

(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
2010年8月5日(05.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/087474 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/12 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051341
- (22) 国際出願日: 2010年2月1日(01.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-021265 2009年2月2日(02.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 東レ・ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西林 浩文 (NISHIBAYASHI, Hirofumi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 岸根 充 (KISHINE, Mitsuru) [JP/US]; 10962 ニューヨーク州、オレンジバーグ、オリンピックドライブ 20 ダイキン アメリカ インコーポレーテッド内 New York (US). 小林 和男 (KOBAYASHI, Kazuo) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市

原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 朝日奈 宗太 (ASAHINA, Sohta); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番2号 NSビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, 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, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, 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))

(54) Title: COMPOSITION FOR PEROXIDE CROSSLINKING AND CROSSLINKED MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: パーオキサイド架橋用組成物および架橋成形品

(57) Abstract: A composition for peroxide crosslinking which can give a crosslinked and molded fluororubber article combining excellent fuel oil resistance with excellent freeze resistance. The composition for peroxide crosslinking comprises (A) a peroxide-crosslinkable fluororubber, (B) particles of a crosslinked silicone rubber which have a true specific gravity of 0.99-1.20, and (C) a peroxide crosslinking agent.

(57) 要約: 優れた耐燃料油性と優れた耐寒性を兼ね備えたフッ素ゴム架橋成形品を提供することができるパーオキサイド架橋用組成物であって、(A)パーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム、(B)真比重が0.99~1.20であるシリコンゴム架橋粒子、および(C)パーオキサイド架橋剤を含むパーオキサイド架橋用組成物を提供する。



WO 2010/087474 A1

明 細 書

発明の名称： パーオキサイド架橋用組成物および架橋成形品

技術分野

[0001] 本発明は優れた耐燃料油性と優れた耐寒性を兼ね備えたフッ素ゴム架橋成形品を提供することができるパーオキサイド架橋用組成物に関する。

背景技術

[0002] フッ素ゴムは、耐燃料透過性、摺動性、耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気的性質などの特性に優れ、自動車、産業機械、OA機器、電気電子機器等の幅広い分野で使用されている。

[0003] たとえば、自動車産業においては、エンジンならびに周辺装置、AT装置、燃料系統ならびに周辺装置などに封止剤等として使用されているが、近年の環境規制に伴い、S H E D (Sealed Housing for Evaporative Determination) 規制が強化されており、特に耐燃料透過性を有する燃料系ゴム材料の開発が望まれている。また、燃料系ゴム材料は、耐燃料透過性のほかに、シーリング性、加工性、耐油性、耐寒性などの諸特性も要求されており、フッ素ゴムでは耐寒性が不十分であり、一方、シリコンゴムでは耐熱性、耐油性や耐燃料透過性が不十分であった。

[0004] この問題を解決するために、フッ素ゴムとシリコンゴムとを複合化した複合材料が種々検討されている。これら2種のゴムはお互いに補完し合う特性を有することから、ブレンド、アロイなどでうまく複合化できれば新たな素材を提供することができる。

[0005] また、シリコンゴム架橋粒子をパーオキサイド架橋可能なフッ化ビニリデン系のフッ素ゴムに配合することは公知であり、たとえば特許文献1ではエポキシ基含有シリコンゴムパウダー（真比重0.97）を配合することにより、耐熱性、耐油性、耐低温衝撃ぜい化性が改良されるとされている。

[0006] また特許文献2には、耐燃料透過性と耐寒性を両立させるために、パーオキサイド架橋可能なフッ素ゴムに含フッ素シリコンゴム架橋粒子を配合す

ることが提案されている。この特許文献2では含フッ素シリコーンゴム架橋粒子の真比重は記載されていないが、実際に使用されている含フッ素シリコーンゴム架橋粒子の真比重は1.20を超えるものである。

- [0007] さらに特許文献3に、耐燃料透過性とシール性を兼ね備えた成形品を与えるパーオキサイド架橋用組成物が記載されており、その課題をパーオキサイド架橋可能なフッ素ゴムにシリコーン生ゴムまたはシリコーンゴム架橋粒子とオニウム塩を併用することにより解決している。しかし、この特許文献3でも含フッ素シリコーンゴム架橋粒子の真比重は記載されておらず、また、実際に使用されている含フッ素シリコーンゴム架橋粒子の真比重は0.99を下回るか1.20を超えるものである。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平4-293950号公報
特許文献2：国際公開第2007/105754号パンフレット
特許文献3：特開2008-45001号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] フッ素ゴムの耐寒性を改良するためにシリコーン架橋粒子を添加することは公知であるが、耐寒性が改良される代わりに組成物の耐燃料油性が犠牲になり、トレードオフの関係になる。耐寒性と耐燃料油性を両立するために、従来技術としてフルオロシリコーン型の架橋粒子を用いる手法があるが、フルオロシリコーンは経済的観点から不利である。
- [0010] 本発明者らは、ジメチルシロキサン型シリコーンゴムは耐燃料油性が劣るという従来の常識に反して、高価なフルオロシリコーンを使わずとも、経済的に有利なジメチルシロキサン骨格のシリコーン架橋粒子で耐寒性と耐燃料油性とが両立できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0011] 本発明は優れた耐燃料油性と優れた耐寒性を兼ね備えたフッ素ゴム成形品

を与えることができるパーオキサイド架橋用組成物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

[0012] すなわち、本発明は、（Ａ）パーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム、（Ｂ）真比重が０．９９～１．２０であるシリコーンゴム架橋粒子、および（Ｃ）パーオキサイド架橋剤を含むパーオキサイド架橋用組成物に関する。

[0013] （Ｂ）成分としては、１価の含フッ素炭化水素基を有さないことが好ましく、また、縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を架橋して形成したシリコーンゴム架橋粒子、特に縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を水中に分散した状態で架橋して形成したシリコーンゴム架橋粒子であることが好ましい。

[0014] 縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物としては、（ｉ）１分子中にシラノール基を少なくとも２個有するオルガノシロキサン、（ii）１分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノシロキサン、および（iii）縮合反应用触媒を含む組成物、または（i）１分子中にシラノール基を少なくとも２個有するオルガノシロキサン、（iv）１分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノシロキサン、および（i ii）縮合反应用触媒を含む組成物であることが好ましい。

[0015] （Ａ）成分としては、フッ化ビニリデン／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共重合体からなるフッ素ゴムを含むことが好ましい。

[0016] 本発明はまた、本発明のパーオキサイド架橋用組成物をパーオキサイド架橋して得られる成形品にも関する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、真比重が０．９９～１．２０であるシリコーンゴム架橋粒子を配合することにより、フッ素ゴムの耐燃料油性を維持したまま耐寒性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、(A) パーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム、(B) 真比重が 0.99～1.20 であるシリコンゴム架橋粒子、および (C) パーオキサイド架橋剤を含むパーオキサイド架橋用組成物に関する。以下、各成分について説明する。

[0019] (A) パーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム

本発明で用いる (A) 成分のパーオキサイド架橋可能なフッ素ゴムとしては、非パーフルオロフッ素ゴム (a) およびパーフルオロフッ素ゴム (b) があげられる。なお、パーフルオロフッ素ゴムとは、その構成単位のうち、90 モル%以上がパーフルオロモノマーからなるものをいう。

[0020] 非パーフルオロフッ素ゴム (a) としては、フッ化ビニリデン (以下、VdF とする) 系フッ素ゴム、テトラフルオロエチレン (以下、TFE とする) / プロピレン系フッ素ゴム、TFE / プロピレン / VdF 系フッ素ゴム、エチレン / ヘキサフルオロプロピレン (以下、HFP とする) 系フッ素ゴム、エチレン / HFP / VdF 系フッ素ゴム、エチレン / HFP / TFE 系フッ素ゴム、フルオロシリコン系フッ素ゴム、またはフルオロホスファゼン系フッ素ゴムなどがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または本発明の効果を損なわない範囲で任意に組み合わせて用いることができる。

[0021] VdF 系フッ素ゴムとしては、下記一般式 (1) で表されるものが好ましい。

[0022]
$$-(M^1)-(M^2)-(N^1)- \quad (1)$$

(式中、構造単位 M^1 は VdF (m^1) 由来の構造単位であり、構造単位 M^2 は含フッ素エチレン性単量体 (m^2) 由来の構造単位であり、構造単位 N^1 は単量体 (m^1) および単量体 (m^2) と共重合可能な単量体 (n^1) 由来の繰り返し単位である)

[0023] 一般式 (1) で示される VdF 系フッ素ゴムの中でも、構造単位 M^1 を 30～85 モル%、構造単位 M^2 を 55～15 モル% 含むものが好ましく、より好ましくは構造単位 M^1 を 50～80 モル%、構造単位 M^2 を 50～20 モル% である。構造単位 N^1 は、構造単位 M^1 と構造単位 M^2 の合計量に対して、0～20

モル%であることが好ましい。

[0024] 含フッ素エチレン性単量体 (m^2) としては、1種または2種以上の単量体
が利用でき、たとえばTFE、クロロトリフルオロエチレン（以下、CTFE
とする）、トリフルオロエチレン、HFP、トリフルオロプロピレン、テ
トラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン
、テトラフルオロイソブテン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（
以下、PAVEとする）、フッ化ビニルなどの含フッ素単量体があげられる
が、これらのなかでも、TFE、HFP、PAVEが好ましい。

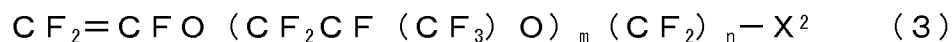
[0025] 単量体 (n^1) としては、単量体 (m^1) および単量体 (m^2) と共重合可能な
ものであれば、いかなるものでもよいが、たとえばエチレン、プロピレン、
アルキルビニルエーテルなどがあげられる。

[0026] また、単量体 (n^1) としては、架橋部位を与える単量体が好ましい。

[0027] このような架橋部位を与える単量体としては、一般式 (2) :



（式中、 Y^1 は、水素原子、フッ素原子または $-CH_3$ 、 R_f^1 は、フルオロアル
キレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基ま
たはパーフルオロポリオキシアルキレン基であり、該フルオロアルキレン基
、パーフルオロアルキレン基には、エーテル結合性酸素原子を含んでいても
よく、 R^1 は、水素原子または $-CH_3$ 、 X^1 は、ヨウ素原子または臭素原子）
で表されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式 (3) :



（式中、 m は、0～5の整数、 n は、1～3の整数、 X^2 は、シアノ基、カル
ボキシル基、アルコキシカルボニル基、臭素原子またはヨウ素原子）
で表される単量体、一般式 (4) :



（式中、 p は1～10の整数）

で表される単量体などがあげられ、たとえば特公平5-63482号公報、
特開平7-316234号公報に記載されているようなパーフルオロ（6，

6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサー-1-ヘキセン)やパーフルオロ(5-ヨード-3-オキサー-1-ペンテン)などのヨウ素含有単量体、特開平4-217936号公報記載の $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ などのヨウ素含有単量体、特開昭61-55138号公報に記載されている4-ヨード-3,3,4,4-テトラフルオロ-1-ブテンなどのヨウ素含有単量体、特表平4-505341号公報に記載されている臭素含有単量体、特表平4-505345号公報、特表平5-500070号公報に記載されているようなシアノ基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられる。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。

[0028] このヨウ素原子、臭素原子、ビニル基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が、架橋点として機能することができる。

[0029] このようなVdF系フッ素ゴムとして、具体的には、VdF/HFP系ゴム、VdF/HFP/TFE系ゴム、VdF/PAVE系ゴム、VdF/TFE/PAVE系ゴム、VdF/HFP/PAVE系ゴム、VdF/HFP/TFE/PAVE系ゴム、VdF/CTFE系ゴム、VdF/CTFE/TFE系ゴムなどが好ましくあげられ、VdF/HFP系ゴム、VdF/HFP/TFE系ゴム、VdF/PAVE系ゴム、VdF/TFE/PAVE系ゴム、VdF/HFP/PAVE系ゴム、VdF/HFP/TFE/PAVE系ゴムがより好ましい。

[0030] VdF/HFP系ゴムは、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、さらに好ましくは、60~80/40~20モル%である。

[0031] VdF/HFP/TFE系ゴムは、VdF/HFP/TFEの組成が、40~80/10~35/10~35モル%のものが好ましい。

[0032] VdF/PAVE系ゴムとしては、VdF/PAVEの組成が、65~90/35~10モル%のものが好ましい。

[0033] V d F / T F E / P A V E 系ゴムとしては、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。

[0034] V d F / H F P / P A V E 系ゴムとしては、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。

[0035] V d F / H F P / T F E / P A V E 系ゴムとしては、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。

[0036] T F E / プロピレン系フッ素ゴムとしては、下記一般式 (5) で表されるものが好ましい。

[0037]
$$- (M^3) - (M^4) - (N^2) - \quad (5)$$

(式中、構造単位 M^3 はT F E (m^3) 由来の構造単位であり、構造単位 M^4 はプロピレン (m^4) 由来の構造単位であり、構造単位 N^2 は単量体 (m^3) および単量体 (m^4) と共重合可能な単量体 (n^2) 由来の繰り返し単位である)

[0038] 一般式 (5) で示されるT F E / プロピレン系フッ素ゴムの中でも、構造単位 M^3 を40～70モル%、構造単位 M^4 を60～30モル%含むものが好ましく、より好ましくは構造単位 M^3 を50～60モル%、構造単位 M^4 を50～40モル%含むものである。構造単位 N^2 は、構造単位 M^3 と構造単位 M^4 の合計量に対して、0～40モル%であることが好ましい。

[0039] 単量体 (n^2) としては、単量体 (m^3) および単量体 (m^4) と共重合可能なものであればいかなるものでもよいが、架橋部位を与える単量体であることが好ましい。たとえば、V d F、エチレンなどがあげられる。

[0040] パーフルオロフッ素ゴム (b) としては、下記一般式 (6) で表されるものが好ましい。

[0041]
$$- (M^5) - (M^6) - (N^3) - \quad (6)$$

(式中、構造単位 M^5 はT F E (m^5) 由来の構造単位であり、構造単位 M^6 はP A V E やパーフルオロ (アルコキシビニルエーテル) (m^6) 由来の構造単位であり、構造単位 N^3 は単量体 (m^5) および単量体 (m^6) と共重合可能な単量

体 (n^3) 由来の繰り返し単位である)

- [0042] 一般式 (6) で示されるパーフルオロフッ素ゴム (b) の中でも、構造単位 M^5 を 50 ~ 90 モル%、構造単位 M^6 を 10 ~ 50 モル%含むものが好ましく、より好ましくは構造単位 M^5 を 50 ~ 80 モル%、構造単位 M^6 を 20 ~ 50 モル%含むものである。構造単位 N^3 は、構造単位 M^5 と構造単位 M^6 の合計量に対して、0 ~ 5 モル%であることが好ましく、0 ~ 2 モル%であることがより好ましい。これらの組成の範囲を外れると、ゴム弾性体としての性質が失われ、樹脂に近い性質となる傾向がある。
- [0043] PAVE (m^6) としては、たとえばパーフルオロ (メチルビニルエーテル)、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。
- [0044] パーフルオロ (アルコキシビニルエーテル) (m^6) としては、たとえば特開昭 61-223007 号公報記載の単量体を用いることができる。
- [0045] また、単量体 (n^3) としては、単量体 (m^5) および単量体 (m^6) と共重合可能なものであればいかなるものでもよいが、架橋部位を与える単量体为好ましい。
- [0046] このような架橋部位を与える単量体としては、たとえば VdF や前記同様のものをあげることができ、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。
- [0047] このヨウ素原子、臭素原子、ビニル基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が、架橋点として機能することができる。
- [0048] かかるパーフルオロフッ素ゴム (b) の具体例としては、国際公開第 97/24381 号パンフレット、特公昭 61-57324 号公報、特公平 4-81608 号公報、特公平 5-13961 号公報などに記載されているフッ素ゴムなどがあげられる。
- [0049] これらのなかでも、フッ素ゴムとしては、VdF と他の少なくとも 1 種のフッ素含有モノマーからなるフッ素ゴムであることが好ましく、VdF/HFP 系ゴム、VdF/HFP/TFE 系ゴム、VdF/PAVE 系ゴム、V

d F / T F E / P A V E 系ゴム、V d F / H F P / P A V E 系ゴム、および V d F / H F P / T F E / P A V E 系ゴムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のゴムであることがさらに好ましく、特に耐寒性に優れている点から V d F / T F E / P A V E 系フッ素ゴムが好ましい。

[0050] 以上説明した非パーフルオロフッ素ゴム (a) およびパーフルオロフッ素ゴム (b) は、常法により製造することができるが、得られる重合体は分子量分布が狭く、分子量の制御が容易である点、末端にヨウ素原子を導入することができる点から、フッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法が好ましい。

[0051] (B) 真比重が 0.99 ~ 1.20 であるシリコンゴム架橋粒子

本発明で用いる (B) 成分のシリコンゴム架橋粒子は、その真比重が 0.99 ~ 1.20 の範囲であることが重要である。真比重が 0.99 よりも小さくなると、得られる架橋成形品の耐燃料油性が低下し、一方、1.20 を超えると、得られる架橋成形品の耐寒性が低下する。好ましい真比重の上限は 1.10 であり、これ以下であれば、得られる架橋成形品の耐寒性がさらに向上する。

[0052] 本発明において「真比重」とは、水、メタノール、塩化ナトリウムおよびポリオキシエチレンラウリルエーテルを適量混合した比重 (25℃) の異なる比重測定用の標準溶液を調製し、この標準溶液の 1 つ (10 g) にシリコンゴム架橋粒子 (粉末) 0.2 g を加え、3000 rpm、10 分間の条件で遠心分離処理を行い、シリコンゴム架橋粒子の浮沈を目視で観察し、シリコンゴム架橋粒子の沈降と浮遊が切り替わったときの前後の標準溶液の比重の平均値をいう。

[0053] 本発明で使用するシリコンゴム架橋粒子は、無機充填剤の含有を排除するものではないが、製造のしやすさから、架橋粒子中に無機充填剤を含有しないシリコンゴム架橋粒子であることが好ましい。

[0054] また、シリコンゴム架橋粒子 (B) は、得られる架橋成形品の耐寒性がより向上することから 1 価の含フッ素炭化水素基を有さない非フッ素系のシ

リコーンゴム架橋粒子が好ましい。

[0055] このような特徴をもつシリコーンゴム架橋粒子（B）は、縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を架橋して形成したシリコーンゴム架橋粒子、特に縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を水中に分散した状態で架橋して形成したシリコーンゴム架橋粒子であることが好ましい。

[0056] シリコーンゴム架橋粒子（B）を調製する方法としては、例えば、特開2001-240679号公報に記載されている縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を用いてシリコーンゴム架橋粒子を形成する方法が挙げられ、具体的には、（i）1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するオルガノシロキサン、（ii）1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノシロキサン、および（iii）縮合反应用触媒を含む組成物（組成物（I））、または（i）1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するオルガノシロキサン、（iv）1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノシロキサン、および（iii）縮合反应用触媒を含む組成物（組成物（II））を用いてシリコーンゴム架橋粒子を形成する方法が例示できる。

[0057] 組成物（I）における1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノシロキサン（ii）と、組成物（II）における1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノシロキサン（iv）はいずれも架橋剤であり、組成物（I）と（II）は使用する架橋剤以外は同じ成分を使用する。

[0058] 1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するオルガノシロキサン（i）は主剤であり、1分子中に少なくとも2個のシラノール基を有することを特徴とする。このシラノール基の結合位置は限定されないが、反応性が良好である点から、分子鎖末端であることが好ましい。

[0059] ケイ素原子に結合するその他の基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、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、ブテニル基、ペンテニル

基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；およびこれらの基の水素原子の少なくとも一部が塩素原子、フッ素原子、シアノ基等で置換された、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、シアノエチル基等の非置換または置換の一価炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基があげられ、これらの中でもメチル基、フェニル基が好ましい。

[0060] オルガノシロキサン (i) の分子構造としては、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状があげられ、特に、直鎖状であることが好ましい。

[0061] また、オルガノシロキサン (i) の 25℃における粘度は特に限定されないが、実用的には 5 ~ 100,000 mPa・s であることが好ましく、10 ~ 10,000 mPa・s であることがより好ましい。

[0062] 組成物 (I) における 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノシロキサン (ii) は、架橋剤成分として働く。

[0063] ケイ素原子結合水素原子の個数は 2 個以上であればよいが、架橋が十分に進行することから、3 個以上が好ましい。上限は特に限定されず、組成物 (I) の取扱作業性の点から適宜選定すればよい。

[0064] (ii) 成分中のケイ素原子に結合する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチ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；フェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。また、(ii) 成分の分子構造としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網状、環状が例示される。このような (ii) 成分のオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共

重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、環状メチルハイドロジェンポリシロキサン、これらのシロキサン中のメチル基の全部または一部をエチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基等に置換したオルガノポリシロキサンが例示される。

[0065] 組成物（I）において、（ii）成分の配合量は組成物（I）を架橋させる量であり、具体的には、（i）成分100質量部に対して0.1～50質量部であることが好ましい。これは、（ii）成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に架橋しなくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる架橋シリコーン粒子の物理的特性が低下する恐れがあるからである。

[0066] 組成物（II）における1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノシロキサン（iv）は、架橋剤成分として働く。

[0067] ケイ素原子結合加水分解性基の個数は2個以上であればよいが、架橋が十分に進行することから、3個以上が好ましい。上限は特に限定されず、組成物（II）の取扱作業性の点から適宜選定すればよい。

[0068] （iv）成分のケイ素原子結合加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基；メチルエチルケトキシム基等のオキシム基；アセトキシ基；アミノキシ基が例示される。このような（iv）成分のシランもしくはシロキサンとしては、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリ（メトキシエトキシ）シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリ（メチルエチルケトキシム）シラン、エチルトリ（メチルエチルケトキシム）シラン、テトラ（メチルエチルケトキシム）シラン等のオキシムシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン等のアセトキシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物；メチルトリ（トリメチルアミノキシ）シラン、エチルトリ（トリメチルアミ

ノキシ) シラン、テトラ (トリメチルアミノキシ) シラン等のアミノキシシラン、およびそれらの部分加水分解縮合物が例示され、好ましくは、アルコキシシラン、またはその部分加水分解縮合物であり、特に好ましくは、テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物であるアルキルポリシリケートである。

[0069] 組成物 (II) において、(iv) 成分の配合量は組成物 (II) を架橋させる量であり、具体的には、(i) 成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 50 質量部であることが好ましい。これは、(iv) 成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に架橋しなくなる恐れがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる架橋シリコーン粒子の物理的特性が低下する恐れがあるからである。

[0070] 縮合反应用触媒 (iii) は、組成物 (I) および (II) の硬化を促進するための触媒であり、例えば、ジ-n-ブチル錫ジアセテート、ジ-n-ブチル錫ジ-2-エチルヘキソエート、n-ブチル錫トリ-2-エチルヘキソエート、ジ-n-ブチル錫ジラウレート、ジ-n-ブチル錫ジオクトエート、オクチル酸錫、オクテン酸錫、ラウリル酸錫、ナフテン酸錫、オレイン酸錫等の錫系触媒；テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、エチレングリコールチタネート等の有機チタン酸エステル化合物；ジイソプロポキシビス (アセチルアセトン) チタン、ジイソプロポキシビス (アセト酢酸エチル) チタン、ジイソプロポキシビス (アセト酢酸メチル) チタン、ジメトキシビス (アセト酢酸メチル) チタン、ジブトキシビス (アセト酢酸エチル) チタン、ナフテン酸チタン等のチタン系触媒；オクテン酸鉛、ラウリン酸鉛、オクテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オクテン酸鉄等の金属の有機酸塩系触媒；n-ヘキシルアミン、グアニジン等のアミン系触媒；塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金黒、白金担持のシリカ等の白金系触媒、あるいはこれらの縮合反应用触媒の2種類以上の混合物が

あげられる。

[0071] この縮合反应用触媒の配合量は特に限定されないが、オルガノシロキサン (i) 100質量部に対して0.01~20質量部であることが好ましく、0.01~10質量部であることがより好ましい。

[0072] また、組成物 (I) または (II) には、得られる架橋粒子に、アルケニル基、エポキシ含有有機基、アミノ含有有機基、アクリル含有有機基を導入するため、一般式 (7) :



で表される有機ケイ素化合物またはその部分加水分解縮合物を配合してもよい。

[0073] 式中、 R^3 はアルケニル基を除く非置換または置換の一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示される。

[0074] 式中、 R^4 は炭素数4以下のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示される。

[0075] 式中、 R^5 はアルケニル基、エポキシ含有有機基、アミノ含有有機基、およびアクリル含有有機基からなる群から選択される基である。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基が例示され、エポキシ含有有機基としては、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、4-オキシラニルブチル基が例示され、アミノ含有有機基としては、2-アミノエチル基、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基が例示され、アクリル含有有機基としては、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基が例示される。これらの中でも、フッ素ゴムのパーオキサイド架橋反応において反応性を有することから、アルケニル基、アクリル含有有機基が好ましく、ビニル基、アリル基

、ヘキセニル基、3-メタクリロキシプロピル基がより好ましい。

[0076] また、bは0または1である。

[0077] このような有機ケイ素化合物またはその部分加水分解物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、メチルビニルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、これらの有機ケイ素化合物の部分加水分解縮合物、あるいはこれらの2種以上の混合物があげられる。

[0078] この有機ケイ素化合物もしくはその部分加水分解物の配合量は特に限定されないが、オルガノシロキサン（i）100質量部に対して0.05～50質量部であることが好ましく、0.05～15質量部であることがより好ましい。これはこの有機ケイ素化合物もしくはその部分加水分解物の配合量が上記範囲の下限値未満であると、得られる架橋粒子のフッ素ゴムに対する反応性が期待できないからであり、一方、上記範囲の上限値を超えると、得られる架橋粒子の機械的強度が著しく低下する傾向があるからである。

[0079] これらの縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物（I）および（II）には、充填剤、特に無機充填剤を配合する必要性はないが、配合するとすれば、例えば、沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、ヒュームド酸化チタン等の補強性充填剤；粉碎石英、ケイ藻土、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の非補強性充填剤；これらの充填剤をオルガノクロロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザン、オルガノシロキサンオリゴマー等の有機ケイ素化合物で処理してなる充填剤等が例示できる。その他、顔料、エポキシ基やアミノ基を有する有機化合物、耐熱剤、難燃剤、可塑剤、非架橋性のオルガノポリシロキサン等を配合してもよい。

- [0080] シリコーンゴム架橋粒子（B）は、例えば、これらの縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を架橋することにより形成して得られる。
- [0081] なかでも、縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を水中に分散した状態で架橋して得られる架橋粒子が、粒径分布がシャープでかつ平均粒径も小さくすることができ、好ましい。組成物を水中に分散させて安定な粒状物を形成するためには、界面活性剤を使用することが好ましい。
- [0082] 界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンソルビタンエステル、ジエチレングリコールトリメチルノナノールのエチレンオキサイド付加物等のノニオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤；オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、デシルジメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ヤシ油トリメチルアンモニウムヒドロキシド等のカチオン系界面活性剤、あるいはこれらの界面活性剤の２種類以上の混合物があげられる。
- [0083] 縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を水中に分散させて、平均粒子径が小さい架橋粒子を形成するためには、例えば、コロイドミル、ホモゲナイザー、プロペラ式攪拌装置、コンビミックス、超音波攪拌装置等の従来公知の乳化機を用いることができる。
- [0084] 次いで、水中に分散している組成物の粒状物を架橋させるためには、水分散液を室温下で放置するか、あるいは加熱する方法があげられる。これらの条件は、通常用いられる条件を採用することができる。
- [0085] この架橋粒子を水分散液から分離する方法としては、例えば、オーブン中で乾燥する方法、冷風、温風ないしは熱風で乾燥する方法、減圧下で乾燥する方法、さらには、アルコール等の揮発性有機溶剤を添加して、水を置換し

た後、前記の方法により乾燥する方法があげられる。これらの条件は、通常用いられる条件を採用することができる。

[0086] 本発明で用いるシリコーンゴム架橋粒子の平均粒径は、フッ素ゴム（A）に対する分散性が良好であることから、例えば0.1～500 μ m程度であることが好ましく、さらには0.1～100 μ mであることが好ましく、特に、0.1～50 μ mであることが好ましい。

[0087] （B）成分の配合量は、（A）成分100質量部に対して5～200質量部であることが好ましく、30～180質量部であることがより好ましく、70～160質量部であることがさらに好ましい。これは（B）成分の配合量が上記範囲の下限値未満であると得られる硬化物の耐寒性の改良が不充分であり、一方、上記範囲の上限値を超えると得られる硬化物の耐燃料透過性や力学特性が極端に低下する傾向があるからである。

[0088] （C）パーオキサイド架橋剤

本発明で用いるパーオキサイド架橋剤（C）は、通常用いられるものであればよく、特に限定されるものではない。

[0089] パーオキサイド架橋剤（C）としては、熱や酸化還元系の存在で容易にパーオキシラジカルを発生するものがよい。具体的には、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' -ジ（*t*-ブチルパーオキシ）-*p*-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、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、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどをあげることができる。これらの中でも、好ましいものは、ジアルキルタイプのものである。パーオキサイドの種類ならびに使用量は、活性-O-O-O-の量、分解温度など

を考慮して選択すればよい。

- [0090] また、必要に応じて架橋助剤を用いることができ、架橋助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート（T A I C）、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ルアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられる。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（T A I C）が好ましい。
- [0091] パーオキサイド架橋剤（C）の配合量としては、（A）成分100質量部に対して0.05～10質量部であることが好ましく、1.0～5質量部であることがより好ましい。これは架橋剤の配合量が上記範囲の下限值未満であると、フッ素ゴムの架橋が十分に進行せず、得られる成形品の耐燃料透過性が低下する傾向があり、一方、上記範囲の上限値をこえると、得られる成形品の硬度が高くなりすぎる傾向があるからである。
- [0092] 架橋助剤の配合量としては、（A）成分100質量部に対して0.1～10質量部であることが好ましく、0.5～5質量部であることがより好ましい。これは架橋助剤の配合量が上記範囲の下限值未満であると、フッ素ゴムの架橋が十分に進行せず、得られる成形品の耐燃料透過性が低下する傾向があり、一方、上記範囲の上限値をこえると成形加工性が低下する傾向があるからである。
- [0093] 本発明のパーオキサイド架橋用組成物は、実質的にパーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム（A）と特定の真比重をもつシリコンゴム架橋粒子（B）とパーオキサイド架橋剤（C）のみで、耐燃料油性と耐寒性にバランスよく優れた成形品を与えるが、その他の配合剤を排除するものではない。
- [0094] その他の配合剤としては、たとえばオニウム塩、充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤、酸化防止剤、老化防止剤、オゾン劣化剤、紫外線吸収剤などを配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤や架橋助剤も1種またはそれ以上配合してもよい。

- [0095] オニウム塩としては、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、アルソニウム化合物、スチボニウム化合物、オキソニウム化合物、スルホニウム化合物、セレノニウム化合物、スタンニウム化合物、ヨードニウム化合物、環状アミン、1官能性アミン化合物などがあげられる。
- [0096] 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ライド、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-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-メチルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムメチルスルフェート、8-エチルー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-プロピルー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-ドデシルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ドデシルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-エイコシルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-テトラコシルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド（以下、DBU-Bとする）、8-ベンジルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムハイドロキサイド、8-フェネチルー1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセニウムクロライド、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ライドなどがあげられる。
- [0097] 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ライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド（以下、BTPPCとする）、テトラフェニルホスホニウムクロリド（BTPPC）、ベンジルトリメチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリブ

チルホスホニウムクロライド、トリブチルアリルホスホニウムクロライド、トリブチルー２－メトキシプロピルホスホニウムクロライド、ベンジルフェニル（ジメチルアミノ）ホスホニウムクロライドなどをあげることができる。

- [0098] これらのオニウム塩の中でもほとんどの無機塩基の存在下で比較的安定しており、吸湿性が比較的低く、架橋時のゴム成形品の着色が少ない点からホスホニウム塩が好ましい。さらに、フッ素ゴムとシリコンゴム架橋粒子成形品（複合体）の耐熱性を向上させる点から、BTPPCが好ましい。
- [0099] オニウム塩の配合量としては、（A）成分１００質量部に対して０．０１～１５質量部であることが好ましく、０．０５～５質量部であることがより好ましく、０．１～１質量部であることがさらに好ましい。
- [0100] 充填剤も任意成分として配合可能である。充填剤としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム（タルク）、珪酸アルミニウム（クレー）、珪藻土、メタ珪酸カルシウム（ウォラストナイト）、ゼオライト、ハイドロタルサイト、グラファイト、カーボンブラック、シリカ、石英、アルミナ等の無機充填剤；ポリテトラフルオロエチレン、アラミド繊維等の有機充填剤などが例示できる。
- [0101] 充填剤の配合量としては、（A）成分１００質量部に対して１～１００質量部であることが好ましく、５～８０質量部であることがより好ましい。
- [0102] 本発明のパーオキサイド架橋用組成物は、各成分を、通常のエラストマー用加工機械、たとえば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。このようにして得られたパーオキサイド架橋用組成物は常法に従って架橋、成形される。すなわち、圧縮成形、射出成形、押し出し成形、カレンダー成形または溶剤に溶かしてディップ成形、コーティング等により成形される。
- [0103] 架橋条件は、成形方法や成形品の形状により異なるが、約１００～３００℃で数秒～５時間の範囲である。また、架橋物の物性を安定化させるために

二次架橋を行ってもよい。二次架橋条件としては、150～300℃で30分間～48時間程度である。

[0104] 本発明のパーオキサイド架橋用組成物、および該組成物を用いた成形品は、例えば、半導体製造装置、液晶パネル製造装置、プラズマパネル製造装置、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッションディスプレイパネル、太陽電池基板等の半導体関連分野；自動車分野；航空機分野；ロケット分野；船舶分野；化学プラント等の化学品分野；医薬品等の薬品分野；現像機等の写真分野；印刷機械等の印刷分野；塗装設備等の塗装分野；分析・理化学機分野；食品プラント機器分野；原子力プラント機器分野；鉄板加工設備等の鉄鋼分野；一般工業分野；電気分野；燃料電池分野などの分野で好適に用いることができるが、これらのなかでも自動車分野でより好適に用いることができる。

[0105] 自動車分野では、ガスケット、シャフトシール、バルブステムシール、シール材およびホースはエンジンならびに周辺装置に用いることができ、ホースおよびシール材はAT装置に用いることができ、O（角）リング、チューブ、パッキン、バルブ芯材、ホース、シール材およびダイヤフラムは燃料系統ならびに周辺装置に用いることができる。具体的には、エンジンヘッドガスケット、メタルガスケット、オイルパンガスケット、クランクシャフトシール、カムシャフトシール、バルブステムシール、マニホールドパッキン、オイルホース、酸素センサー用シール、ATFホース、インジェクターOリング、インジェクターパッキン、燃料ポンプOリング、ダイヤフラム、燃料ホース、クランクシャフトシール、ギアボックスシール、パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシール、バルブステムのシール、自動変速機のフロントポンプシール、リアアクスルピニオンシール、ユニバーサルジョイントのガスケット、スピードメーターのピニオンシール、フートブレーキのピストンカップ、トルク伝達のOーリング、オイルシール、排ガス再燃焼装置のシール、ベアリングシール、EGRチューブ、ツインキャブチューブ、キャブレターのセンサー用ダイヤフラム、防振ゴム（エンジンマウント

、排気部等）、再燃焼装置用ホース、酸素センサーブッシュ等として用いることができる。

[0106] なかでも、本発明の成形品は耐燃料油性および耐寒性に優れているため、たとえば特に燃料周辺部品の耐燃料透過性シール材として好適である。該シール材としては、シートまたはフィルム of 成形体を包含し、また本発明のパーオキサイド架橋用組成物から形成される層および他の材料から形成される層を有する積層体を包含するものである。

[0107] 積層体は、本発明のパーオキサイド架橋用組成物から形成される少なくとも1つの層と他の材料から形成される少なくとも1つの層との積層構造であり、他の材料としては、要求される特性、予定される用途などに応じて適切なものを選択すればよい。他の材料としては、例えば、ポリオレフィン（例：高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレンープロピレン共重合体、ポリプロピレン等）、ナイロン、ポリエステル、塩化ビニル樹脂（PVC）、塩化ビニリデン樹脂（PVDC）などの熱可塑性重合体、エチレンープロピレンージエンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、シリコーンゴム、アクリルゴムなどの架橋ゴム、金属、ガラス、木材、セラミックなどをあげることができる。

[0108] 積層体においては、本発明のパーオキサイド架橋用組成物から形成される層と他の材料から形成される基材層との間に接着剤層を介在させてもよい。接着剤層を介在させることによって、層間を強固に接合一体化させることができる。接着剤層において使用される接着剤としては、ジエン系重合体の酸無水物変性物；ポリオレフィンの酸無水物変性物；高分子ポリオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール化合物とアジピン酸等の二塩基酸とを重縮合して得られるポリエステルポリオール；酢酸ビニルと塩化ビニルとの共重合体の部分ケン化物など）とポリイソシアネート化合物（例えば、1, 6-ヘキサメチレングリコール等のグリコール化合物と2, 4-トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とのモル比1対2の反応生成物；トリメチロールプロパン等のトリオール化合物

と2, 4-トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とのモル比1対3の反応生成物など)との混合物;等を使用することができる。なお、積層構造形成のためには、共押出、共射出、押出コーティング等の公知の方法を使用することもできる。

実施例

[0109] つぎに実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、シリコーンゴム架橋粒子の真比重、架橋成形品の各種ゴム物性は以下の方法で試験した。

[0110] <真比重>

水、メタノール、塩化ナトリウムおよびポリオキシエチレンラウリルエーテルを適量混合した比重の異なる溶液を調製し、比重(25℃)測定用の標準溶液(10種類)とする。この標準溶液の1つ(10g)にシリコーンゴム架橋粒子(粉末)0.2gを加え、3000rpm、10分間の条件で遠心分離処理を行い、シリコーンゴム架橋粒子の浮沈を目視で観察する。標準溶液を変更して、同じ処理を繰返し、シリコーンゴム架橋粒子の沈降と浮遊が切り替わったときの前後の標準溶液の比重の平均を採り、シリコーンゴム架橋粒子の真比重とする。なお、飽和食塩水溶液の比重が1.20であることから、最大比重の標準溶液を25℃での飽和食塩水溶液とし、該飽和食塩水溶液で沈降したシリコーンゴム架橋粒子の真比重は1.20を超えるものとする。

[0111] <耐寒性>

JIS K 6261に準拠し、低温弾性回復試験(TR試験)により評価する。収縮率が10%になる温度(TR10)(℃)で表す。TR10が低いほど耐寒性に優れている。

[0112] <耐燃料油性>

JIS K 6258に準拠し、試験用燃料油D(Fuel D)および試験用燃料油Dにエタノールを20体積%添加したもの(Fuel DE20)のそれぞれの中に、60℃にて70時間浸漬した後の体積変化(増加)率 ΔV (%

）を測定する。 ΔV が小さいほど耐燃料油性に優れている。

[0113] <圧縮永久ひずみ>

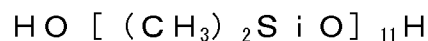
J I S K 6 2 6 2 に準拠し、圧縮ひずみ 2 5 %、試験温度 1 5 0 °C、試験時間 7 0 時間の条件で求める。

[0114] 製造例 1（フッ素ゴム（A-1）の製造）

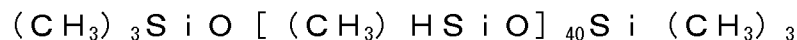
特開 2 0 0 8 - 4 5 0 0 1 号公報の実施例に記載された方法により、V d F / T F E / P M V E / ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル I C H ₂ C F ₂ C F ₂ O C F = C F ₂ (I M) (= 6 8 / 1 2 / 1 9 . 9 / 0 . 1 。モル%比) のフッ素ゴム（A-1）を製造した。このもののムーニー粘度（M L ₁₊₁₀、1 0 0 °C）は 4 8 であった。

[0115] 製造例 2（シリコーンゴム架橋粒子（B-1）の製造）

式：



で示されるジメチルポリシロキサン 8 6 . 4 質量部、式：

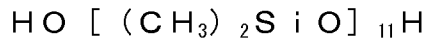


で示される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン 9 . 1 質量部および 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 4 . 5 質量部を均一に混合した。次に、この混合物をポリオキシエチレンラウリルエーテル 5 質量部と純水 1 0 0 質量部からなる水溶液中に乳化し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水 2 0 0 質量部を加えて希釈して縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。

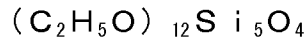
[0116] 次に、このエマルジョンに、オクチル酸錫（II） 1 質量部をポリオキシエチレンラウリルエーテル 1 質量部と純水 9 質量部からなる水溶液中に分散することにより調製した縮合反应用触媒を混合して、1 日間静置した後、3 0 0 °C の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム架橋粒子（B-1）を調製した。このシリコーンゴム架橋粒子の真比重は 1 . 0 2 であった。

[0117] 製造例 3 (シリコーンゴム架橋粒子 (B-2) の製造)

式：



で示されるジメチルポリシロキサン 65.2 質量部、テトラエトキシシランを部分加水分解縮合反応してなる、平均構造式：

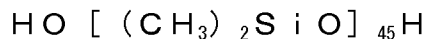


で示されるエチルポリシリケート 30.0 質量部および 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 4.8 質量部を均一に混合した。次に、この混合物をポリオキシエチレンラウリルエーテル 5 質量部と純水 100 質量部からなる水溶液中に乳化し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水 200 質量部を加えて希釈して縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。

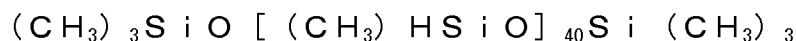
[0118] 次に、このエマルジョンに、オクチル酸錫 (II) 1 質量部をポリオキシエチレンラウリルエーテル 1 質量部と純水 9 質量部からなる水溶液中に分散することにより調製した縮合反応用触媒を混合して、1 日間静置した後、300°C の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム架橋粒子 (B-2) を調製した。このシリコーンゴム架橋粒子の真比重は 1.07 であった。

[0119] 製造例 4 (シリコーンゴム架橋粒子 (B-3) の製造)

式：



で示されるジメチルポリシロキサン 86.4 質量部、式：



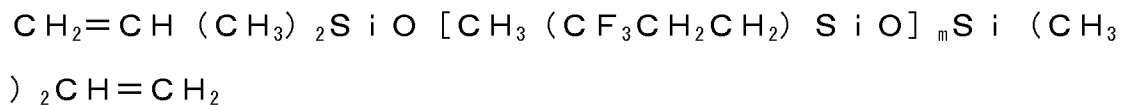
で示される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン 9.1 質量部および 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 4.55 質量部を均一に混合した。次に、この混合物をポリオキシエチレンラウリルエーテル 5 質量部と純水 100 質量部からなる水溶液中に乳化し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水 158 質量部を加え

て希釈して縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。

[0120] 次に、このエマルジョンに、オクチル酸錫（II） 1 質量部をポリオキシエチレンラウリルエーテル 1 質量部と純水 9 質量部からなる水溶液中に分散することにより調製した縮合反应用触媒を混合して、1 日間静置した後、300℃の熱風乾燥機により水分を除去して球状のシリコーンゴム架橋粒子（B-3）を調製した。このシリコーンゴム架橋粒子の真比重は0.98であった。

[0121] 製造例 5（フルオロシリコーンゴム架橋粒子（B-4）の製造）

式：



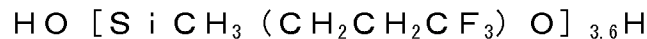
で示される分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖トリフルオロプロピルメチルポリシロキサン（動粘度42000cs）98.8質量部、ジメチルハイドロジェンシリル基で封鎖されたトリフルオロプロピルシルセスキオキサン（動粘度7cs）1.2質量部を均一に混合した。次に、この混合物をラウリル硫酸ナトリウム 1 質量部と純水 7 質量部からなる水溶液と混合し、300ccコンビミックスを用い5000RPMの条件下30分間乳化処理を行った。得られたエマルジョンを92質量部の純水で希釈した後、別に調製しておいた、白金の1,1-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体を主成分とし、1,1-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンを溶剤とする白金触媒の水系エマルジョン（白金系触媒の平均粒径=0.05μm、白金金属濃度=0.05質量%）を、上記のエマルジョン中のオイル成分の合計量に対して、白金金属が重量単位で10ppmとなる量混合した。

[0122] その後、このエマルジョンを35℃で24時間静置することにより、水中に乳化している上記の組成物をヒドロシリル化反応により架橋させて、架橋粒子サスペンションを調製した。このサスペンションを熱風循環オーブンに

て乾燥した後、水-エタノール水溶液で洗浄を行い、更に乾燥を行うことで、球状のフルオロシリコーンゴム架橋粒子（B-4）を得た。このフルオロシリコーンゴム架橋粒子の真比重は1.20を超えていた。

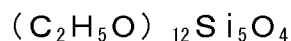
[0123] 製造例6（フルオロシリコーンゴム架橋粒子（B-5）の製造）

式：



で示される3,3,3-トリフルオロプロピルメチルポリシロキサン75.

5質量部、テトラエトキシシランを部分加水分解縮合反応してなる、平均構造式：



で示されるエチルポリシリケート20.0質量部、および3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4.5質量部を均一に混合した。次に、この混合物をポリオキシエチレンラウリルエーテル5質量部と純水30質量部からなる水溶液中に乳化し、さらにコロイドミルにより均一に乳化した後、純水158質量部を加えて希釈して縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物のエマルジョンを調製した。

[0124] 次に、このエマルジョンに、オクチル酸錫(II)1質量部をポリオキシエチレンラウリルエーテル1質量部と純水9質量部からなる水溶液中に分散することにより調製した縮合反応用触媒を混合して、1日間静置した後、300°Cの熱風乾燥機により水分を除去して球状のフルオロシリコーンゴム架橋粒子（B-5）を調製した。このフルオロシリコーンゴム架橋粒子の真比重は1.20を超えていた。

[0125] 実施例1

フッ素ゴム（A-1）100質量部、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート（TAIC）4質量部および架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（日本油脂（株）製のパーヘキサ25B）1.5質量部、およびシリコーンゴム架橋粒子（B-1）37質量部を配合し、2本ロールを用いて混練してパーオキサイド架橋用組成物を得た。

。ついで、得られた組成物を真空引き下で160℃、10分間プレス架橋し、さらに180℃、4時間オープン架橋して架橋成形品を得た。この架橋成形品を用いて耐寒性、耐燃料油性および圧縮永久ひずみ試験を行った。結果を表1に示す。

[0126] また、架橋成形品の経済性についても、有利である場合を○、不利である場合を×として評価した。

[0127] 実施例2

シリコーンゴム架橋粒子（B-1）の配合量を56質量部に変更したほかは実施例1と同様にしてパーオキサイド架橋用組成物を得た。得られた組成物を実施例1と同様にして架橋し、架橋成形品の耐寒性、耐燃料油性および圧縮永久ひずみを調べ、経済性も評価した。結果を表1に示す。

[0128] 実施例3～4

シリコーンゴム架橋粒子（B-1）に代えてシリコーンゴム架橋粒子（B-2）を表1に示す量で配合したほかは実施例1と同様にしてパーオキサイド架橋用組成物を得た。得られた組成物を実施例1と同様にして架橋し、架橋成形品の耐寒性、耐燃料油性および圧縮永久ひずみを調べ、経済性も評価した。結果を表1に示す。

[0129] 実施例5～6

添加物としてベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド（BTPPC）を表1に示す量で配合したほかは実施例1と同様にしてパーオキサイド架橋用組成物を得た。得られた組成物を実施例1と同様にして架橋し、架橋成形品の耐寒性、耐燃料油性および圧縮永久ひずみを調べ、経済性も評価した。結果を表1に示す。

[0130] 比較例1～4

シリコーンゴム架橋粒子（B-1）に代えてシリコーンゴム架橋粒子（B-3）、（B-4）および（B-5）を表1に示す量で配合したほかは実施例1と同様にしてパーオキサイド架橋用組成物を得た。得られた組成物を実施例1と同様にして架橋し、架橋成形品の耐寒性、耐燃料油性および圧縮永

請求の範囲

- [請求項1] (A) パーオキサイド架橋可能なフッ素ゴム、(B) 真比重が0.99～1.20であるシリコーンゴム架橋粒子、および(C) パーオキサイド架橋剤を含むパーオキサイド架橋用組成物。
- [請求項2] シリコーンゴム架橋粒子が1価の含フッ素炭化水素基を有さない請求項1記載の架橋用組成物。
- [請求項3] (B) 成分が、縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を架橋して形成したシリコーンゴム架橋粒子である請求項1または2記載の架橋用組成物。
- [請求項4] (B) 成分が、縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物を水中に分散した状態で架橋して形成したシリコーンゴム架橋粒子である請求項3記載の架橋用組成物。
- [請求項5] 縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物が、(i) 1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するオルガノシロキサン、(ii) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノシロキサン、および(iii) 縮合反应用触媒を含む請求項3または4記載の架橋用組成物。
- [請求項6] 縮合反応架橋性シリコーンゴム組成物が、(i) 1分子中にシラノール基を少なくとも2個有するオルガノシロキサン、(iv) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合加水分解性基を有するオルガノシロキサン、および(iii) 縮合反应用触媒を含む請求項3または4記載の架橋用組成物。
- [請求項7] (A) 成分が、フッ化ビニリデン／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共重合体からなるフッ素ゴムを含む請求項1～6のいずれかに記載の架橋用組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のパーオキサイド架橋用組成物をパーオキサイド架橋して得られる成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/12(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)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)

C08L27/12, C08K5/14, C08L83/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-045001 A (Daikin Industries, Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), scope of claims; claims 1, 3, 7; paragraph [0043]; synthesis examples 1 to 3 (Family: none)	1-8
A	JP 04-293950 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 October 1992 (19.10.1992), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2001-240679 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 04 September 2001 (04.09.2001), entire text & US 2001/0027233 A1 & EP 1130046 A2	1-8

☐ 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
31 March, 2010 (31.03.10)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2010 (13.04.10)

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（I P C））

Int.Cl. C08L27/12(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L83/04(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（I P C））

Int.Cl. C08L27/12, C08K5/14, C08L83/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 2008-045001 A（ダイキン工業株式会社）2008.02.28, 特許請求の範囲 請求項1、3、7、段落【0043】、合成例1～3（ファミリーなし）	1-8
A	JP 04-293950 A（旭化成工業株式会社）1992.10.19, 全文（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2001-240679 A（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社）2001.09.04, 全文 & US 2001/0027233 A1 & EP 1130046 A2	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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

4 J

4 1 6 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3457