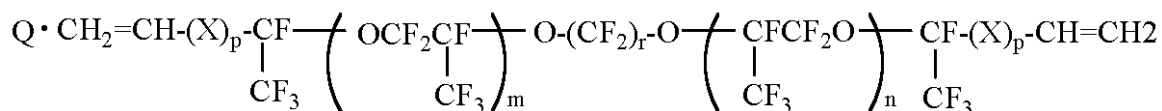


【0025】

これらのSiH基を分子内に2個含有する有機ケイ素化合物と上記式(1)のフルオロポリエーテル化合物とを所望の鎖長延長度に応じて反応させると、具体的に下記反応式で示される反応により反応生成物が生成し、これを(A)成分として使用することができる。なお、 p 、 m 、 r 、 n はそれぞれ前記と同じであり、 Q は反応モル数である。)

30

【化13】



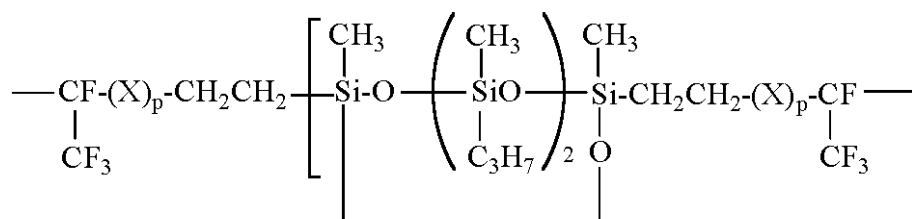
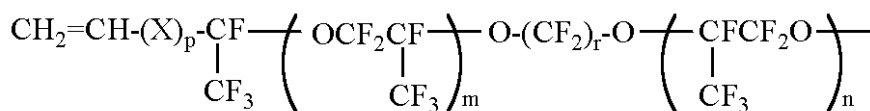
40



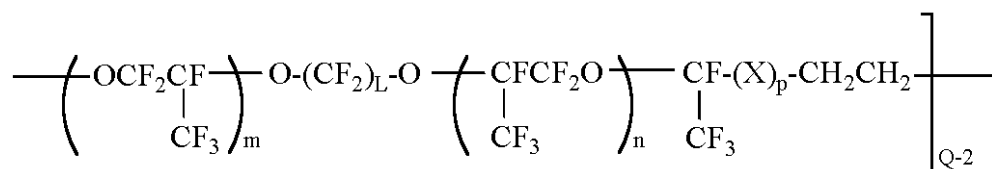
【0026】

50

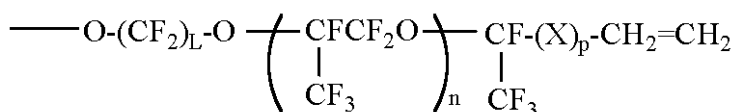
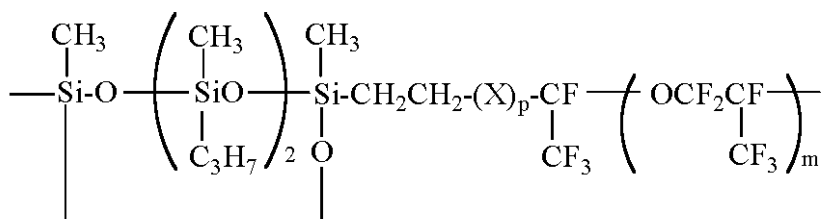
【化14】



10



20



30

【0027】

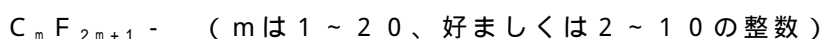
次に、(B)成分の一分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する有機ケイ素化合物は、上記(A)成分の架橋剤、鎖長延長剤として作用するものである。この(B)成分の有機ケイ素化合物は、1分子中にヒドロシリル基(SiH基)を2個以上有するものであれば特に制限されるものではないが、(A)成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性を考慮すると、1分子中に1個以上の1価のパーフルオロアルキル基、1価のパーフルオロオキシアルキル基、2価のパーフルオロアルキレン基又は2価のパーフルオロオキシアルキレン基を有し、かつ2個以上、好ましくは3個以上のヒドロシリル基、即ちSiH基を有するものがより好ましい。

40

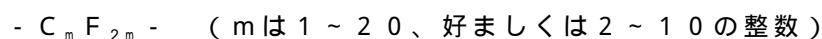
【0028】

上記パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキレン基、パーフルオロオキシアルキレン基としては、下記一般式で示される基を例示することができる。

一価のパーフルオロアルキル基：



2価のパーフルオロアルキレン基：

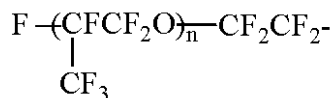
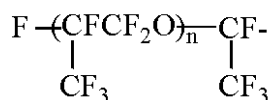


【0029】

50

【化15】

1価のパーフルオロオキシアルキル基：

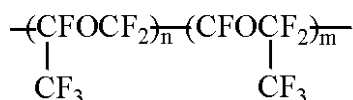


(nは1～5の整数)

【0030】

【化16】

2価のパーフルオロオキシアルキレン基：



(m+nは2～100の整数)

- (CF₂O)_m - (CF₂CF₂O)_n - CF₂ -

(m、nはそれぞれ1～50の整数)

【0031】

また、これらパーフルオロ(オキシ)アルキル基、パーフルオロ(オキシ)アルキレン基は、ケイ素原子に直接結合していてもよいが、ケイ素原子と2価の連結基を介して結合していてもよい。ここで、2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基やこれらの組み合わせでも、あるいはこれらにエーテル結合酸素原子やアミド結合、カルボニル結合等を介在するものであってもよく、例えば炭素原子数2～12のものが好ましく、下記の基等が挙げられる。

- CH₂CH₂ -、 - CH₂CH₂CH₂ -、 - CH₂CH₂CH₂OCH₂ -、
 - CH₂CH₂CH₂-NH-CO-、 - CH₂CH₂CH₂-N(Ph)-CO-、
 - CH₂CH₂CH₂-N(CH₃)-CO-、 - CH₂CH₂CH₂-O-CO-

(Phはフェニル基である。)

【0032】

また、この(B)成分の有機ケイ素化合物における1価又は2価の含フッ素置換基、即ちパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基あるいはパーフルオロアルキレン基を含有する一価の有機基以外のケイ素原子に結合した1価の置換基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；あるいはこれらの基の水素原子の一部が塩素原子、シアノ基等で置換された例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、シアノエチル基等の炭素原子数1～20の非置換または置換炭化水素基が挙げられる。

【0033】

(B)成分の有機ケイ素化合物は、環状でも鎖状でもよく、更に三次元網状でもよい。

【0034】

更に、この有機ケイ素化合物における分子中のケイ素原子数は特に制限されないが、通常2～60、特に3～30程度が望ましい。

【0035】

このような有機ケイ素化合物としては、例えば下記の化合物が挙げられ、これらの化合物は単独で使用しても、2種以上を併用しても良い。なお、下記式でMeはメチル基、Phはフェニル基を示す。

10

20

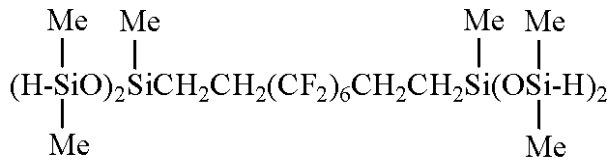
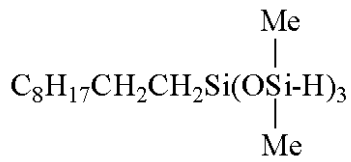
30

40

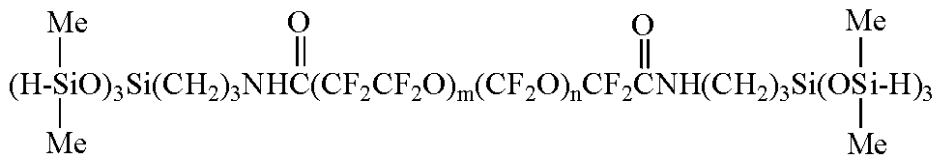
50

【 0 0 3 6 】

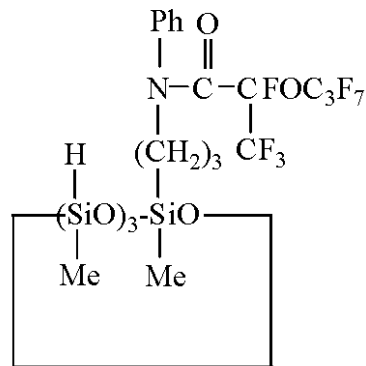
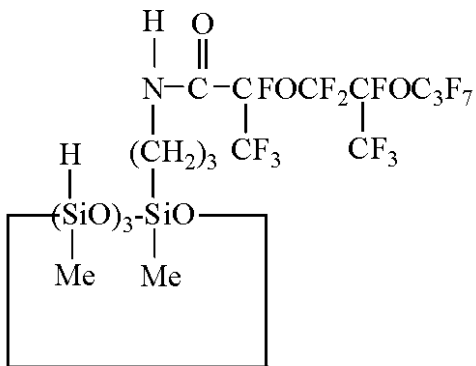
【 化 1 7 】



10

 $\bar{m}=10, \bar{n}=6$

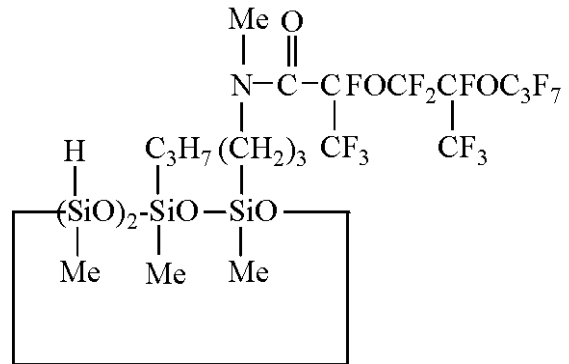
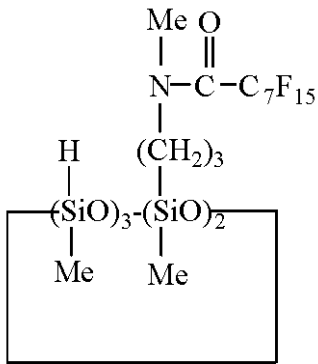
20



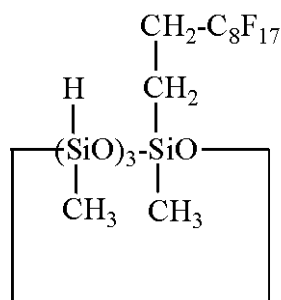
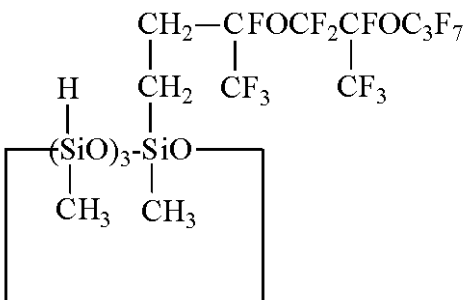
30

【 0 0 3 7 】

【 化 1 8 】



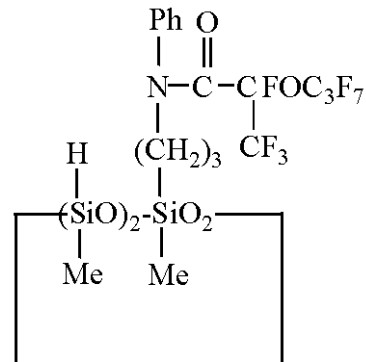
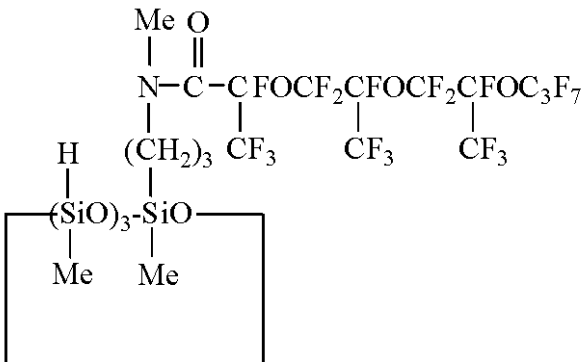
10



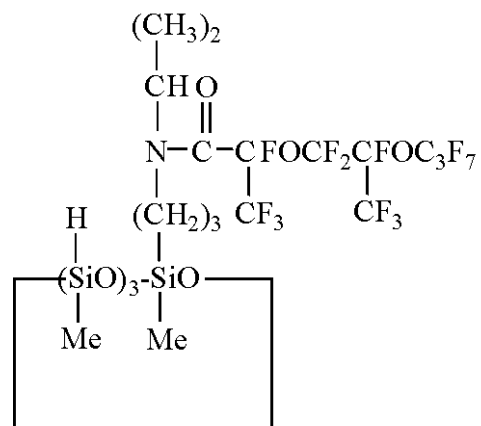
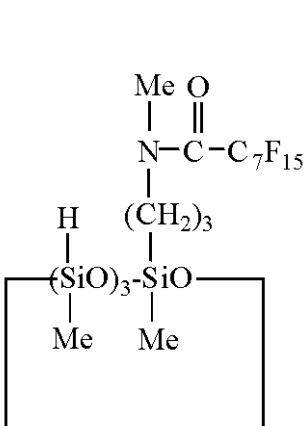
20

【 0 0 3 8 】

【 化 1 9 】



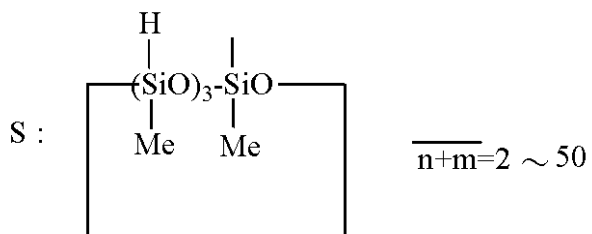
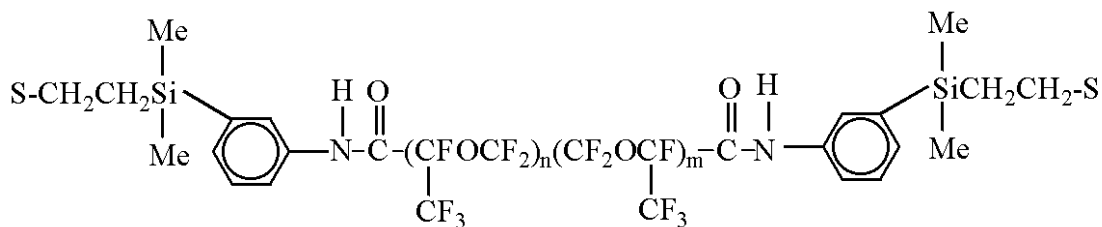
30



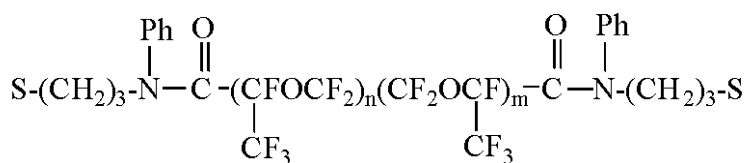
40

【 0 0 3 9 】

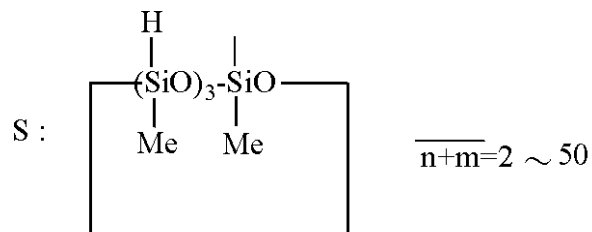
【 化 2 0 】



10



20



30

【 0 0 4 0 】

【 化 2 1 】

【 0 0 4 6 】

これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、硬化性組成物全量に対して 0.1 ~ 1,000 ppm (白金族金属換算)、より好ましくは 0.1 ~ 500 ppm (同上) 程度の範囲とするのがよい。

【 0 0 4 7 】

本発明において、(D)成分の微粒子状シリカは、表面に疎水化処理が施された比表面積が 50 m²/g 以上、好ましくは 80 m²/g 以上で特定の窒素原子含有量を有するものである。

【 0 0 4 8 】

一般に微粒子状シリカ充填剤は、四塩化ケイ素、トリクロロシランなどのケイ素化合物の火炎加水分解法などで製造されるもので、本発明でもこの方法で製造された微粒子状シリカを使用することができる。なお、この方法で製造された状態の微粒子状シリカは、表面に多数のシラノール基が存在し、親水性となっているので、疎水化処理を施す必要がある。

【 0 0 4 9 】

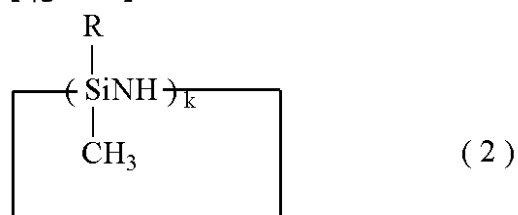
微粒子状シリカ充填剤を疎水化する方法としては、シラノール基に脂肪族アルコールを付加させる方法(米国特許第 2,657,149号)、オルガノクロロシラン蒸気を接触させて、シラノール基をオルガノシロキシ基に変換する方法、オルガノシロキサン類と反応させる方法(特昭 38-22129号公報)、シラザン化合物を反応させてシラノール基をオルガノシロキシ基に変換する方法(米国特許第 789,352号)などが知られている。

【 0 0 5 0 】

本発明で使用される微粒子シリカの疎水化処理方法は、何れの方法によって処理されてもかまわないが、本発明では、シラザン化合物によって処理された微粒子シリカが好ましく、特に下記一般式(2)で表される環状シラザン化合物によって処理された微粒子状シリカが好ましい。

【 0 0 5 1 】

【化 2 2】



【 0 0 5 2 】

上記式(2)において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基；あるいはこれらの基の水素原子の一部がハロゲン原子で置換された例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基などの炭素原子数 1 ~ 6 の非置換または水素原子の一部がハロゲン原子で置換された 1 価炭化水素基であり、k は 3 ~ 10 の整数である。

【 0 0 5 3 】

更に、本発明では、上記式(2)の環状シラザン化合物の中でもとりわけ下記一般式(2')で示される化合物が最も好適である。

【 0 0 5 4 】

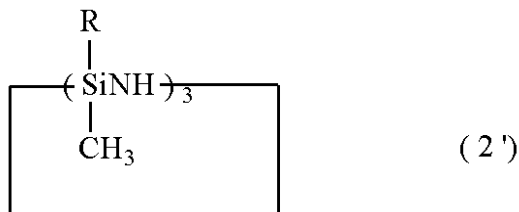
【化 2 3】

10

20

30

40



(R は上記と同様である。)

【 0 0 5 5 】

本発明では、(D) 成分の微粒子状シリカ中の窒素原子含有量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 p p m、好ましくは 5 0 0 ~ 2 5 0 0 p p m である必要がある。窒素原子含有量が少なすぎると満足な圧縮永久歪み特性が得られず、多すぎるとヒドロシリル化触媒の触媒作用を阻害する恐れがある。なお、微粒子状シリカ中の窒素含有量は、ケルダール法などの方法によって算出することができる。

10

【 0 0 5 6 】

更に、(D) 成分の微粒子状シリカは、この微粒子状シリカ 4 g を純水 5 0 m l とメタノール 5 0 m l との混合溶液中に分散させたときの p H が 8 . 5 ~ 1 0 . 5、特に 9 . 0 ~ 1 0 . 5 であることが好ましい。p H が低すぎると、満足な圧縮永久歪みが得られず、p H が高すぎると、ヒドロシリル化触媒の触媒作用を阻害するおそれがある。

【 0 0 5 7 】

(D) 成分の添加量は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 6 0 重量部、より好ましくは 1 0 ~ 4 0 重量部である。(D) 成分の量が少ないと十分な補強効果が得られず、(D) 成分の量が多すぎると、硬化後に得られるゴムの強度や伸び率が低下するなどの影響を受けやすい。

20

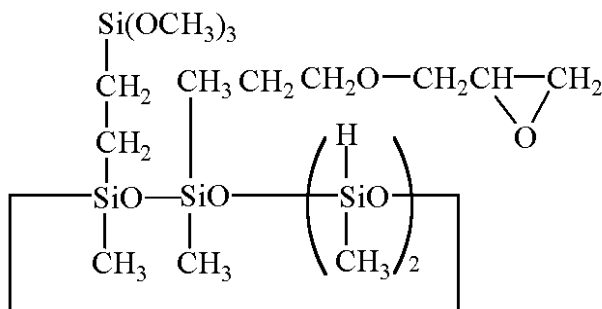
【 0 0 5 8 】

本発明組成物には、上記した (A) ~ (D) 成分の他に本発明の効果を損なわない範囲で従来公知の各種の添加剤を任意で配合することができる。このような任意成分としては、例えば 1 - エチル - 1 - ヒドロキシシクロヘキサン、3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール、3 , 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、3 - メチル - 1 - ペンテン - 3 - オール、フェニルブチノールなどのアセチレンアルコールや 3 - メチル - 3 - ペンテン - 1 - イン、3 , 5 - ジメチル - 3 - ヘキセン - 1 - イン等のヒドロシリル化反応触媒の制御剤、下記式で示される化合物等の分子中にアルコキシ基、エポキシ基及び S i H 基を有するオルガノシロキサンなどの接着性付与剤、酸化鉄、酸化セリウム、カーボンブラック等の顔料や、着色剤、染料、酸化防止剤等が挙げられる。

30

【 0 0 5 9 】

【 化 2 4 】



40

【 0 0 6 0 】

本発明のゴム組成物は、用途に応じて前記 (A) ~ (D) 成分の必須成分の全てを 1 つの組成物として取り扱う、所謂 1 液タイプとして構成してもよいし、或いは例えば前記 (A) 及び (B) 成分と (C) 成分とを一方の組成物とし、(A) 及び (B) 成分と (D) 成分とを他方の組成物とする、所謂 2 液タイプとして構成し、使用にあたってこれを混合してもよい。

50

【0061】

本発明の組成物は、常温にて放置するか、あるいは加熱することにより容易に硬化させることができるが、通常、室温（例えば10～30）～180、5分間～24時間の範囲で熱的に硬化させるのが好ましい。

【0062】

【発明の効果】

本発明の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物は、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、撥水性、撥油性、耐候性等が良好である上、圧縮永久歪み特性が格段に優れた硬化物を与え、幅広い成形用途に利用可能で、O-リング等にも利用可能である。

【0063】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0064】

なお、下記例において、疎水化処理シリカのpHは、その4gを純水50mlとメタノール50mlとの混合溶液中に20で30分間分散させた時の該分散液のpHを測定した値である。

【0065】

〔実施例1〕

下記式(6)で示されるポリマー（粘度4.4Pa・s、平均分子量16500、ビニル基量0.013mol/100g）100部にヘキサメチルシクロトリシラザンで処理された微粒子状シリカ（比表面積190m²/g、表面シラノール量=0.43個/nm²、窒素原子量=2189ppm、pH=9.8）20部を加え、150で2時間混合熱処理した後、3本ロールミル上にて混合し、更に、エチルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液を0.3部、塩化白金酸を下記式(7)で示される化合物で変性した触媒のトルエン溶液（白金濃度0.5重量%）0.2部、下記式(8)で示されるSiH基を含有する有機ケイ素化合物2.72部を加え、均一に混合し、硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物を得た。

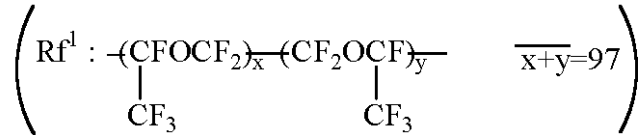
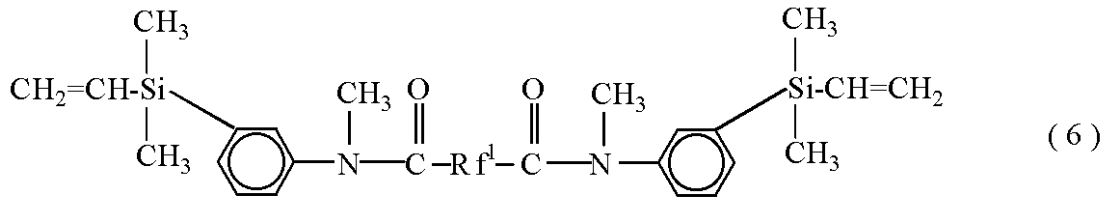
【0066】

【化25】

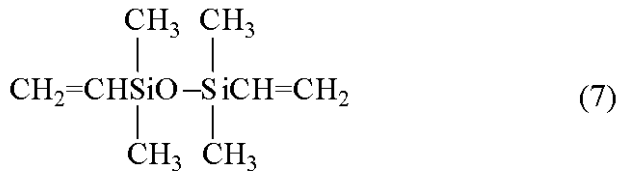
10

20

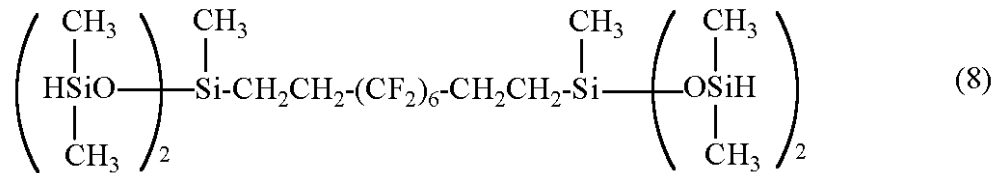
30



10



20



【0067】

30

得られた組成物から、150 で5分プレスキュアー、更に200 で4時間オープンキュアーの条件で、厚さ2mmのシート硬化物と、JIS K6301で定められている圧縮永久歪み測定用のセット玉を作成し、これらの物理的性質をJIS K6301に準じて測定した。結果を表2に示す。

【0068】

〔実施例2、参考例1、比較例1、2〕

表面に疎水化処理を施した微粒子状シリカとして、それぞれ表1に示すものを使用した以外は実施例1と同様の処方及び方法によって硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物及び硬化物を作成し、これらの物理的性質、圧縮永久歪み特性を測定した。結果を表2に示す。

40

【0069】

表2の結果より、本発明の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物(実施例)は、窒素原子量、更にはpHが本発明範囲外の微粒子状シリカを配合した比較例で得られた硬化物と物理的特性はほぼ同じであるが、圧縮永久歪み特性が格段に優れていることが確認された。更に、環状シラザン化合物で表面を疎水化処理された微粒子状シリカを使用した実施例1及び2は、特に圧縮永久歪みの変化が少ないことがわかった。

【0070】

【表1】

実施例2	ヘキサメチルシクロトリシラザンで処理された微粒子状シリカ（比表面積 $95\text{m}^2/\text{g}$ 、窒素原子含有量 $=1171\text{ppm}$ 、 $\text{pH}=10.1$ ）
参考例1	ヘキサメチルジシラザンで処理された微粒子状シリカ（比表面積 $105\text{m}^2/\text{g}$ 、窒素原子含有量 $=877\text{ppm}$ 、 $\text{pH}:9.2$ ）
比較例1	ジクロロジメチルシランで処理された微粒子状シリカ（比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ 、窒素原子含有量 $=20\text{ppm}$ 以下、 $\text{pH}=4.8$ ）
比較例2	ヘキサメチルジシラザンで処理された微粒子状シリカ（比表面積 $110\text{m}^2/\text{g}$ 、窒素原子含有量 $=67\text{ppm}$ 、 $\text{pH}=5.6$ ）

10

【0071】

【表2】

20

	実施例		参考例	比較例	
	1	2	1	1	2
硬度（JIS-A）	64	59	57	62	56
引っ張り強度 （ kgf/cm^2 ）	86	75	72	85	78
引き裂き強度 （ kgf/cm ）	18	15	15	19	17
伸び率（%）	250	240	250	270	290
圧縮永久歪み（%）*1	12	13	18	30	28

30

* 1 : 200、24時間

フロントページの続き

審査官 中島 庸子

- (56)参考文献 特開昭61-012751(JP,A)
特開平11-035828(JP,A)
特開平08-269317(JP,A)
特開平09-208824(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08L 71/00