

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年3月1日(01.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2012/026556 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/12 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069232
- (22) 国際出願日: 2011年8月25日(25.08.2011)
- (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:
61/376,997 2010年8月25日(25.08.2010) US
- (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2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): 寺田 純平(TERADA Junpei) [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). 北市 雅紀(KITAICHI Masanori) [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). 植田 豊(UTA Yutaka) [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). 守田 滋(MORITA Shigeru) [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). 川崎 一良(KAWASAKI Kazuyoshi) [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). 森川 達也(MORIKAWA Tatsuya) [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). 福岡 昌二(FUKUOKA Shoji) [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).

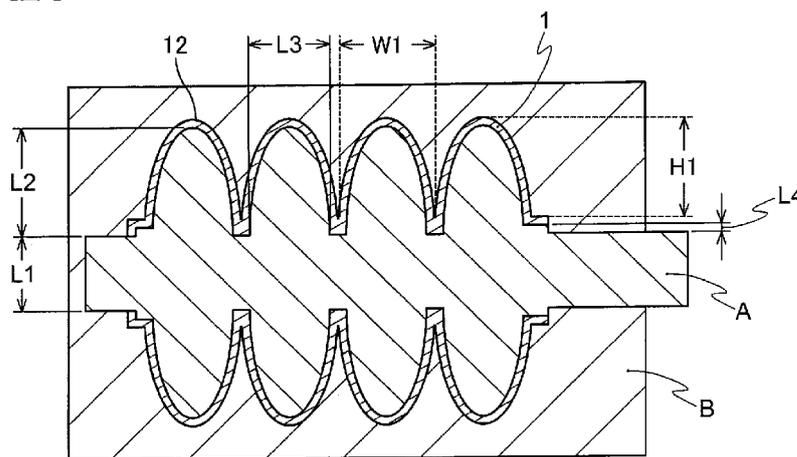
(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: FLUORO RUBBER MOLDING WITH COMPLEX SHAPE

(54) 発明の名称: 複雑形状フッ素ゴム成形体

[図1]



(57) Abstract: Provided is a fluoro rubber molding with a complex shape having excellent mold-release properties during molding. The fluoro rubber molding with a complex shape comprises a cross-linked fluoro rubber layer obtained by cross-linking a fluoro rubber composition comprising (A) fluoro rubber and (B) carbon black, and the cross-linked fluoro rubber layer has a "loss modulus E" in a dynamic viscoelasticity test (measurement temperature: 160°C, tensile strain: 1%, initial loading: 157 cN, frequency: 10 Hz) of 400 kPa to 6000 kPa inclusive.

(57) 要約: 成形時の脱型性に優れた複雑形状フッ素ゴム成形体を提供する。フッ素ゴム(A)およびカーボンブラック(B)を含む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有し、架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験(測定温度: 160°C、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以下である複雑形状フッ素ゴム成形体。



WO 2012/026556 A1

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(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, LR, LS, MW,

明 細 書

発明の名称：複雑形状フッ素ゴム成形体

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61/376,997号の35 U. S. C. § 119 (e) に基づく利益を請求する。

[0002] 本発明は、複雑形状を有するフッ素ゴム成形体に関する。

背景技術

[0003] 複雑形状を有するゴム成形体、例えば、プライマーバルブや、蛇腹構造を有するフレキシブルジョイントやエキスパンションジョイント、ブーツ、グロメットなどは、通常、その複雑形状に対応した金型でゴム組成物を加熱して架橋及び成形している。しかし、金型からの脱型の際、形状が複雑なため、架橋体が破損することがある。

[0004] 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（たとえば、特許文献1、2）。しかし、フッ素ゴムの架橋体は一般に高温時の機械特性が非フッ素系のゴムほど優れておらず、前述したような複雑形状を有するフッ素ゴム成形体を成形する際に、破損しやすいといった課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭60-55050号公報

特許文献2：特開平9-124871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、成形時の脱型性に優れた複雑形状フッ素ゴム成形体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、損失弾性率（ E'' ）に着目し、特定の損失弾性率を有する架橋フッ素ゴム層を有する成形体であれば、 100°C を超える高温環境下での機械物性、たとえば熱時強度、熱時伸び、引裂き強度などに優れ、脱型の際に破損することが少なくなることを見出し、本発明に至った。

[0008] すなわち本発明は、フッ素ゴム（A）およびカーボンブラック（B）を含む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有し、架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験（測定温度： 160°C 、引張歪み：1%、初期加重： 157cN 、周波数： 10Hz ）において、損失弾性率 E'' が、 400kPa 以上 6000kPa 以下である複雑形状フッ素ゴム成形体に関する。

[0009] ここで、複雑形状成形体とは架橋フッ素ゴム層を有する複雑な形状部を備える成形体のことである。複雑な形状部とは、例えば凸部を意味する。複雑形状成形体は、1個以上（又は2個以上）の凸部を有する成形体であることが好ましい。より好ましくは、円筒の外周方向に突出する凸部を1個又は2個以上有する成形体である。

複雑形状成形体としては、例えば、蛇腹構造成形体、プライマーバルブ等が挙げられる。

蛇腹構造は、例えば、円筒の外周方向に山部又は谷部、若しくはその両方を有する構造であり、山部又は谷部の形状は、円弧を帯びる波形状でもよいし、三角波形状でもよい。本発明の複雑形状成形体は、成形時の脱型性に優れる点から、蛇腹構造成形体であることが好ましい形態の一つである。

プライマーバルブは、エンジン始動が容易に行えるよう、あらかじめ、気化器（気化器のフロート室）へ燃料を送るためのポンプである。プライマーバルブは、例えば、円筒の外周方向に山部を一つ有するものであり、山部の形状は、円弧を帯びる波形状である。プライマーバルブの形状は、例えば、図2で示される形状であり、通常、プライマーバルブ21は、吐出側（エンジ

ン側) ホース 22 と吸入側 (燃料タンク側) ホース 23 との間に配置される。

本発明の複雑形状成形体は、自動車用プライマーバルブ、船舶用プライマーバルブ、航空機用プライマーバルブ、建設機械用プライマーバルブ、農業機械用プライマーバルブ、鉱業機械用プライマーバルブのいずれにも用いることができる。例えば、船舶用プライマーバルブとして特に有用である。

[0010] また、架橋フッ素ゴム層は、動的粘弾性試験 (測定温度: 160°C、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 以下であることが好ましい。

[0011] かかる架橋フッ素ゴム層に損失弾性率 E'' 、更には貯蔵弾性率 E' を与えるカーボンブラック (B) としては、窒素吸着比表面積 ($N_2 SA$) 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、フッ素ゴムとカーボングルネットワーク補強構造を形成し、常態物性および高温時の機械物性の向上に寄与する点から好ましい。

[0012] 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。

[0013] 前記フッ素ゴム組成物には、更に架橋剤 (C) および/または架橋助剤 (D) を配合することができる。

[0014] また、架橋フッ素ゴム層は、160°Cにおける引張破断伸びが 140~700% であり、破断時引張強度が 3~20 MPa、引裂き強度が 3~30 kN/m であることが、複雑形状成形体の脱型性を改善する点から好ましい。

[0015] また、架橋フッ素ゴム層は、200°Cにおける引張破断伸びが 110~700% であり、破断時引張強度が 2~20 MPa、引裂き強度が 3~30 kN/m であることが、複雑形状成形体の脱型性を改善する点から好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、成形時の脱型性に優れた複雑形状フッ素ゴム成形体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例で脱型性の評価に用いた金型の概略断面図である。

[図2]プライマーバルブの形状の一例を示す概略図である。

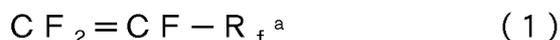
発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、フッ素ゴム（A）およびカーボンブラック（B）を含む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有し、架橋フッ素ゴム層が、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、損失弾性率E''が、400kPa以上6000kPa以下である複雑形状フッ素ゴム成形体に関する。

[0019] 本発明の複雑形状フッ素ゴム成形体は、100℃を超える高温環境下での機械物性、たとえば熱時強度、熱時伸び、引裂き強度などに優れるので、形状が複雑なものであっても成形時の脱型性に優れる。

[0020] 以下、各要件について説明する。

[0021] 本発明におけるフッ素ゴム（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。

[0022] 別の観点からは、フッ素ゴム（A）としては、非パーフルオロフッ素ゴム又はパーフルオロフッ素ゴムが好ましい。

[0023] 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 (Et) / 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て用いることができる。これらの中でも、VdF系フッ素ゴム、TFE/Pr系ゴム、及び、TFE/Pr/VdF系ゴムからなる群より選択される少なくとも1種が、耐熱老化性、耐油性が良好な点からより好適である。

[0024] 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。

[0025] 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、及び、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；並びに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。

[0026] 前記PAVEとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、又は、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）が好ましく、特にPMVEが好ましい。

[0027] また、前記PAVEとして、式： $CF_2=CFOCF_2OR_f^{\circ}$

（式中、 R_f° 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の環式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。

[0028] 上記式（2）で表される含フッ素単量体（2）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（2）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。

[0029] 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、及びVdF/エチレン（Et）/HFP共重合体、VdF/式（2）で表される含フッ素単量体（2）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、および/またはPAVE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(2)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/TFE/HFP共重合体、VdF/式(2)で表される含フッ素単量体(2)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(2)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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] V d F / 式 (2) で表される含フッ素単量体 (2) 系共重合体としては、V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位のモル%比が 85 / 15 ~ 20 / 80 であり、V d F 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、V d F / 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 V d F / 含フッ素単量体 (2) 単位のモル%比が 85 / 15 ~ 50 / 50 であり、V d F 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。V d F および含フッ素単量体 (2) 以外の他の単量体としては、TFE、HF P、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 V d F 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、HF P、TFE であることが好ましい。

[0037] TFE / プロピレン (Pr) 系フッ素ゴムとは、TFE 45 ~ 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% 含んでもよい。

[0038] エチレン (Et) / HF P 系フッ素ゴム (共重合体) としては、Et / HF P 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。

[0039] Et / HF P / TFE 系フッ素ゴム (共重合体) は、Et / HF P / 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] また、フッ素ゴムは数平均分子量5000~500000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。

[0043] また、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。

[0044] 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。

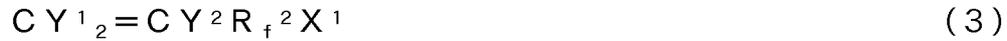
[0045] また、たとえばフッ素ゴム組成物の粘度を低くしたい場合などでは、上記のフッ素ゴム(A)に他のフッ素ゴムをブレンドしてもよい。他のフッ素ゴムとしては、低分子量液状フッ素ゴム(数平均分子量1000以上)、数平均分子量が10000程度の低分子量フッ素ゴム、更には数平均分子量が100000~200000程度のフッ素ゴムなどが挙げられる。

[0046] また、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量体の構成であり、架橋性基を与える単量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量体としては、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。

[0047] 好ましい架橋性基を与える単量体としては、

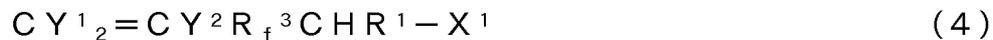
一般式 (3) :



(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個以上のエーテル型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。

[0048] 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個以上のエーテル型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)

で示されるヨウ素含有モノマー又は臭素含有モノマー、一般式 (5) ~ (22) :

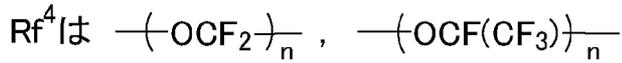


(式中、 Y^4 は、同一又は異なり、水素原子またはフッ素原子、 n は1~8の整数)

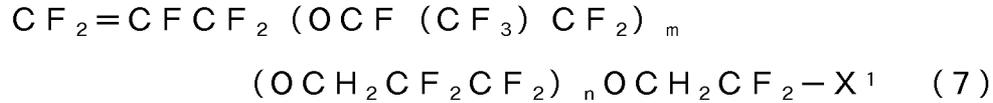


(式中、

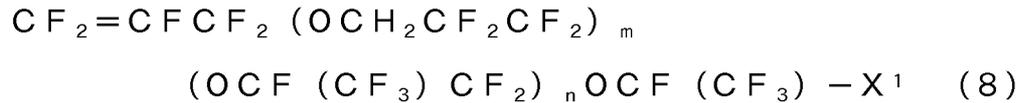
[化1]



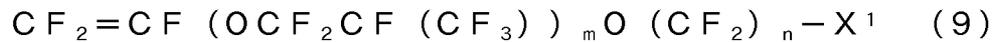
であり、nは0～5の整数)



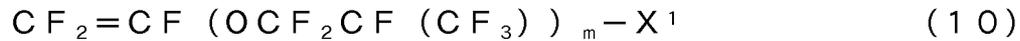
(式中、mは0～5の整数、nは0～5の整数)



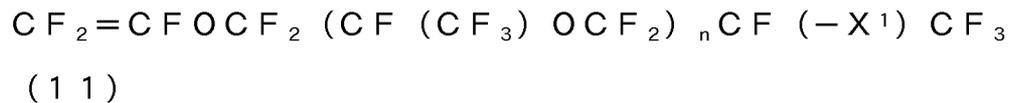
(式中、mは0～5の整数、nは0～5の整数)



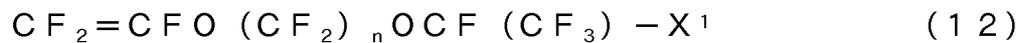
(式中、mは0～5の整数、nは1～8の整数)



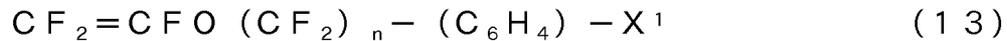
(式中、mは1～5の整数)



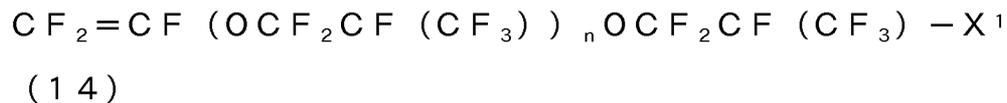
(式中、nは1～4の整数)



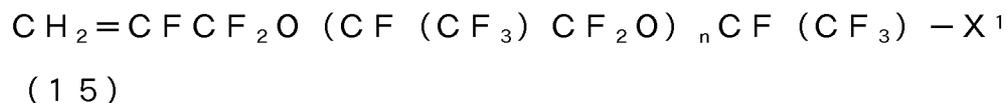
(式中、nは2～5の整数)



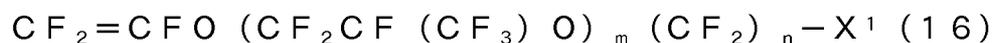
(式中、nは1～6の整数)



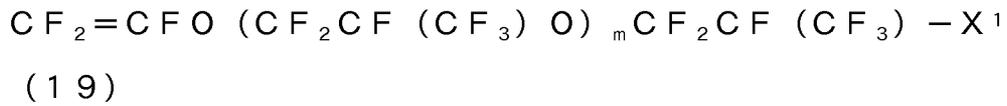
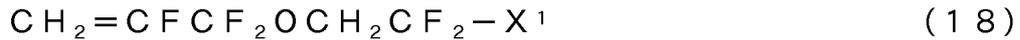
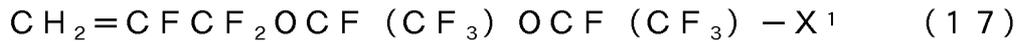
(式中、nは1～2の整数)



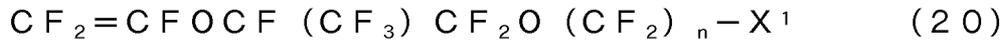
(式中、nは0～5の整数)、



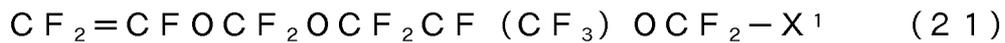
(式中、mは0～5の整数、nは1～3の整数)



(式中、mは0以上の整数)



(式中、nは1以上の整数)



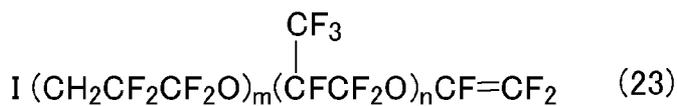
(式中、nは2～8の整数)

(一般式(5)～(22)中、X¹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。

[0049] 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)：

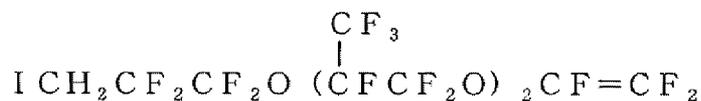
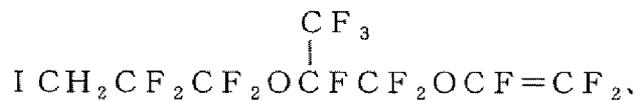
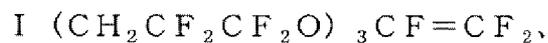
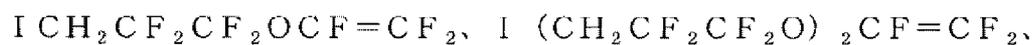
[化2]



(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、 $\text{I-CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましい。

[0050] 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、 $\text{I-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{I-(CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

[0051] 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、 $\text{I-(CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましく挙げられる。

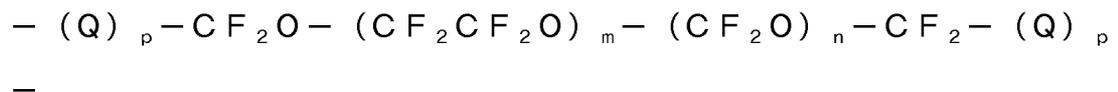
[0052] 一般式(22)で示されるヨウ素含有モノマーまたは臭素含有モノマーとしてより具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{I-(CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

[0053] 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、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および 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。

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、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は好ましくは水素原子である。

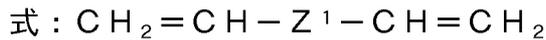
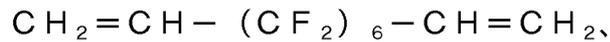
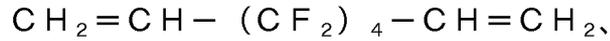
Zが(パー)フルオロポリオキシアルキレン基である場合、



(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50

0～10000、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 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ ($s=1\sim 3$)の中から選ばれる。

[0054] 好ましいビスオレフィンは、



(式中、 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。

[0055] 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。

[0056] 本発明において、カーボンブラック(B)として、上記範囲の損失弾性率 E'' 、更に好ましくは上記範囲の貯蔵弾性率 E' を与えるカーボンブラックであれば特に制限されない。

[0057] 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($\text{N}_2\text{SA}:142\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: $130\text{ml}/100\text{g}$)、SAF($\text{N}_2\text{SA}:142\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: $115\text{ml}/100\text{g}$)、N234($\text{N}_2\text{SA}:126\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: $125\text{ml}/100\text{g}$)、ISAF($\text{N}_2\text{SA}:119\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: $114\text{ml}/100\text{g}$)、ISAF-LS($\text{N}_2\text{SA}:106\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: $75\text{ml}/100\text{g}$)、ISAF-HS($\text{N}_2\text{SA}:99\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: $129\text{ml}/100\text{g}$)、N339($\text{N}_2\text{SA}:93\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: $119\text{ml}/100\text{g}$)、HAF-LS($\text{N}_2\text{SA}:84\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: $75\text{ml}/100\text{g}$)、HAS-HS($\text{N}_2\text{SA}:82\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 126

ml/100g)、HAF ($N_2SA: 79\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 101ml/100g)、N351 ($N_2SA: 74\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 127ml/100g)、LI-HAF ($N_2SA: 74\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 101ml/100g)、MAF-HS ($N_2SA: 56\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 158ml/100g)、MAF ($N_2SA: 49\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 133ml/100g)、FEF-HS ($N_2SA: 42\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 160ml/100g)、FEF ($N_2SA: 42\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 115ml/100g)、SRF-HS ($N_2SA: 32\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 140ml/100g)、SRF-HS ($N_2SA: 29\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 152ml/100g)、GPF ($N_2SA: 27\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 87ml/100g)、SRF ($N_2SA: 27\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 68ml/100g)、SRF-LS ($N_2SA: 23\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 51ml/100g)、FT ($N_2SA: 19\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 42ml/100g)、MT ($N_2SA: 8\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP: 43ml/100g)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。

[0058] 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_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40~180ml/100gであるカーボンブラックが挙げられる。

[0059] 窒素吸着比表面積 (N_2SA) が5 m^2/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_2SA) は10 m^2/g 以上が好ましく、20 m^2/g 以上がより好ましく、30 m^2/g 以上が特に好ましく、40 m^2/g 以上が最も好ましい。上限は、一般的に入手しやすい観点から180 m^2/g が好ましい。

[0060] ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が40ml/100g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、50ml/100g以上、更には60ml/100g以上、特には70ml/100g以上が好ましい。上限は一般的に入手しやすい観点から、1

75 ml / 100 g、更には170 ml / 100 gが好ましい。

[0061] 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5~50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架橋物の機械物性が低下する傾向、硬くなりすぎると傾向にあり、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、20質量部以上が更に好ましく、物性バランスが良好な点から49質量部以下が好ましく、特に45質量部以下がより好ましい。

[0062] 本発明における架橋フッ素ゴム層を得るには、フッ素ゴム組成物として、たとえばラバープロセスアナライザ (RPA) による未架橋ゴムでの動的粘弾性試験 (測定温度: 100°C、測定周波数: 1 Hz) における動的歪み1%時のせん断弾性率 G' (1%) および動的歪み100%時のせん断弾性率 G' (100%) の差 $\delta G'$ (G' (1%) - G' (100%)) が、120 kPa以上3,000 kPa以下であるものを好適に用いることができる。

[0063] 差 $\delta G'$ 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、ラバープロセスアナライザによる動的粘弾性試験で測定算出される。

[0064] 差 $\delta G'$ が120 kPa以上3,000 kPa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などの点で有利である。

[0065] 差 $\delta G'$ は、常態物性および高温時の機械物性などが良好な点から、好ましくは150 kPa以上、更には160 kPa以上であり、常態物性および高温時の機械物性などが良好な点から、2,800 kPa以下、更には2,500 kPa以下である。

[0066] 差 $\delta G'$ が120 kPa以上3,000 kPa以下のフッ素ゴム組成物は、たとえば混練機やロール練り機などを用いて調製できる。

[0067] 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。

- [0068] (1) 密閉式混練機にフッ素ゴム (A) とカーボンブラック (B)、要すれば後述する有機アミン化合物および／または受酸剤を所定量投入し、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、混練温度の最高温度 T_m が80～220℃ (好ましくは120～200℃) となる条件で混練する方法 (つまり、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が好ましい。以下同様)。なお、密閉式混練機としては、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。
- [0069] (2) ロール練り機にフッ素ゴム (A) とカーボンブラック (B)、要すれば後述する有機アミン化合物および／または受酸剤を所定量投入し、ローターの平均剪断速度を50 (1/秒) 以上、混練温度の最高温度 T_m が80～220℃ (好ましくは120～200℃) となる条件で混練する方法。
- [0070] 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 (D)) や架橋促進剤などを含まない。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、混練温度の最高温度 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。
- [0071] 本発明で用いる架橋性のフッ素ゴム組成物の調製法の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 (C) (および／または架橋助剤 (D)) および架橋促進剤を配合し混練する方法である。
- [0072] 架橋剤 (C) (および／または架橋助剤 (D)) と架橋促進剤は同時に配合し混練してもよいし、まず架橋促進剤を配合混練し、ついで架橋剤 (C) (および／または架橋助剤 (D)) を配合混練してもよい。架橋剤 (C) (および／または架橋助剤 (D)) と架橋促進剤の混練条件は、混練温度の最高温度 T_m が130℃以下であるほかは、上記 (1)、(2) の方法と同じ

条件でよい。

[0073] 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)、架橋剤 (C) (および/または架橋助剤 (D)) および架橋促進剤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、混練温度の最高温度 T_m が 130°C 以下の条件で混練する方法が挙げられる。

[0074] 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 (C) と架橋促進剤を混合し、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と後述する有機アミン化合物を配合して混練し、混練温度の最高温度 T_m を 80~220°C とする。そして、最後に受酸剤を配合して混練し、混練温度の最高温度 T_m 130°C 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。

[0075] 上記差 $\delta G'$ の範囲は、架橋剤 (C) および/または架橋助剤 (D)、架橋促進剤を配合する前のフッ素ゴム組成物において満たされていることが好ましい。また、架橋剤 (C) および/または架橋助剤 (D)、架橋促進剤を配合したフッ素ゴム組成物でも、上記差 $\delta G'$ は上記の範囲に入っていることが好ましい。

[0076] 上述した特定の損失弾性率 E'' や貯蔵弾性率 E' を備えたフッ素ゴム層を得る観点からは、平均剪断速度は 50 (1/秒) 以上が好ましい。平均剪断速度を 50 (1/秒) 以上にすることにより、所望の常態物性および高温時の機械物性を得ることができる。

[0077] 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)

[0078] 架橋剤 (C) および/または架橋助剤 (D)、架橋促進剤は、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)、得られる複雑形状成形体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。

[0079] 本発明において、架橋助剤 (D) は、後述するトリアジン架橋系において架橋反応を開始させる化合物、また、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おいて架橋反応を促進する化合物をいう。

[0080] 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。

[0081] (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。

[0082] 架橋剤 (C) としては過酸化物架橋系の架橋剤が好ましい。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-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α -ビス (t-ブチルパーオキシ) - p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α -ビス (t-ブチルパーオキシ) - m-ジイソプロピルベンゼン、 α , α -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

パーオキサイド、*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。

[0083] また、過酸化物架橋系では、通常、架橋促進剤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、N,N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、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-ジビニルド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)が好ましい。

[0084] 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系ゴムからなる群より選択される少なくとも1種のゴムが好ましい。

[0085] 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%、特に0.1～3質量%が、物性のバランスが良好な点から好ましい。

[0086] 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、特に好ましくは0.2～8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。

[0087] また、架橋促進剤の配合量は、通常、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0.1～9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、架橋時間が短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。

[0088] （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。

[0089] 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。

[0090] 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）、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'-テトラブromo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する場合は、上記金属塩は用いないことが好ましい。

[0091] これらの中でも、得られる成形品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A Fが更に好ましい。

[0092] また、ポリオール架橋系では、通常、架橋促進剤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。

[0093] ポリオール架橋系の架橋促進剤としては、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、オキソニウム化合物、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。

[0094] 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-メチルー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-メチルー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-メチルー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-ウンデセニウムブロミド、8-プロピル-1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセニウムブロミド、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。

[0095] 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、BT PPC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、ベンジルフエニル (ジメチルアミノ) ホスホニウムクロリドなどを挙げる事ができ、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。

[0096] また、架橋促進剤として、第4級アンモニウム塩又は第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。

[0097] 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、Vd

F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。

[0098] 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。

[0099] また、架橋促進剤の配合量は、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。

[0100] (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。

[0101] 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'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサメチレンジアミンが好ましい。

[0102] 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。

[0103] 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。

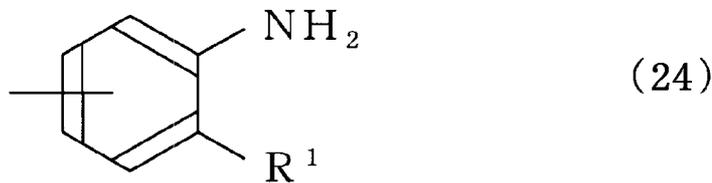
[0104]（オキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系）

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。

[0105] 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、

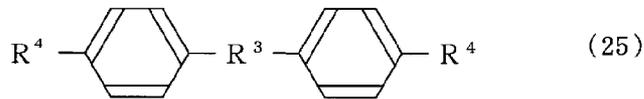
式（24）：

[化4]

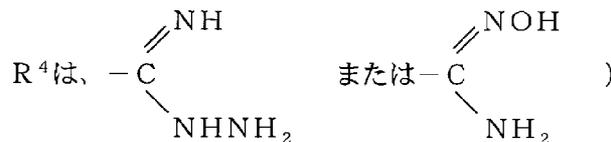


（式中、 R^1 は同じかまたは異なり、 $-NH_2$ 、 $-NHR^2$ 、 $-OH$ または $-SH$ であり、 R^2 はフッ素原子または1価の有機基である）で示される架橋性反応基を少なくとも2個含む化合物、式（25）：

[化5]

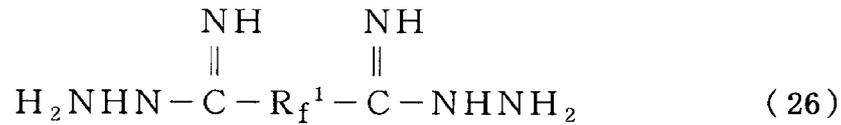


（ R^3 は $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、炭素数1～6のアルキレン基、炭素数1～10のパーフルオロアルキレン基または単結合手であり、



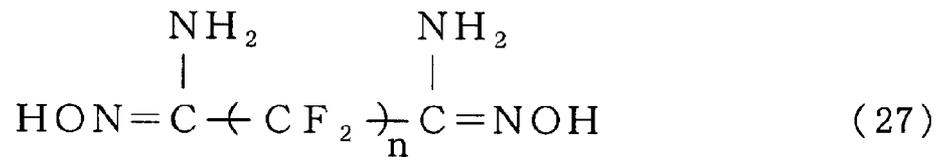
で示される化合物、式（26）：

[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)：

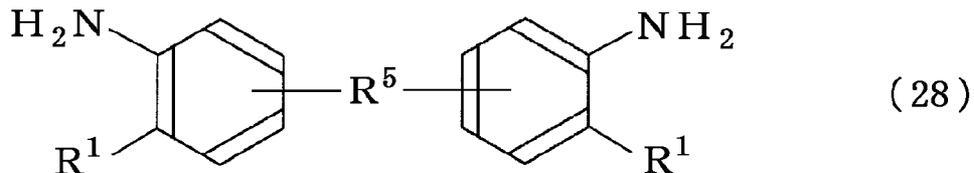
[化7]



(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。

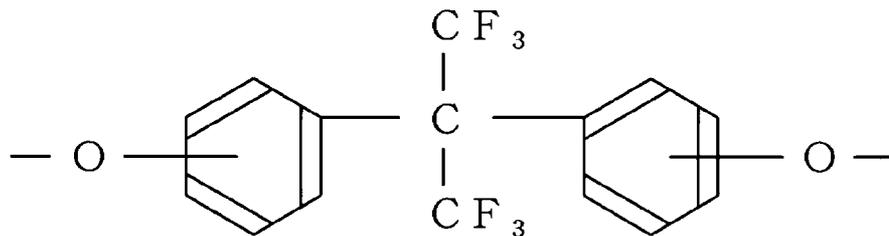
[0106] 具体的な架橋剤としては、式(24)で示される架橋性反応基を2個有する一般式(28)：

[化8]



(式中、 R^1 は前記と同じ、 R^5 は、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、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]

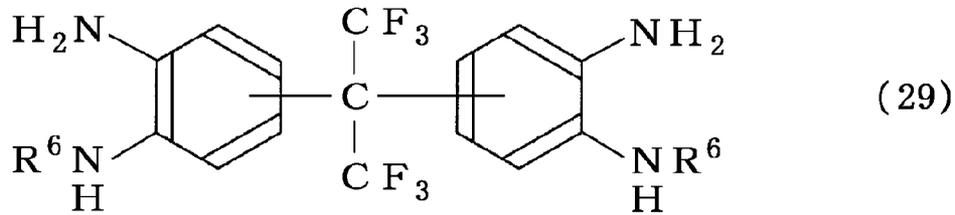


で示される基である)で示される化合物や、2,2-ビス(3-アミノ-4

ー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、R⁶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-CF₃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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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(D)を併用してもよい。

[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に併用する架橋助剤(D)としては、たとえば(D1)40~330℃でアンモニアを発生させる化合物、または(D2)無機窒化物粒子が例示できる。

[0111] (D1)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(D1)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。

[0112] アンモニア発生化合物(D1)としては、尿素又はその誘導体、若しくは、アンモニウム塩が好ましく挙げられ、尿素又はアンモニウム塩がより好ましい。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。

[0113] 尿素の誘導体としては、ビウレア、チオウレア、尿素塩酸塩、ビウレットなどの尿素誘導体も含まれる。

[0114] 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。

[0115] 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、なかでも架橋特性を考慮すると、リン酸アンモニウムが好ましい。

[0116] 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。

[0117] これらのアンモニア発生化合物(D1)は、単独でも2種以上併用してもよい。

[0118] (D2) 無機窒化物粒子

無機窒化物粒子(D2)としては、特に限定されるものではないが、窒化ケイ素(Si_3N_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。

[0119] 無機窒化物粒子(D2)の粒径としては、特に限定されるものではないが、1000nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましく、100nm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。

[0120] また、これらの無機窒化物粒子(D2)は、アンモニア発生化合物(D1)

)を併用してもよい。

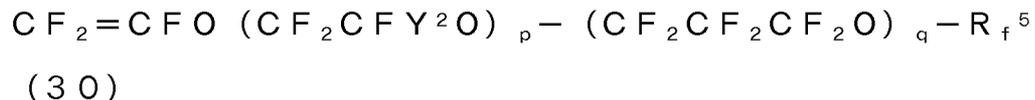
[0121] これらのオキサゾール架橋系、チアゾール架橋系、イミダゾール架橋系は、つぎの特定の架橋性基を有するV d F系ゴム、および特定の架橋性基を有するT F E / P r系ゴムが対象となる。

[0122] (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。上記フルオロオレフィンは、パーフルオロオレフィンが好ましい。

[0123] 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。

[0124] フルオロ(ビニルエーテル)としては、一般式(30)：



(式中Y²は、フッ素原子または-CF₃を表し、R_f⁵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)：



(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用いることができる。

[0125] 一般式(30)又は一般式(31)で示されるものの中でも、PAVEが好ましく、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)がより好ましく、特にパーフルオロ(メチルビニルエー

テル)が好ましい。

[0126] 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。

[0127] V d Fと特定の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。

[0128] V d Fと特定の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種の共重合体が好ましい。

[0129] 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%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。

[0130] V d F/T F E/H F P共重合体は、V d F/T F E/H F Pの組成が、40~80/10~35/10~35モル%のものが好ましい。

[0131] V d F/P A V E共重合体としては、V d F/P A V Eの組成が、65~90/35~10モル%のものが好ましい。

[0132] V d F/T F E/P A V E共重合体としては、V d F/T F E/P A V Eの組成が、40~80/3~40/15~35モル%のものが好ましい。

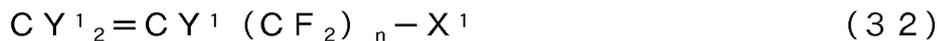
[0133] V d F/H F P/P A V E共重合体としては、V d F/H F P/P A V Eの組成が、65~90/3~25/3~25モル%のものが好ましい。

[0134] V d F/H F P/T F E/P A V E共重合体としては、V d F/H F P/T F E/P A V E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。

[0135] 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。

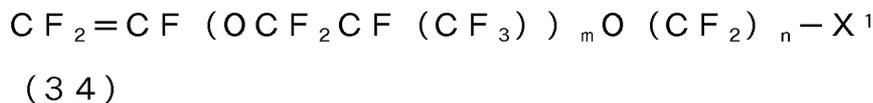
[0136] シアノ基またはカルボキシル基、またはアルコキシカルボニル基を含有する単量体としては、たとえば、式(32)～(35)：



(式中、Y¹は水素原子またはフッ素原子、nは1～8の整数である)



(式中、R_f⁶は-(OCF₂)_n-、-(OCF(CF₃))_n-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、X¹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。

[0137] 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。

[0138] 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。

[0139] 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(ML₁₊₁₀(121℃))が5～140、更には5～120、

特に5～100であるものが好ましい。

[0140] (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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] また特定の架橋性基を有するTFE/Pr系ゴムは、通常、ムーニー粘度($ML_{1+10}(121^\circ C)$)が5～100である。ムーニー粘度が5を下回ると架橋性が低下して架橋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($ML_{1+10}(121^\circ C)$)は、10～80である。

[0147] 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。

[0148] 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、0.1～20質量部であ

ることが好ましく、0.5～10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、20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。

[0149] 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(D)を併用する場合、架橋助剤(D)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、0.01～10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。

[0150] (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(D)のみを用いる。

[0151] トリアジン架橋系に用いる架橋助剤(D)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(D1)40～330℃でアンモニアを発生させる化合物、または(D2)無機窒化物粒子が例示できる。

[0152] 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。

[0153] アンモニア発生化合物(D1)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。

[0154] 無機窒化物粒子(D2)の添加量は、通常、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(D2)が、0.1質量部未満であ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、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。

[0155] 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(C)または架橋助剤(D)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。

[0156] 本発明に用いるフッ素ゴム組成物には、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、粘着付与剤、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。

[0157] 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。また、受酸剤として、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。これらは、先述した混練方法で、どの工程で添加するかは任意であるが、密閉式混練機やロール練り機でフッ素ゴムとカーボンブラックを混練する際に添加するのが好ましい。

[0158] 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、有機アミン化合物などが例示できる。

[0159] なかでも有機アミン化合物や受酸剤は、フッ素ゴム（A）とカーボンブラック（B）を密閉式混練機やロール練り機で混練する際に共存させることにより、補強性が向上する点から好ましい配合剤である。混練温度は、混練温度の最高温度 T_m が 80°C ～ 220°C となるように行うことが好ましい。

[0160] 有機アミン化合物としては、 $R^1\text{NH}_2$ で示される1級アミン、 $R^1R^2\text{NH}$ で示される2級アミン、 $R^1R^2R^3\text{N}$ 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。尚、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。

[0161] 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。

[0162] 有機アミン化合物の配合量は、フッ素ゴム(A)100質量部に対して0.01~5質量部が好ましい。有機アミン化合物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。

[0163] 受酸剤としては、先述したもののうち、たとえば、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。

[0164] 受酸剤の配合量は、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。受酸剤が多くなりすぎると物性が低下する傾向にあり、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。

[0165] 粘着付与剤としては、たとえばクマロン樹脂、クマロン・インデン樹脂、クマロン・インデン・スチレン樹脂、ナフテン系油、フェノール樹脂、ロジン、ロジンエステル、水素添加ロジン誘導体、テルペン樹脂、変性テルペン

樹脂、テルペン・フェノール系樹脂、水添テルペン樹脂、 α -ピネン樹脂、アルキルフェノール・アセチレン系樹脂、アルキルフェノール・ホルムアルデヒド系樹脂、スチレン樹脂、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、C5/C9共重合系石油樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド系樹脂、多官能メタクリレート、多官能アクリレート、金属酸化物（たとえば酸化マグネシウムなど）、金属水酸化物などが例示でき、配合量はフッ素ゴム（A）100質量部に対して1～20質量部が好ましい。これら粘着付与剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0166] 本発明の複雑形状フッ素ゴム成形体は、本発明で用いるフッ素ゴム組成物を架橋成形して得られる架橋フッ素ゴム層を有するものである。

[0167] 本発明の複雑形状成形体は架橋フッ素ゴム層の単層から構成されていてもよいし、他の材料からなる層と積層した多層構造であってもよい。

[0168] 本発明の複雑形状成形体の製造方法は、ゴム組成物として上記フッ素ゴム組成物を用いる以外は従来の複雑形状を有する成形体の製造方法が採用できる。たとえば、複雑形状に対応した金型を用いて、上記フッ素ゴム組成物を架橋成形し、金型から取り出すことにより製造できる。

[0169] 複雑形状成形体を得るための架橋及び成形方法は、適宜選択すればよいが、たとえば複雑形状の金型が設置された一般のゴム用成形機を用いて架橋及び成形することにより得られる。ゴム用成形機としては圧縮プレス、注入成形機、射出成形機などを用いることができ、加熱することにより架橋を行う。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。

[0170] たとえば、蛇腹構造の成形体を製造する方法としては、

(I) 架橋剤 (C) (および/または架橋助剤 (D))、要すれば架橋促進剤が混練された上記フッ素ゴム (A) とカーボンブラック (B) を含むフッ素ゴム組成物を調製し、

(II) 蛇腹構造を与える金型が設置された 圧縮プレス成形機にフッ素ゴム組成物を入れ、

(I I I) 130℃～230℃にて架橋して架橋フッ素ゴム層を含む架橋成形体を得、

(I V) 得られた架橋成形体を130℃～230℃の温度にて金型から取り出す
方法が例示できる。

[0171] 得られた架橋フッ素ゴム層は、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、損失弾性率 E'' が、400kPa以上6000kPa以下である。上記損失弾性率 E'' は、幅3mm×厚さ2mmの長方形の試験片で測定したものである。

[0172] 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である。上限としては好ましくは5900kPa、より好ましくは5800kPaである。

[0173] また、架橋フッ素ゴム層は、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。上記貯蔵弾性率 E' は、幅3mm×厚さ2mmの長方形の試験片で測定したものである。

[0174] また、架橋フッ素ゴム層は、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから、160℃において、140～700%の引張破断伸びを有していることが好ましい。160℃における引張破断伸びは、150～700%がより好ましく、180%以上が更に好ましく、200%以上が特に好ましく、また650%以下が更に好ましく、600%以下が特に好ましい。

[0175] また、架橋フッ素ゴム層は、160℃において、3～20MPa、更には

3. 5 MPa 以上、特に 4 MPa 以上、また 17 MPa 以下、特に 15 MPa 以下の引張破断強度を有していることが、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから好ましい。

また、架橋フッ素ゴム層は、160℃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、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから好ましい。破断時引張強度および引張破断伸びは、JIS-K6251 に準じて、6号ダンベルを用いて測定する。

[0176] また、架橋フッ素ゴム層は、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから、200℃において、110～700%の引張破断伸びを有していることが好ましい。200℃における引張破断伸びは、120～700%がより好ましく、150%以上が更に好ましく、200%以上が特に好ましく、また650%以下が更に好ましく、600%以下が特に好ましい。

[0177] また、架橋フッ素ゴム層は、200℃において、2～20 MPa、更には 2.2 MPa 以上、特に 2.5 MPa 以上、また 17 MPa 以下、特に 15 MPa 以下の引張破断強度を有していることが、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから好ましい。

[0178] また、架橋フッ素ゴム層は、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、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから好ましい。

[0179] また、架橋フッ素ゴム層は、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから、230℃において、80～700%の引張破断伸びを有していることが好ましい。230℃における引張破断伸びは、100～700%がより好ましく、更には 120%以上が更に好ましく、130%以上が特に好ましく、また650%以下が更に好ましく、600%以下が特に好ましい。

[0180] また、架橋フッ素ゴム層は、230℃において、1～20 MPa、更には 1.2 MPa 以上、特に 1.5 MPa 以上、また 17 MPa 以下、特に 15

MPa以下の引張破断強度を有していることが、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから好ましい。

[0181] また、架橋フッ素ゴム層は、230℃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、複雑形状成形体の脱型性に優れたものとなることから好ましい。

[0182] 多層構造の複雑形状成形体を製造する場合は、上記フッ素ゴム組成物を架橋成形する前に他の材料からなる層と積層してもよいし、上記フッ素ゴム組成物を架橋成形して架橋フッ素ゴム層を形成した後に他の材料からなる層と積層してもよい。

[0183] なお、多層構造の複雑形状成形体において、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。

[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、多層構造の複雑形状成形体を作製する場合、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樹脂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。
- [0187] 本発明の複雑形状成形体は、例えば、自動車、建設機械車両、農業機械車両、鉄道車両等の各種産業車両分野；工作機械、建設機械、農業機械、鋳業機械、産業ロボット、化学プラント、塗装機、薬品移送機械、食品工業機械、油圧工具等の各種工・鋳業機械分野；船舶分野、航空機分野などの成形体として用いることができる。
- [0188] 本発明の複雑形状成形体としては、例えば、蛇腹構造成形体が挙げられ、具体的には、例えば、フレキシブルジョイント、エキスパンションジョイント等のジョイント部材、ブーツ、グロメットなどが挙げられる。
- [0189] ジョイント部材とは、配管および配管設備に用いられる継ぎ手のことであり、配管システムから発生する振動、騒音の防止、温度変化、圧力変化による伸縮や変位の吸収、寸法変動の吸収や地震、地盤沈下による影響の緩和、防止などの用途に用いられる。
- [0190] フレキシブルジョイント、エキスパンションジョイントは、例えば、造船配管用、ポンプやコンプレッサーなどの機械配管用、化学プラント配管用、電気配管用、土木・水道配管用、自動車用などの複雑形状成形体として好ましく用いることができる。
- [0191] ブーツは、例えば、等速ジョイントブーツ、ダストカバー、ラックアンドピニオンステアリングブーツ、ピンブーツ、ピストンブーツなどの自動車用ブーツ、農業機械用ブーツ、産業車両用ブーツ、建築機械用ブーツ、油圧機械

用ブーツ、空圧機械用ブーツ、集中潤滑機用ブーツ、液体移送用ブーツ、消防用ブーツ、各種液化ガス移送用ブーツなどの各種産業用ブーツなどの複雑形状成形体として好ましく用いることができる。

本発明の複雑形状成形体は、以下に示すプライマーバルブにも好適に用いることができる。自動車用、船舶用、航空機用、建設機械用、農業機械用、鉱業機械用などのプライマーバルブが挙げられる。例えば、船舶用プライマーバルブとして特に有用である。

[0192] 本発明の複雑形状成形体は、以下に示すダイヤフラムにも好適に用いることができる。

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。

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。

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、例えばウェィ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。

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。

[0193] 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、ブロー用ダイヤフラム、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（例えば石油掘削ピ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ィ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。

実施例

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] (1) 動的粘弾性試験 1 (損失弾性率 E'' および貯蔵弾性率 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℃

初期加重：157 cN

周波数：10 Hz

にて、歪み分散を測定し、引張歪み 1% の損失弾性率 E'' 及び貯蔵弾性率 E' を算出する。

[0197] (2) 動的粘弾性試験 2 (せん断弾性率 G')

(測定装置)

アルファテクノロジー社製ラバープロセスアナライザ (型式: RPA 2000)

(測定条件)

100℃、1 Hzにて歪み分散を測定し、せん断弾性率 G' を求める。このとき、動的歪みを1%、100%として各々 G' を求め、 $\delta G'$ (G' (1%) - G' (100%)) を算出する。

[0198] (3) 破断時引張強度、引張破断伸びおよび引裂き強度

オリエンテック社製のRTA-1T、(株)島津製作所製のAG-1を用いて、JIS-K6251に準じて、6号ダンベルを用いて引張強度、引張破断伸びを測定する。測定温度は、25℃、160℃、200℃および230℃とする。また、切り込み無しアングル型を用いて引裂き強度を測定する。測定温度は、25℃、160℃、200℃とする。

[0199] (4) 複雑形状を有するゴム成形体の脱型性の評価方法

図1に示すような金型Aと金型Bとからなる金型 ($L_1 = 10\text{ mm}\Phi$ 、 $L_2 = 12\text{ mm}$ 、 $L_3 = 8\text{ mm}$ 、 $L_4 = 2\text{ mm}$ 、成形体の厚さ 2 mm t)を用い、フッ素ゴムフルコンパウンドを所定量仕込み、所定の条件で圧縮成形を行う。成形後、1.5 MPaGのエアで、金型Aより成形体1の脱型を行う。この際、割れ、裂けが発生した物については不良品扱いとする。5回成形し、成形体の不良率を求める。

[0200] (5) ムーニー粘度 (ML_{1+10} (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。

[0201] 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、架橋剤および架橋促進剤を使用した。

[0202] (フッ素ゴム)

A1 : 3 Lのステンレススチール製のオートクレーブに純水0.99 L、 $\text{CH}_2=\text{CF CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ の50

%水溶液を0.2 g、 $F(CF_2)_3COONH_4$ の50%水溶液1.072 gを仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換した。600 rpmで攪拌しながら80°Cに昇温した後、初期槽内モノマー組成をVdF/HFP=50/50モル%、1.52 MPaとなるようにモノマーを圧入した。ついでAPS 23.6 mgを5 ml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1.42 MPaに低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1.52 MPaとなるまで圧入した。このとき、ジヨウ素化合物I ($(CF_2)_4I$)の1.65 gを圧入した。昇圧、降圧を繰り返しつつ、3時間ごとにAPSの23.6 mg/純水5 ml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333 g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24.1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 ($ML_{1+10}(100^\circ C)$) は55であった。このフッ素ゴムをフッ素ゴムA1とする。

[0203] A2: 初期槽内モノマーをVdF/TFE/HFP=19/11/70モル%に、追加モノマーをVdF/TFE/HFP=51/20/29モル%に、ジヨウ素化合物I ($(CF_2)_4I$)を1.03 gに変更し、また、混合モノマーを15 g追加した時点で $ICH_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ を1.67 g追加したほかは、フッ素ゴムA1の製造方法と同様に重合して、固形分濃度23.2質量%のディスパージョンを得た。このフッ素ゴムの共重合組成はVdF/TFE/HFP=52/22/26 (モル%)であり、ムーニー粘度 ($ML_{1+10}(100^\circ C)$) は75であった。このフッ素ゴムをフッ素ゴムA2とする。

[0204] (カーボンブラック)

B1: HAF ($N_2SA=79 m^2/g$ 、DBP吸油量=101 ml/100 g)。東海カーボン(株)製の「シースト3」(商品名)

- [0205] B2 : MT ($N_2SA = 8 m^2 / g$ 、DBP吸油量 = $43 ml / 100 g$)
。Can carb Thermax社製の「N990」(商品名)
- [0206] B3 : FEF ($N_2SA = 42 m^2 / g$ 、DBP吸油量 = $115 ml / 100 g$)。東海カーボン(株)製の「シートSO」(商品名)
- [0207] B4 : ISAF ($N_2SA = 119 m^2 / g$ 、DBP吸油量 = $114 ml / 100 g$)。東海カーボン(株)製の「シート6」(商品名)
- [0208] (架橋剤)
2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン。日油(株)製の「パーヘキサ25B」(商品名)
- [0209] (架橋促進剤)
トリアリルイソシアヌレート(TAIC)。日本化成(株)製の「タイク」(商品名)
- [0210] (加工助剤)
ステアリルアミン(ファーミン86T)(花王(株)製)
- [0211] (受酸剤)
酸化亜鉛(一種)(堺化学工業(株)製)
- [0212] 実施例1
混練機(トーシン(株)製のTD35 100MB、ローター直径:30 cm、チップクリアランス:0.1 cm)を用いて、フロントローター回転数:29 rpm、バックローター回転数:24 rpmの混練条件で、フッ素ゴムA1の100質量部にカーボンブラックB1の30質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は170°Cであった。
- [0213] 続いて、8インチオープンロール(関西ロール(株)製)により、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の混練条件で、フッ素ゴムプレコンパウンドに架橋剤を1質量部、架橋促進剤(TAIC)を1.5質量部、酸化亜鉛1質量部を30分間かけて混練し、フッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練

物の最高温度は71℃であった。

[0214] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドに動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表1に示す。

[0215] また、このフッ素ゴムフルコンパウンドを160℃で30分間プレスして架橋を行い、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、引裂き強度を測定した。結果を表2に示す。

[0216] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' および貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表2に示す。

[0217] また、図1に示す金型を用い、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドから160℃30分間の架橋成形条件で蛇腹形状の複雑形状成形体を作製し、不良率を求めた。結果を表2に示す。

[0218] 実施例2～3

8インチオープンロール（関西ロール（株）製）により、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の条件で、フッ素ゴムA1の100質量部に表1に示す量のカーボンブラックB1～B2、架橋剤、架橋促進剤（TAIC）、酸化亜鉛を30分間かけて混練し、フッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は70℃であった。

[0219] 得られたフッ素ゴムフルコンパウンドについて、動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表1に示す。

[0220] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドを160℃で30分間プレスして架橋を行い、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、破断時引張強度、引張破断伸び、引裂き強度を測定した。結果を表2に示す。

[0221] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' および貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表2に示す。

[0222] また、図1に示す金型を用い、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドから

160℃30分間の架橋成形条件で蛇腹形状の複雑形状成形体を作製し、不良率を求めた。結果を表2に示す。

[0223] 実施例4

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の100質量部にカーボンブラックB3の20質量部、ステアリルアミンの0.5質量部、酸化亜鉛の1.0質量部を混練し、フッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は175℃であった。

[0224] 得られたフッ素ゴムプレコンパウンド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の混練条件で、架橋剤を0.75質量部、架橋促進剤（TAIC）を0.5質量部、ステアリルアミン0.5質量部を30分間かけて混練し、フッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は71℃であった。

[0225] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドに動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表1に示す。

[0226] また、この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、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、引裂き強度を測定した。結果を表2に示す。

[0227] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' および貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表2に示す。

[0228] また、図1に示す金型を用い、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドから170℃30分間の架橋成形条件で蛇腹形状の複雑形状成形体を作製し、不良率を求めた。結果を表2に示す。

[0229] 実施例5

カーボンブラックをカーボンブラック B 4 に変更した以外は実施例 4 と同じ条件でフッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は 168℃であった。また、架橋促進剤 (T A I C) を 4 質量部に変更した以外は実施例 4 と同じ条件でフッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は 73℃であった。

[0230] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドに動的粘弾性試験 2 を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表 1 に示す。

[0231] また、この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、厚さ 2 mm のシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、引裂き強度を測定した。結果を表 2 に示す。

[0232] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験 1 を実施し、損失弾性率 E'' および貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表 2 に示す。

[0233] また、図 1 に示す金型を用い、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドから 170℃ 30 分間の架橋成形条件で蛇腹形状の複雑形状成形体を作製し、不良率を求めた。結果を表 2 に示す。

[0234]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
配合 (質量部)					
フッ素ゴム A 1	100	100	100	100	100
フッ素ゴム A 2	—	—	—	—	—
カーボンブラック B 1	30	30	—	—	—
カーボンブラック B 2	—	—	30	—	—
カーボンブラック B 3	—	—	—	20	—
カーボンブラック B 4	—	—	—	—	20
架橋促進剤	1.5	1.5	1.5	0.5	4
架橋剤	1	1	1	0.75	0.75
酸化亜鉛	1	1	1	1	1
ステアリルアミン	—	—	—	1	1
差 $\delta G'$ (G' (1%) - G' (100%))	481	432	176	430	559

[0235]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
プレス架橋条件	160℃、 30分	160℃、 30分	160℃、 30分	170℃、 30分	170℃、 30分
架橋物の機械物性					
測定温度 25℃					
引張破断強度 (MPa)	22.6	22.5	11.3	13.4	23.1
引張破断伸び (%)	478	486	494	798	433
引裂き強度 (kN/m)	47.4	42.7	33.3	36.0	43.2
測定温度 160℃					
引張破断強度 (MPa)	7.2	6.3	3.5	3.5	6.0
引張破断伸び (%)	344	308	194	429	233
引裂き強度 (kN/m)	15.6	17.4	11.9	10.3	17.2
測定温度 200℃					
引張破断強度 (MPa)	5.9	5.6	2.7	2.9	4.9
引張破断伸び (%)	275	266	143	365	203
引裂き強度 (kN/m)	13.4	14.6	12.2	9.2	14.8
測定温度 230℃					
引張破断強度 (MPa)	4.5	4.5	2.4	2.2	3.7
引張破断伸び (%)	215	224	128	266	147
動的粘弾性試験 (160℃)					
貯蔵弾性率E' (kPa)	9486	8589	4862	3588	10656
損失弾性率E'' (kPa)	2078	1804	523	906	1970
蛇腹成形体の評価					
不良率 (%)	0	0	20	20	0

[0236] 実施例 6

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）においてフロントローター回転数：120rpm、バックローター回転数：107rpmに変更した以外は実施例5と同じ条件でフッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は175℃であった。また、架橋促進剤（TAIC）を0.5質量部に変更した以外は実施例5と同じ条件でフッ素ゴムフ

ルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は72℃であった。

[0237] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドに動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表3に示す。

[0238] また、この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、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、引裂き強度を測定した。結果を表4に示す。

[0239] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' および貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表4に示す。

[0240] また、図1に示す金型を用い、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドから170℃30分間の架橋成形条件で蛇腹形状の複雑形状成形体を作製し、不良率を求めた。結果を表4に示す。

[0241] 実施例7

フッ素ゴムをフッ素ゴムA2に変更した以外は実施例6と同じ条件でフッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は170℃であった。また、実施例6と同じ条件でフッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は70℃であった。

[0242] 次に、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドに動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表3に示す。

[0243] また、この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、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、引張破断伸び、引張強度、引裂き強度を測定した。結果を表4に示す。

[0244] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' および貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表4に示す。

[0245] また、図1に示す金型を用い、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドから170℃30分間の架橋成形条件で蛇腹形状の複雑形状成形体を作製し、不

良率を求めた。結果を表4に示す。

[0246] 比較例1

カーボンブラックをカーボンブラックB2に変更した以外は実施例7と同じ条件でフッ素ゴムプレコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は170℃であった。また、実施例6と同じ条件でフッ素ゴムフルコンパウンドを調製した。なお、排出された混練物の最高温度は70℃であった。

[0247] 得られたフッ素ゴムフルコンパウンドについて、動的粘弾性試験2を実施し、 $\delta G'$ を求めた。結果を表3に示す。

[0248] 次に、得られ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、厚さ2mmのシート状試験片を作製した。得られた架橋後のシートを用いて、破断時引張強度、引張破断伸び、引裂き強度を測定した。結果を表4に示す。

[0249] 更に、得られた架橋フッ素ゴムに動的粘弾性試験1を実施し、損失弾性率 E'' および貯蔵弾性率 E' を求めた。結果を表4に示す。

[0250] また、図1に示す金型を用い、得られたフッ素ゴムフルコンパウンドから170℃30分間の架橋成形条件で蛇腹形状の複雑形状成形体を作製し、不良率を求めた。結果を表4に示す。

[0251]

[表3]

	実施例 6	実施例 7	比較例 1
配合 (質量部)			
フッ素ゴム A 1	100	—	—
フッ素ゴム A 2	—	100	100
カーボンブラック B 1	—	—	—
カーボンブラック B 2	—	—	20
カーボンブラック B 3	—	—	—
カーボンブラック B 4	20	20	—
架橋促進剤	0.5	0.5	0.5
架橋剤	0.75	0.75	0.75
酸化亜鉛	1	1	1
ステアリルアミン	1	1	1
差 $\delta G'$ (G' (1%) - G' (100%))	652	609	152

[0252]

[表4]

	実施例6	実施例7	比較例1
プレス架橋条件	170℃、30分	170℃、30分	170℃、30分
架橋物の機械物性			
測定温度25℃			
引張破断強度 (MPa)	19.6	21.6	10.5
引張破断伸び (%)	688	348	540
引裂き強度 (kN/m)	39.0	34.4	20.6
測定温度160℃			
引張破断強度 (MPa)	3.8	4.6	1.3
引張破断伸び (%)	404	190	57
引裂き強度 (kN/m)	14.8	13.2	5.4
測定温度200℃			
引張破断強度 (MPa)	3.2	3.8	1.0
引張破断伸び (%)	343	166	45
引裂き強度 (kN/m)	12.7	11.4	4.6
測定温度230℃			
引張破断強度 (MPa)	2.5	2.9	0.9
引張破断伸び (%)	263	118	32
動的粘弾性試験 (160℃)			
貯蔵弾性率E' (kPa)	6084	9156	3169
損失弾性率E'' (kPa)	1492	1676	381
蛇腹成形体の評価			
不良率 (%)	0	0	100

符号の説明

[0253] 1 : 成形体

12、22 : 凸部

21 : プライマーバルブ

23 : 吐出側 (エンジン側) ホース

24 : 吸入側 (燃料タンク側) ホース

H1 : 成形体の凸部の高さ

W 1 : 成形体の凸部の幅

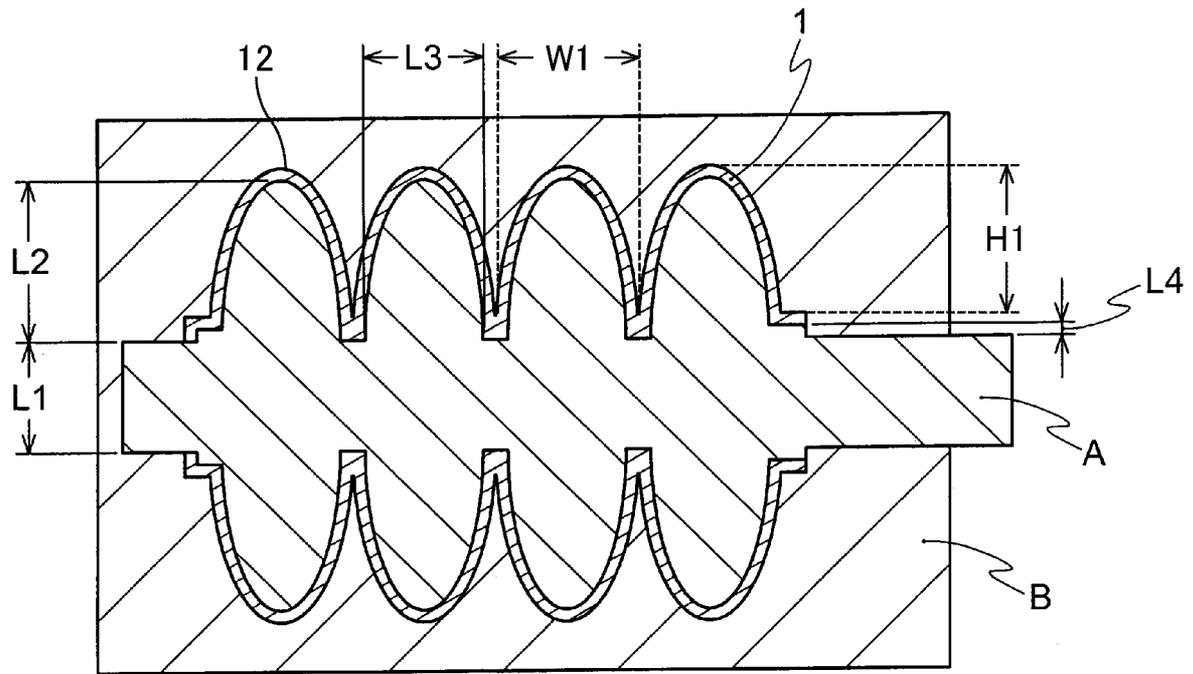
請求の範囲

- [請求項1] フッ素ゴム（A）およびカーボンブラック（B）を含むフッ素ゴム組成物を架橋成形して得られる架橋フッ素ゴム層を有し、架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験（測定温度：160℃、引張歪み：1%、初期加重：157cN、周波数：10Hz）において、損失弾性率E''が、400kPa以上6000kPa以下である複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項2] 架橋フッ素ゴム層が、動的粘弾性試験（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以下である請求項1記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項3] フッ素ゴム組成物は、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または2記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項4] カーボンブラック（B）が、窒素吸着比表面積（N₂SA）が5～180m²/gであって、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が40～180ml/100gであるカーボンブラックである請求項1～3のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項5] 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1～4のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項6] フッ素ゴム組成物が、架橋剤（C）および／または架橋助剤（D）を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項7] 架橋フッ素ゴム層が、160℃における引張破断伸びが140～700%である請求項1～6のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム

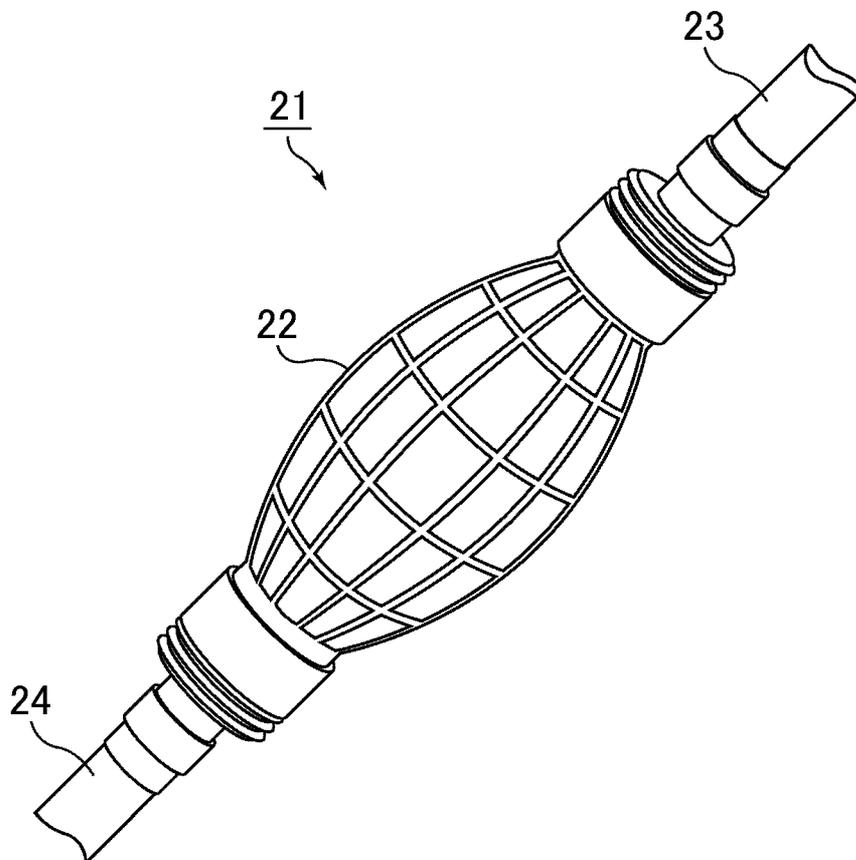
成形体。

- [請求項8] 架橋フッ素ゴム層が、160℃における破断時引張強度が3～20MPaである請求項1～7のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項9] 架橋フッ素ゴム層が、160℃における引裂き強度が3～30kN/mである請求項1～8のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項10] 架橋フッ素ゴム層が、200℃における引張破断伸びが110～700%である請求項1～9のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項11] 架橋フッ素ゴム層が、200℃における破断時引張強度が2～20MPaである請求項1～10のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項12] 架橋フッ素ゴム層が、200℃における引裂き強度が3～30kN/mである請求項1～11のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項13] 蛇腹構造成形体である請求項1～12のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項14] ジョイント部材である請求項1～13のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項15] ブーツである請求項1～13のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項16] グロメットである請求項1～13のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。
- [請求項17] プライマervalブである請求項1～13のいずれか1項に記載の複雑形状フッ素ゴム成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L27/12(2006.01) i, C08J5/00(2006.01) i, C08K3/04(2006.01) i</i>												
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) <i>C08L27/12, C08J5/00, C08K3/04</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2011</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2011</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2011</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011									
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	JP 2003-013041 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 15 January 2003 (15.01.2003), claims; examples (Family: none)	1-17										
X	JP 03-122153 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 May 1991 (24.05.1991), claims; examples (Family: none)	1-17										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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											
“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)	“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											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“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 17 October, 2011 (17.10.11)		Date of mailing of the international search report 25 October, 2011 (25.10.11)										
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer										
Facsimile No.		Telephone No.										

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L27/12(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L27/12, C08J5/00, C08K3/04		
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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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) WPI		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-013041 A (三菱電線工業株式会社) 2003.01.15, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-17
X	JP 03-122153 A (旭化成工業株式会社) 1991.05.24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-17
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 10. 2011	国際調査報告の発送日 25. 10. 2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 車谷 治樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4165