

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-527114

(P2014-527114A)

(43) 公表日 平成26年10月9日(2014.10.9)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C08L 27/12 (2006.01)		C O 8 L 27/12	4 J 0 0 2
C08K 3/04 (2006.01)		C O 8 K 3/04	
C08K 5/14 (2006.01)		C O 8 K 5/14	
C08K 5/103 (2006.01)		C O 8 K 5/103	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-528389 (P2014-528389)	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイリミ ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成24年6月26日 (2012. 6. 26)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成26年2月21日 (2014. 2. 21)	(72) 発明者	森 麻樹夫 神奈川県平塚市新町5-28
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/044102		
(87) 国際公開番号	W02013/032571		
(87) 国際公開日	平成25年3月7日 (2013. 3. 7)		
(31) 優先権主張番号	13/222, 029		
(32) 優先日	平成23年8月31日 (2011. 8. 31)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性フルオロエラストマー組成物およびそれから製造されたホットエアホース

(57) 【要約】

本発明は、過酸化化物硬化性フルオロエラストマーと、 $25 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ の窒素吸着比表面積 (N2SA) および $50 \sim 140 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ のフタル酸ジブチル吸収量 (DBP) を有する、フルオロエラストマー100重量部当たり8～25重量部のカーボンブラックと、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1個のエステル基を有する、フルオロエラストマー100重量部当たり0.1～8重量部の可塑剤と、を含む硬化性フルオロエラストマー組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- A) 過酸化合物硬化性フルオロエラストマーと、
 B) $25 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ の窒素吸着比表面積および $50 \sim 140 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ のフタル酸ジブチル吸収量を有する、フルオロエラストマー 100 重量部当たり $8 \sim 25$ 重量部のカーボンブラックと、
 C) 少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合および少なくとも 1 個のエステル基を有する、フルオロエラストマー 100 重量部当たり $0.1 \sim 8$ 重量部の可塑剤と、
 D) フルオロエラストマー 100 重量部当たり $0.25 \sim 2$ 重量部の有機過酸化合物と、
 E) フルオロエラストマー 100 重量部当たり $0.3 \sim 1.3$ 重量部の多官能性助剤と、
 を含む硬化性フルオロエラストマー組成物。

10

【請求項 2】

前記可塑剤が、アクリレート、メタクリレートおよびエタクリレートからなる群から選択される少なくとも 1 種のアクリレートを含む、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記可塑剤が、トリメチロールプロパントリメタクリレート、多価アルコールエタクリレート、多価アルコールメタクリレートおよび多価アルコールアクリレートからなる群から選択される、請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記カーボンブラックが、HAF、ISAF、SAF、SRF-HS-HM および FEF からなる群から選択される、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 5】

JIS K6300 に準拠し、ML (1 + 4)、100 で測定された、最大で 80 までのムーニー粘度を有する、請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の組成物から製造された硬化高温エアホース。

【請求項 7】

JIS K6251 に準拠して、230 で少なくとも 120 % の破断点伸びを有する、請求項 6 に記載の高温エアホース。

【請求項 8】

JIS K6253 に準拠して、23 で 73 ~ 85 ポイントのデュロ A 硬度を有する、請求項 6 に記載の高温エアホース。

30

【請求項 9】

JIS K6257 に準拠して測定された、230 で 168 時間オープン加熱老化後に 8 ポイント以下の硬度の変化を有する、請求項 6 に記載の高温エアホース。

【請求項 10】

230 で 70 時間にわたる 25 % 圧縮後に (大形試験片、JIS K6262 に従って測定された)、70 % 以下の圧縮永久ひずみを有する、請求項 6 に記載の高温エアホース。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、過酸化合物硬化性フルオロエラストマーと、 $25 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ の窒素吸着比表面積 (N2SA) および $50 \sim 140 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ のフタル酸ジブチル (DBP) 吸収量を有するカーボンブラックと、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合および少なくとも 1 個のエステル基を有する可塑剤とを含む、硬化性フルオロエラストマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

排ガス規制の強化のために、ターボチャージャー付きエンジンを有する乗り物の割合が

50

増加している。また、ターボチャージャー付きエンジンでエアダクトが曝される温度も高くなっている。フルオロエラストマーは、典型的には高温エアダクトに用いられている。

【0003】

ターボチャージャー用ホースは、運転中に高温で反復振動を受ける。したがって、ホースに用いられるゴムは、力学的疲労および高温に対して十分な耐性を有するべきである。力学的疲労性能は、典型的には室温と高温の両方で破断時伸び（Eb）によって評価される。Ebが大きければ大きいほど、耐疲労性はより良好である。Ebは、静的熱老化の間に低下する傾向がある。したがって、高温で適切な性能を保証するためには、室温での高い初期Ebが有利である。

【0004】

比較的低い架橋密度および／または比較的低いフィラー補強を用いることによって、少なくとも350%の室温での高いEbを有するフッ化ゴムを作製することは可能である。しかし、従来の手段によって高温に必要なEbを得ることは難しい。高温でのゴムの物理的特性は、通常エントロピー弾性よりもむしろ、内部エネルギー（すなわち、エネルギー弾性）の要素によって支配される。内部エネルギーは、フィラー要素に主に起因する。

【0005】

カーボンブラックは、ゴム配合に用いられる典型的な補強フィラーである。比較的低い表面積のカーボンブラック（例えば、MT、N990）が、典型的にはフルオロエラストマー配合に用いられ、補強効果は通常低い。これは、フルオロエラストマーコンパウンドにとって高温でEb性能不良をもたらす。高補強性カーボンブラック（例えば、HAF、N330）は、高温破断点伸びを改善する。しかしながら、高補強性カーボンブラックを含有するフルオロエラストマー組成物のムーニー粘度は、しばしば高過ぎて、ホース中に容易に押し出せない。

【0006】

可塑剤は、エラストマー組成物のムーニー粘度を低下させることが知られている。しかしながら、ゴム業界で用いられる可塑剤のほとんどは、フルオロエラストマー硬化温度およびターボチャージャー用ホースが用いられる温度で退色しやすい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

良好な高温Ebを有する硬化物品を生成し、かつ組成物をホースに容易に加工するために十分に低いムーニー粘度を有する硬化性フルオロエラストマー組成物を有することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様は、

A) 過酸化物硬化性フルオロエラストマーと、

B) $25 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ の窒素吸着比表面積および $50 \sim 140 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ のフタル酸ジブチル吸収量を有する、フルオロエラストマー100重量部当たり8～25重量部のカーボンブラックと、

C) 少なくとも1つの炭素-炭素二重結合および少なくとも1個のエステル基を有する、フルオロエラストマー100重量部当たり0.1～8重量部の可塑剤と、

D) フルオロエラストマー100重量部当たり0.25～2重量部の有機過酸化物と、

E) フルオロエラストマー100重量部当たり0.3～1.3重量部の多官能性助剤と、を含む硬化性フルオロエラストマー組成物を提供する。

【0009】

本発明の別の態様は、上記のフルオロエラストマーから製造されたホットエアホースである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

10

20

30

40

50

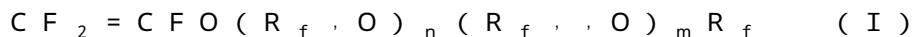
本発明は、硬化性フルオロエラストマー組成物およびそれから製造されたホットエアホースに関する。「フルオロエラストマー」とは、非晶質エラストマー性フルオロポリマーを意味する。フルオロエラストマーは、少なくとも53重量パーセントのフッ素、好ましくは63～72重量%のフッ素を含む。本発明の組成物で用いられてもよいフルオロエラストマーは、フルオロエラストマーの重量に基づいて、フッ化ビニリデン(VF₂)の共重合単位を25～70重量パーセント含む。フルオロエラストマー中の残りの単位は、フッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル、炭化水素オレフィンおよびこれらの混合物からなる群から選択される、前記VF₂とは異なる1種以上のさらなる共重合モノマーを含む。

【0011】

VF₂と共重合可能なフッ素含有オレフィンには、限定されるものではないが、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)、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(1-HFPF)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)およびフッ化ビニルが含まれる。

【0012】

VF₂と共重合可能なフッ素含有ビニルエーテルには、限定されるものではないが、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルが含まれる。モノマーとしての使用に好適なパーフルオロ(アルキルビニル)エーテル(PAVE)は、式

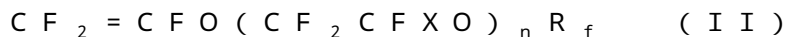


(式中、R_f、およびR_f、は、異なる直鎖または分岐の2～6個の炭素原子のパーフルオロアルキレン基であり、mおよびnは、独立して0～10であり、R_fは、1～6個の炭素原子のパーフルオロアルキル基である)

のものを含む。

【0013】

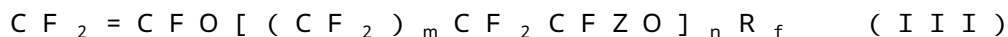
好ましいクラスのパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルは、式



(式中、Xは、FまたはCF₃であり、nは、0～5であり、R_fは、1～6個の炭素原子のパーフルオロアルキル基である)の組成物を含む。

【0014】

最も好ましいクラスのパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルは、nが0または1であり、R_fが1～3個の炭素原子を有するエーテルを含む。このようなパーフッ素化エーテルの例には、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)およびパーフルオロ(プロピルビニル)エーテル(PPVE)が含まれる。他の有用なモノマーは、式

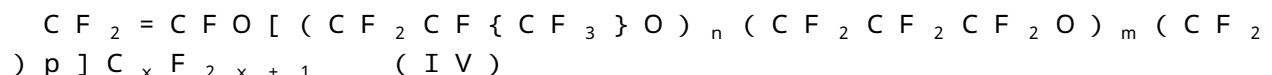


(式中、R_fは、1～6個の炭素原子を有するパーフルオロアルキル基であり、m=0または1、n=0～5、Z=FまたはC₃F₇である)

の化合物を含む。このクラスの好ましいメンバーは、R_fがCF₃であり、m=0、n=1であるものである。

【0015】

さらなるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)モノマーは、式

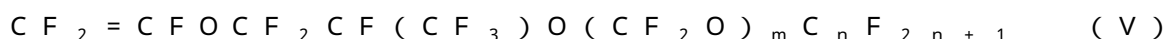


(式中、mおよびnは、独立して=0～10、p=0～3、x=1～5である)

の化合物を含む。このクラスの好ましいメンバーは、n=0～1、m=0～1、x=1であるものを含む。

【0016】

有用なパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルの他の例は、



(式中、n=1～5、m=1～3、かつ好ましくはn=1である)

を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

P A V E の共重合単位が、本発明で用いられるフルオロエラストマー中に存在する場合、P A V E 含有量は、一般にフルオロエラストマーの全重量に基づいて、25 ~ 75 重量パーセントの範囲である。パーフルオロ（メチルビニル）エーテルが用いられる場合、フルオロエラストマーは、好ましくは30 ~ 55 重量%の共重合P M V E 単位を含む。

【 0 0 1 8 】

本発明の組成物中に用いられてもよい他のフルオロエラストマーは、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニル）エーテル、好ましくはP M V E とのコポリマーを含む。このようなフルオロエラストマーは、典型的には30 ~ 55 重量%の共重合P M V E 単位を含む。

10

【 0 0 1 9 】

本発明の組成物中で用いられるフルオロエラストマーは、過酸化物硬化性であり、それらが、ヨウ素および/または臭素硬化部位を有することを意味する。これらの硬化部位の供給源は、共重合硬化部位モノマーおよび/または硬化部位含有連鎖移動剤の存在下でフルオロエラストマーの重合の結果として生じるものであり得る。

【 0 0 2 0 】

好適な硬化部位モノマーの例には、i) 臭素含有オレフィン、i i) ヨウ素含有オレフィン、i i i) 臭素含有ビニルエーテル、およびi v) ヨウ素含有ビニルエーテルが含まれる。

【 0 0 2 1 】

臭素硬化部位モノマーは、他のハロゲン、好ましくはフッ素を含んでもよい。臭素化オレフィン硬化部位モノマーの例は、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$; プロモトリフルオロエチレン ; 4 - プロモ - 3 , 3 , 4 , 4 - テトラフルオロブテン - 1 (B T F B) ; ならびにその他のもの、例えば、臭化ビニル、1 - プロモ - 2 , 2 - ジフルオロエチレン ; パーフルオロアリルプロミド ; 4 - プロモ - 1 , 1 , 2 - トリフルオロブテン - 1 ; 4 - プロモ - 1 , 1 , 3 , 3 , 4 , 4 - ヘキサフルオロブテン ; 4 - プロモ - 3 - クロロ - 1 , 1 , 3 , 4 , 4 - ペンタフルオロブテン ; 6 - プロモ - 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオロヘキセン ; 4 - プロモパーフルオロブテン - 1 および 3 , 3 - ジフルオロアリルプロミドである。本発明で有用な臭素化ビニルエーテル硬化部位モノマーには、2 - プロモ - パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、および $\text{CF}_2\text{Br} - \text{R}_f - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ (R_f は、パーフルオロアルキレン基である) のクラスのフッ素化合物、例えば、 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ 、および $\text{ROCF} = \text{CFBr}$ または $\text{ROCB}r = \text{CF}_2$ (ここで、R は、低級アルキル基またはフルオロアルキル基である) のクラスのフルオロビニルエーテル、例えば、 $\text{CH}_3\text{OCF} = \text{CFBr}$ または $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CFBr}$ が含まれる。

20

30

【 0 0 2 2 】

好適なヨウ素化硬化部位モノマーは、式 : $\text{CH}R = \text{CH} - \text{Z} - \text{CH}_2\text{CH}R - \text{I}$ (式中、R は - H または - CH_3 であり ; Z は、1 個以上のエーテル酸素原子を任意選択的に含有する、直鎖もしくは分岐の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ (パー) フルオロアルキレン基、または米国特許第 5 , 6 7 4 , 9 5 9 号明細書に開示されたとおりの (パー) フルオロポリオキシアルキレン基である) のヨウ素化オレフィンを含む。有用なヨウ素化硬化部位モノマーの他の例は、米国特許第 5 , 7 1 7 , 0 3 6 号明細書に開示された通りの、式 : $\text{I} (\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n \text{OCF} = \text{CF}_2$ および $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF}_2\text{O}]_n \text{CF} = \text{CF}_2$ など (式中、 $n = 1 \sim 3$ である) の不飽和エーテルである。さらに、ヨードエチレン、4 - ヨード - 3 , 3 , 4 , 4 - テトラフルオロブテン - 1 (I T F B) ; 3 - クロロ - 4 - ヨード - 3 , 4 , 4 - トリフルオロブテン ; 2 - ヨード - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 1 - (ビニルオキシ) エタン ; 2 - ヨード - 1 - (パーフルオロビニルオキシ) - 1 , 1 , - 2 , 2 - テトラフルオロエチレン ; 1 , 1 , 2 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヨード - 1 - (パーフルオロビニルオキシ) プロパン ; 2 - ヨードエチルビニルエーテル ; 3 , 3 , 4 , 5 , 5 , 5 - ヘキサフルオロ - 4 - ヨードペンテン ; および

40

50

ヨードトリフルオロエチレンを含む好適なヨウ素化硬化部位モノマーが、米国特許第 4, 694, 045 明細書に開示されている。ヨウ化アリルおよび 2 - ヨード - パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテルも、有用な硬化部位モノマーである。

【0023】

硬化部位モノマーの単位は、本発明の硬化物品に用いられるフルオロエラストマー中に存在する場合、典型的には 0.05 ~ 10 重量% (フルオロエラストマーの全重量に基づいて)、好ましくは 0.05 ~ 5 重量%、最も好ましくは 0.05 ~ 3 重量%のレベルで存在する。

【0024】

共重合硬化部位モノマーに加えてまたは代替的に、ヨウ素含有末端基、臭素含有末端基またはこれらの混合物は、任意選択的に、フルオロエラストマーの調製の間に連鎖移動剤または分子量調節剤の使用の結果としてフルオロエラストマーポリマー鎖末端の片方または両方に存在していてもよい。連鎖移動剤の量は、用いられる場合、0.005 ~ 5 重量%、好ましくは 0.05 ~ 3 重量%の範囲でフルオロエラストマー中のヨウ素または臭素のレベルをもたらしように計算される。

【0025】

連鎖移動剤の例には、ポリマー分子の片末端または両末端で結合ヨウ素の取込みをもたらすヨウ素含有化合物が含まれる。ヨウ化メチレン; 1, 4 - ジヨードパーフルオロ - n - ブタン; および 1, 6 - ジヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロヘキサンは、このような剤の代表的なものである。他のヨウ素化連鎖移動剤には、1, 3 - ジヨードパーフルオロプロパン; 1, 6 - ジヨードパーフルオロヘキサン; 1, 3 - ジヨード - 2 - クロロパーフルオロプロパン; 1, 2 - ジ(ヨードジフルオロメチル) - パーフルオロシクロブタン; モノヨードパーフルオロエタン; モノヨードパーフルオロブタン; 2 - ヨード - 1 - ヒドロパーフルオロエタンなどが含まれる。欧州特許出願公開第 0 8 6 8 4 4 7 A 1 号明細書に開示されたシアノ - ヨウ素連鎖移動剤も含まれる。ジヨウ素化連鎖移動剤が特に好ましい。

【0026】

臭素化連鎖移動剤の例には、1 - ブロモ - 2 - ヨードパーフルオロエタン、1 - ブロモ - 3 - ヨードパーフルオロプロパン、1 - ヨード - 2 - ブロモ - 1, 1 - ジフルオロエタンおよび米国特許第 5, 151, 492 号明細書に開示されたものなどの他のものが含まれる。

【0027】

本発明で用いられてもよい具体的なフルオロエラストマーには、限定されるものではないが、少なくとも 53 重量%のフッ素を有し、かつ i) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレン、ii) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン、iii) フッ化ビニリデン、パーフルオロ(メチルビニル)エーテルおよびテトラフルオロエチレンならびに iv) テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ(メチルビニル)エーテルの共重合単位を含むものが含まれる。簡単にするために、ヨウ素および/または臭素含有硬化部位は、これらのコポリマー上に示されない。しかしながら、これらのフルオロエラストマーは、過酸化物硬化性であり、したがってそれらは上記のとおりヨウ素および/または臭素硬化部位を有することが理解される。

【0028】

本発明で用いられるカーボンブラックフィラーは、25 ~ 130 (好ましくは 25 ~ 80) m^2/g の窒素吸着比表面積 (ASTM D - 6556) および 50 ~ 140 (好ましくは 90 ~ 125) $\text{ml}/100\text{g}$ のフタル酸ジブチル吸収量 (ASTM D - 2424) の特定の範囲を有する。このような種類のカーボンブラックの例には、限定されるものではないが、HAF (ASTM N330)、ISAF (ASTM N220)、SAF (ASTM N110)、SRF - HS - HM (N774) および FEF (N550) が含まれる。FEF が好ましい。種々のカーボンブラックの混合物が用いられてもよい。

【0029】

10

20

30

40

50

本発明の硬化性組成物中に用いられるカーボンブラックの量は、フルオロエラストマー 100 重量部当たり 8 ~ 25 (好ましくは 15 ~ 20) 重量部である。

【0030】

本発明で用いられてもよい可塑剤は、少なくとも 1 つの炭素 - 炭素二重結合および少なくとも 1 個のエステル基を含むものである。典型的には、可塑剤は、少なくとも 1 個のアクリレート、メタクリレートまたはエタクリレート基を含む。このような可塑剤の具体的な例には、限定されるものではないが、トリメチロールプロバントリメタクリレート、多価アルコールエタクリレート、多価アルコールメタクリレートおよび多価アルコールアクリレートが含まれる。用いられる可塑剤の量は、フルオロエラストマー 100 重量部当たり 0.1 ~ 8 (好ましくは 1 ~ 4) 重量部の可塑剤である。

10

【0031】

フルオロエラストマー、カーボンブラックおよび可塑剤は、内部ミキサー (例えば、Banbury (登録商標)、ニーダーまたは Intermix (登録商標)) 中で混合される。他の成分 (有機過酸化物を除く) もこの時点で混合されてもよい。

【0032】

本発明で用いられるフルオロエラストマー組成物を架橋するために用いられる硬化剤のレベルは、破断点伸びおよび圧縮永久ひずみなどの特性をバランスさせるように設定される。硬化剤のレベルが低ければ低いほど、破断点伸びはより高いが、硬化剤のレベルが低いと、高温で望ましくなく高い圧縮永久ひずみを生じる。

20

【0033】

多官能性助剤 (例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレートまたはトリメタリルイソシアヌレート) のレベルは、フルオロエラストマー 100 重量部当たり 0.3 ~ 1.3、好ましくは 0.5 ~ 1.0 重量部である。

【0034】

本発明の組成物における使用に適した有機過酸化物には、限定されるものではないが、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、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) オクタン、n - ブチル - 4, 4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) バレレート、2, 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ブタン、2, 5 - ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロキシパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、アルファ, アルファ' - ビス (t - ブチルパーオキシ - m - 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) ヘキセン - 3、ベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシベンゼン; 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチルパーオキシマレイン酸、および t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートが含まれる。有機過酸化物の好ましい例には、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジクミルパーオキシド、およびアルファ, アルファ' - ビス (t - ブチルパーオキシ - m - イソプロピル) ベンゼンが含まれる。有機過酸化物のレベルは、フルオロエラストマー 100 重量部当たり 0.25 ~ 2、好ましくは 0.7 ~ 1.5 重量部である。

30

40

【0035】

有機過酸化物硬化剤は、早期加硫を防ぐために 120 未満の温度でフルオロエラストマーと、カーボンブラックと、可塑剤との混合物に添加される。典型的には、過酸化物は、内部ミキサー中によりはむしろ、ロールミル上で添加される。得られた硬化性組成物は、ML (1 + 4)、100 で、80 以下のムーニー粘度を有する。ムーニー粘度は、JIS K 6300 に準拠して測定される。

【0036】

次いで、硬化性組成物は、本発明の硬化ホットエアホースを製造するために、成形 (例えば、押出し) および硬化される。フルオロエラストマーは、ホース全体、またはよりありそうには、多層ホースの内層を形成し得る。典型的な硬化条件は、プレス中 180 で

50

10 分間、続いて空気オーブン中 200 で 4 時間である。

【0037】

任意選択的に、本発明の硬化ホットエアホースは、例えば、加工助剤、着色剤、酸受容体などの、ゴム業界で通常用いられるさらなる成分を含有してもよい。

【0038】

本発明の硬化（すなわち、架橋）ホットエアホース（例えば、ターボチャージャー用ホース）は、耐熱性と機械的性能との顕著なバランスを有する。本発明の組成物から製造された硬化ゴムは、230 で 120 % 以上（好ましくは 130 %）の破断点伸び（Eb）を示す。23 での硬度（デュロ A、JIS K 6253）は、73 ~ 85 ポイントである。230 で 168 時間オープン加熱老化後の硬度の変化（JIS K 6257 に準拠して測定された）は、8 ポイント以下である。230 で 70 時間にわたる 25 % 圧縮後の圧縮永久ひずみ（大形試験片、JIS K 6262 に準拠して測定された）は、70 % 以下である。

10

【0039】

上記のフルオロエラストマー化合物は、高温で動的耐疲労性を必要とする他の用途、例えば、ダイヤフラムにおいても有用である。

【実施例】

【0040】

試験方法

ムーニー粘度	JIS	K 6300
デュロ A 硬度	JIS	K 6253
引張特性	JIS	K 6251
圧縮永久ひずみ	JIS	K 6262

20

【0041】

本発明は、以下の実施例によってさらに例証されるが、限定されるものではない。

【0042】

実施例 1

本発明の硬化性組成物（試料 1 ~ 4）および比較組成物（試料 A ~ F）を 1.0 L のニーダー内部ミキサー中で作製した。最初に、フルオロエラストマーを混合チャンバーに加え、混合を開始した。ポリマー温度が少なくとも 90 になった後、有機過酸化物を除いて、他の成分を添加した。混合は、40 ~ 60 rpm のローター速度で数分間であった。組成物の温度が 130 を超えて増加した時は、混合を減速した。組成物を取り除いた。次いで、帯状に連なる組成物をロールミル上で作製し、有機過酸化物を加えて、硬化性組成物を形成した。

30

【0043】

配合を表 I に示す。硬化スラブシートのムーニー粘度および物理的特性を表 II に示す。スラブシートは、180 で 10 分間プレス硬化させ、続いてオープン中 200 で 4 時間後硬化させた。

【0044】

【表 1】

表 I

配合、phr ¹	試料 A	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 B	試料 C	試料 D	試料 E	試料 F
フルオロエラストマー ²	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
MT (N990) ³	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SRF (N774) ⁴	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0
FEF (N550) ⁵	0	0	20	15	0	5	30	15	15	15
HAF (N330) ⁶	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
加工助剤 ⁷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
有機過酸化化物 ⁸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
助剤 ⁹	1	0.8	0.5	0.8	0.6	1	0.5	0.8	0.8	0.8
可塑剤 ¹⁰	3	3	3	3	3	3	3	0	10	0
可塑剤 ¹¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3

¹ ゴム、すなわち、フルオロエラストマー100 重量部当たりの成分重量部

² Viton[®] GBL200S (DuPont から入手可能)

³ Thermax N990 (Cancarb Ltd.から入手可能)

⁴ Asahi #50 (Asahi Carbon から入手可能)

⁵ Asahi #60 (Asahi Carbon から入手可能)

⁶ Asahi #70 (Asahi Carbon から入手可能)

⁷ HT-290 加工助剤 (Struktrol から入手可能)

⁸ Perhexa 25B40 (Akzo から入手可能)

⁹ トリアリルイソシアヌレート (DuPont から Diak 7 として入手可能)

¹⁰ SR350 トリメチロールプロパンメタクリレート (Sartomer から入手可能)

¹¹ ADK Cizer RS-735 従来の可塑剤 (ポリエーテルエステル) (Adeka から入手可能)

【表 2】

表 II

	試料 A	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 B	試料 C	試料 D	試料 E	試料 F
ムーニー粘度、 ML(1+4) (100°C)	56.4	67.4	79.2	68.8	62.4	53.8	100.9	88.8	39	71.5
Duro A 硬度 (25°C)、ポイント	71	78	81	76	73	67	87	72	87	69
Eb (230°C、%)	90	120	150	140	170	110	130	100	70	190
230°Cで 168 時間 後の硬度の変化、 ポイント	+1	+3	+4	+4	+4	-1	+6	+5	-2	+11
圧縮永久ひずみ、 70 時間、230°C、 25% 圧縮、%	37	48	63	48	57	31	77	42	46	98

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/044102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K5/103 C08L15/02 C08L27/12
ADD.

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)

C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 2012/095151 A1 (TERADA JUNPEI [JP] ET AL) 19 April 2012 (2012-04-19) example 4 paragraph [0181] -----	1-5
A	US 2008/249240 A1 (BANDYOPADHYAY PRADIP K [US]) 9 October 2008 (2008-10-09) paragraphs [0032], [0037]; table 2 -----	1-10
A	EP 0 940 433 A1 (ROHM & HAAS [US]) 8 September 1999 (1999-09-08) paragraphs [0045], [0053]; example 9 -----	1-10

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

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2012

Date of mailing of the international search report

04/09/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Scheunemann, Sven

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/044102

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012095151 A1	19-04-2012	US 2012095151 A1 WO 2012026556 A1	19-04-2012 01-03-2012
US 2008249240 A1	09-10-2008	CA 2682977 A1 CN 101652423 A EP 2150580 A1 JP 2010523764 A KR 20100015950 A RU 2009136694 A TW 200902620 A US 2008249240 A1 WO 2008124260 A1	16-10-2008 17-02-2010 10-02-2010 15-07-2010 12-02-2010 20-05-2011 16-01-2009 09-10-2008 16-10-2008
EP 0940433 A1	08-09-1999	AU 1742999 A BR 9901075 A CN 1228453 A DE 69902066 D1 DE 69902066 T2 EP 0940433 A1 JP 11293043 A TW 1242024 B US 6300407 B1	16-09-1999 01-02-2000 15-09-1999 14-08-2002 06-02-2003 08-09-1999 26-10-1999 21-10-2005 09-10-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

F ターム(参考) 4J002 BD121 BD141 DA036 EH077 EK039 EK049 EK089 EU188 EU198 FD016
FD027 FD149 FD158 GG00 GN00 GT00