

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 12 月 27 日 (27.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/148759 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 27/12 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
B32B 25/14 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)

淀川製作所内 Osaka (JP). 徳平 勝貞 (TOKUHIRA, Katsusada) [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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/062511

(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 2 号 NSビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2007 年 6 月 21 日 (21.06.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-173694 2006 年 6 月 23 日 (23.06.2006) JP

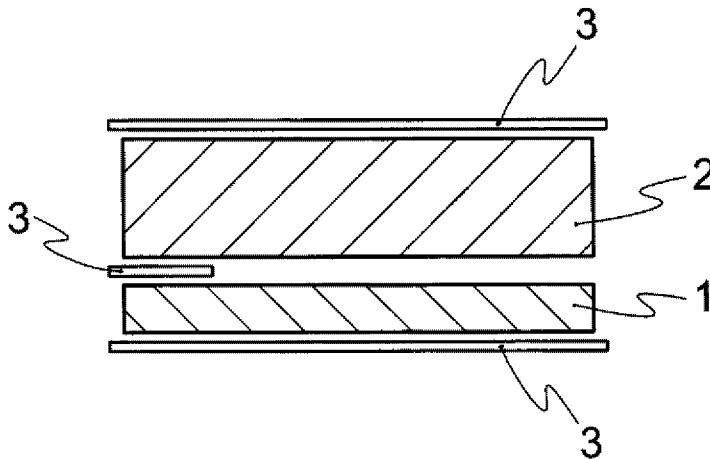
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(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, HU, IE,

/ 続葉有 /

(54) Title: FLUORORUBBER COMPOSITION FOR PEROXIDE CROSSLINKING AND METHOD FOR PRODUCING RUBBER LAMINATE

(54) 発明の名称: パーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物およびゴム積層体の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a fluororubber composition for peroxide crosslinking which enables to form a fluororubber layer excellent in adhesion to a layer made of a non-fluorine rubber. Also disclosed is a method for producing a rubber laminate. Further disclosed is an oil resistant, heat resistant rubber hose which is made of a rubber laminate produced by the method. Specifically disclosed is a fluororubber composition for peroxide crosslinking, which contains a fluororubber, a peroxide crosslinking agent, 0.05-10 parts by weight of a tackifier per 100 parts by weight of the fluororubber, and 1-100 parts by weight of a metal oxide (excepting a silica filler) and/or 1-50 parts by weight of a silica filler per 100 parts by weight of the fluororubber.

(57) 要約: 本発明は、非フッ素ゴムから形成される層との密着性に優れるフッ素ゴム層を形成することができるパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物、該ゴム積層体の製造方法を提供することを目的とする。また、該製造方法から得られたゴム積層体から形成される耐油・耐熱ゴムホースを提供することを目的とする。フッ素ゴム、パーオキサイド系架橋剤、フッ素ゴム 100 重量部に対して 0.05~10 重量部の粘着付与剤ならびにフッ素ゴム 100 重量部に対して 1~100 重量部の金属酸化物 (ただし、シリカ系充填剤は除く) および/または 1~50 重量部のシリカ系充填剤を含むパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物である。

WO 2007/148759 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

パーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物およびゴム積層体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、フッ素ゴム、パーオキサイド系架橋剤、粘着付与剤ならびに金属酸化物および／またはシリカ系充填剤を含むパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物、該パーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物から形成されるフッ素ゴム層を含むゴム積層体の製造方法、該製造方法から得られたゴム積層体から形成される耐油・耐熱ゴムホースに関する。

背景技術

[0002] フッ素ゴムは、優れた耐薬品性、耐溶剤性および耐熱性を示すことから、自動車工業、半導体工業、化学工業等の各種分野において広く使用されており、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のホース、シール材等として使用されている。しかし、近年の環境規制に伴い、これらのフッ素ゴムからなる材料にも耐老化性、耐候性、加工性、耐油性、耐燃料油性、燃料透過性などの諸特性においてよりいっそう厳しい要求がされているのが現状である。

[0003] フッ素ゴムは、前述のような優れた諸特性を示すものの、その価格が通常のゴム材料の10～20倍と高価であり、また耐寒性に問題があり、フッ素ゴムのみでホースなどの材料を作ることは、コスト、耐寒性等の点で問題があった。また、従来、燃料油用ホースとして用いられていた、アクリルニトリルブタジエン共重合体ゴムやシリコーンゴムでは、耐熱性、耐油性、耐老化性などの諸特性の点でフッ素ゴムに劣るものであり、その改善が要求されていた。

[0004] そこで、フッ素ゴムを内層として薄く使用し、外層としてはエピクロルヒドリンゴム等の非フッ素ゴムからなるホース類が開発されている。このようなフッ素ゴムと非フッ素ゴムからなることで、コストや耐寒性等の問題は改善されるものの、フッ素ゴムとエピクロルヒドリンゴム等の非フッ素ゴムは、接着性に乏しく、実用上難点があった。

[0005] このような問題点を解決する手法として、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材に、有機過酸化物、接着性付与剤、粘着付与剤を添加したゴム組成物が知られている(例えば、特開2000-273241号公報参照)。該ゴム組成物は、未架橋時におけるフッ素ゴム層に対する優れた粘着性と架橋時におけるフッ素ゴム層に対する優れた接着性との両立が可能であることが記載されているが、特開2000-273241号公報においては、接着性付与剤、粘着付与剤を添加して非フッ素ゴム層を改良するものであり、フッ素ゴム層を改良することについては検討されていない。さらに、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材以外のものとフッ素ゴムの接着については検討されていない。

[0006] また、粘着付与剤を添加したフッ素ゴム組成物として、フッ素ゴム、クマロン・インデン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、ポリテルペン樹脂、テルペン・フェノール樹脂またはキシレン・ホルムアルデヒド樹脂からなるフッ素ゴム組成物が知られている(例えば、特開2005-113017号公報参照)。しかし、該フッ素ゴム組成物は、高温時の低反発特性を改善したものであり、非フッ素ゴム層との接着性については検討されていない。さらに、実施例においては、ポリオール加硫用フッ素ゴム組成物の高温時の低反発特性が改善されることのみが開示されており、パーオキサイド加硫用フッ素ゴム組成物については具体的に記載されていない。

[0007] また、フッ素ゴムまたは非フッ素ゴムに金属酸化物を配合することによりフッ素ゴムと非フッ素ゴムとの接着性を改良する方法(例えば、国際公開第03/039858号パンフレット参照)、フッ素ゴムまたは非フッ素ゴムにシリカ系充填剤を配合することによりフッ素ゴムと非フッ素ゴムとの接着性を改良する方法(例えば、特開2003-19772号公報参照)が知られている。しかし、これらの特許文献の実施例においてはプレス加硫が行なわれており、実際のホース類の製造に使用されるスチーム架橋法を用いると接着力が劣る傾向がある。

[0008] さらに、シリコンゴムとフッ素ゴムを含むフルオロポリマーとを接着する方法(例えば、特表2002-524305号公報参照)が知られている。しかし、特表2002-524305号公報の実施例においても、プレス加硫が行なわれており、実際のホース類の製造で使用されるスチーム架橋法を用いると接着力が劣る傾向がある。また脱フッ化水素処理剤を加えることにより、圧縮永久歪みなどが劣る傾向が見られる。

[0009] したがって、フッ素ゴム層と非フッ素ゴム層との接着性を十分に改善することができるフッ素ゴム組成物またはそれからなるゴム積層体は存在しなかった。

発明の開示

[0010] 本発明は、非フッ素ゴムから形成される層との密着性に優れるフッ素ゴム層を形成することができるパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物、該フッ素ゴム組成物から形成される層を含むゴム積層体の製造方法を提供することを目的とする。また、該製造方法から得られたゴム積層体から形成される耐油・耐熱ゴムホースを提供することを目的とする。

[0011] すなわち、本発明は、フッ素ゴム、パーオキサイド系架橋剤、フッ素ゴム100重量部に対して0.05～10重量部の粘着付与剤ならびにフッ素ゴム100重量部に対して4～100重量部の金属酸化物（ただし、シリカ系充填剤は除く。以下同様）および／または1～50重量部のシリカ系充填剤を含むパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物に関する。

[0012] 粘着付与剤が、クマロン樹脂、ロジン誘導体、フェノール・テルペン系樹脂および石油系炭化水素樹脂からなる群から選ばれる1種以上の粘着付与剤であることが好ましい。

[0013] 金属酸化物が、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化鉄および酸化亜鉛からなる群から選ばれる1種以上の酸化物であることが好ましい。

[0014] 金属酸化物が、酸化マグネシウムであることが好ましい。

[0015] また、本発明は、前記パーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物から形成されるフッ素ゴム層と、
非フッ素ゴムおよびパーオキサイド系架橋剤を含む非フッ素ゴム組成物から形成される非フッ素ゴム層を積層し、ゴム積層体を形成する工程、得られたゴム積層体をパーオキサイド架橋して層間を接着する工程を含むゴム積層体の製造方法に関する。

[0016] 非フッ素ゴムが、シリコンゴムであることが好ましい。

[0017] パーオキサイド架橋が、スチーム架橋であることが好ましい。

[0018] さらに、本発明は、前記製造方法から得られたゴム積層体から形成される耐油・耐

熱ゴムホースに関する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]接着強度の測定のための試験片の説明図である。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本発明は、フッ素ゴム、パーオキサイド系架橋剤、フッ素ゴム100重量部に対して0.05～10重量部の粘着付与剤ならびにフッ素ゴム100重量部に対して4～100重量部の金属酸化物および／または1～50重量部のシリカ系充填剤を含むパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物に関する。

[0021] 本発明において、フッ素ゴムとしては、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。

[0022] 非パーフルオロフッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド(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、HFPP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合わせて用いることができるが、VdF系フッ素ゴム、TFE／プロピレン系フッ素ゴムを用いることが好ましい。

[0023] VdF系フッ素ゴムとしては、下記一般式(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)

で表されるものが好ましい。

[0024] 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25～85モル％、構造単位 M^2 を75～15モル％含むものが好ましく、構造単位 M^1 を30～80モル％、構造単位 M^2 を70～20モル％含むものがより好ましく、構造単位 M^1 を40～70モル

％、構造単位M²を60～30モル％含むものがさらに好ましい。構造単位N¹は、構造単位M¹と構造単位M²の合計量に対して、0～10モル％であることが好ましい。

[0025] 含フッ素エチレン性単量体(m²)としては、たとえばTFE、クロロトリフルオロエチレン(以下、CTFEとする)、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。またこれらはそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

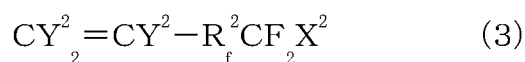
[0026] 単量体(n¹)としては、単量体(m¹)および単量体(m²)と共重合可能なものであれば、いかなるものでもよいが、たとえばエチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル、架橋部位を与える単量体などがあげられるが、これらの中でも架橋部位を与える単量体が好ましい。パーオキサイド架橋可能な架橋部位を与える単量体がさらに好ましい。

[0027] このような架橋部位を与える単量体としては、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4-505341号公報に記載されている臭素含有単量体、特開平4-505345号公報、特開平5-500070号公報に記載されているようなシアノ基含有単量体、カルボキシ基含有単量体、アルコキシカルボニル基含有単量体などがあげられる。

[0028] このほか、架橋部位を与える単量体としては、たとえばVdF、一般式(2)：

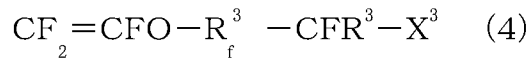


(式中、Y¹は、水素原子、フッ素原子またはCH₃、R_f¹は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、R¹は、水素原子またはCH₃、X¹は、ヨウ素原子または臭素原子)で表されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式(3)：



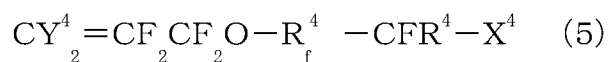
(式中、 Y^2 は、水素原子、フッ素原子または CH_3 、 R_f^2 は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、 X^2 は、ヨウ素原子または臭素原子)

で表されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式(4)：



(式中、 R_f^3 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、 R^3 は、フッ素原子または CF_3 、 X^3 は、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)

で表される単量体、一般式(5)：



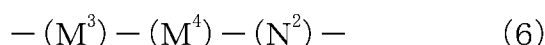
(式中、 Y^4 はフッ素原子または水素原子、 R_f^4 は、フルオロアルキレン基、パーフルオロアルキレン基、フルオロポリオキシアルキレン基またはパーフルオロポリオキシアルキレン基、 R^4 は、フッ素原子または CF_3 、 X^4 は、シアノ基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基)

で表される単量体などがあげられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

[0029] このヨウ素原子、臭素原子、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基は、架橋点として機能することができ、特にヨウ素原子、臭素原子、シアノ基はパーオキサイド架橋の架橋点として機能することができる。

[0030] 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/CTFE系ゴム、VdF/CTFE/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/TFE/プロピレン系ゴム、VdF/エチレン/HFP系ゴムなどが好ましくあげられる。

[0031] TFE/プロピレン系フッ素ゴムとしては、下記一般式(6)：



(式中、構造単位 M^3 はTFE(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)

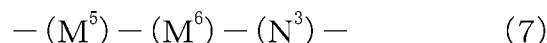
で表されるものが好ましい。

[0032] 一般式(6)で示されるTFE／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。

[0033] 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。パーオキサイド架橋可能な架橋部位を与える単量体がさらに好ましい。

[0034] このような架橋部位を与える単量体としては、前記同様のものがあげられるが、これらの中でも特にヨウ素原子、臭素原子、シアノ基含有単量体はパーオキサイド架橋の架橋部位を与えるため、好ましい。

[0035] パーフルオロフッ素ゴムとしては、下記一般式(7)：



(式中、構造単位 M^5 はTFE (m^5) 由来の構造単位であり、構造単位 M^6 はPAVE (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)

で表されるものが好ましい。

[0036] 一般式(7)で示されるパーフルオロフッ素ゴムの中でも、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%含むものであり、さらに好ましくは構造単位 M^5 を55～70モル%、構造単位 M^6 を30～45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。

[0037] 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。

[0038] 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く、前記した単量体等をあげることができるが、これらの中でも、架橋部位を与える単量体が好ましい。

[0039] このような架橋部位を与える単量体としては、前記同様のものがあげられる。

[0040] このヨウ素原子、臭素原子、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基は、架橋点として機能することができ、特にヨウ素原子、臭素原子、シアノ基はパーオキサイド架橋の架橋点として機能することができる。

[0041] かかるパーフルオロフッ素ゴムの具体例としては、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。

[0042] 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モノマーの構成であり、またビニル基やアリル基を複数有する多官能モノマーなど前記した以外の架橋部位を与える単量体や、変性単量体等を共重合したのもも好適に用いることができる。また熱処理などを施すことにより脱フッ酸を促進して架橋点となる二重結合を分子中に生成させても良い。

[0043] 前記フッ素ゴムの中でも、耐熱性、圧縮永久ひずみ、加工性、コストの点から、VdF単位を含むフッ素ゴムであることが好ましく、VdF単位とHFP単位とを有するフッ素ゴムであることがより好ましく、VdF/TFE/HFP系フッ素ゴムであることがさらに好ましい。

[0044] 以上説明したフッ素ゴムは、常法により製造することができるが、好ましい製造方法としては、フッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法をあげることができる。ヨウ素移動重合法を用いて得られる含フッ素エラストマーの末端には、ヨウ素原子または臭素原子が導入され、パーオキサイド架橋の架橋点となりうる。重合時の温度、時間などの重合条件としては、モノマーの種類や目的とするエラストマーにより適宜決定すればよい。

[0045] 本発明のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物は、パーオキサイド系架橋剤を含むものであり、該パーオキサイド系架橋剤により架橋することで、架橋点に炭素-炭

素結合を有することができるため、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ものである。

[0046] また、本発明のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物には、できるだけ多くの架橋がパーオキサイド架橋で構成されるのがフッ素ゴムと非フッ素ゴムの接着においては有利であり、ポリオール架橋剤を含まないことが好ましい。

[0047] 本発明で用いるパーオキサイド系架橋剤としては、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有機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、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)-ヘキサン-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、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

[0048] パーオキサイド系架橋剤の添加量は、フッ素ゴム100重量部に対して、0.05~10重量部であることが好ましく、0.1~10重量部であることがより好ましく、0.3~7.0重量部であることがさらに好ましく、1~5重量部であることが特に好ましい。架橋剤が、0.05重量部未満であると、架橋度が不足するため、成形品の耐熱性および耐油性等の性能が損なわれる傾向があり、10重量部をこえると、架橋密度が高くなりすぎるため架橋時間が長くなる傾向があることに加え、経済的にも好ましくないものであり、また、得られるフッ素ゴム組成物の成形加工性が低下する傾向がある。

[0049] また、パーオキサイド系架橋においては、パーオキサイド系架橋剤と併用して、架橋助剤を用いることが好ましい。

[0050] 架橋助剤としては、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(TAIC)が好ましい。

[0051] 架橋助剤の添加量は、フッ素ゴム100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましく、0.3~10重量部であることがより好ましく、0.5~10重量部であることがさらに好ましく、1~6重量部であることが特に好ましい。架橋助剤が、0.1重量部未満であると、架橋時間が実用に耐えないほど長くなり、かつ得られる成形品の圧縮永久歪み、耐熱性および耐油性が低下する傾向があり、20重量部をこえると、成形品の圧縮永久歪み、耐熱性が低下し、かつ、得られるフッ素ゴム組成物の成形加工性が低下する傾向がある。

[0052] また本発明のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物は、粘着付与剤を含むことにより、非フッ素ゴムおよびパーオキサイド系架橋剤を含む非フッ素ゴム組成物から形成される非フッ素ゴム層との密着性に優れるため、得られたゴム積層体を架橋する際に二層が剥離することがなく架橋接着することができるものである。これにより、プレス架橋より接着強度が得られにくいスチーム架橋法でも十分な接着強度を得ることができる。また圧縮永久歪みなどの特性を損なうことなく、接着性を向上させることができる。

[0053] 粘着付与剤の軟化点は、200℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましい。軟化点が200℃を超えると架橋時にも粘着付与剤が溶融せず、十分な接着力が得られない傾向があり、また、混練り時に粘着付与剤が溶融しにくく分散不良を起こし易い傾向がある。

- [0054] 粘着付与剤としては、クマロン樹脂、フェノール・テルペン系樹脂、石油系炭化水素樹脂、ロジン誘導体などをあげることができる。これらは単独で、または混合して用いることができる。
- [0055] クマロン樹脂としては、クマロン・インデン樹脂が挙げられる。
- [0056] フェノール・テルペン系樹脂としては、p-第三ブチルフェノール・アセチレン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、テルペン・フェノール樹脂、ポリテルペン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノール樹脂などをあげることができる。
- [0057] 石油系炭化水素樹脂としては、芳香族炭化水素樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、不飽和炭化水素の重合体、イソプレン系樹脂、水素添加炭化水素樹脂、炭化水素系粘着化樹脂、重合型特殊ポリエステル、ポリブテン、アタクチック・ポリプロピレン、液状ポリブタジエン、低分子量ブチルゴムなどをあげることができる。
- [0058] ロジン誘導体としては、ロジンのペンタエリスリトール・エステル、ロジンのグリセロール・エステル、水素添加ロジン、高度に水添したウッドロジン、水素添加ロジンのメチル・エステル、水素添加ロジンのトリエチレングリコール・エステル、水素添加ロジンのペンタエリスリトール・エステル、水素添加ロジン・エステル、高融点エステル系樹脂、重合ロジン、重合ロジンのグリセロール・エステル、樹脂酸亜鉛、硬化ロジン、ロジン系粘着付与剤などをあげることができる。
- [0059] また、その他の粘着付与剤としては、樹脂酸とアミン樹脂石けんの混合品、テレピン系粘着付与剤、合成樹脂とフタル酸エステルの共縮合品などがあげられる。
- [0060] これらの中でも、フッ素ゴムと非フッ素ゴムとの接着性の点から、クマロン樹脂、フェノール・テルペン系樹脂、石油系炭化水素樹脂、ロジン誘導体からなる群から選ばれる1種以上の粘着付与剤がより好ましい。
- [0061] 粘着付与剤の添加量は、フッ素ゴム100重量部に対して0.05～10重量部であり、0.1～5重量部であることが好ましく、0.1～2重量部であることがより好ましい。粘着付与剤が0.05重量部未満であると十分な接着力が得られない傾向があり、10重量部をこえると成形品の圧縮永久歪み、耐熱性、耐油性が低下し、かつ、得られるフッ

素ゴム組成物の成形加工性が低下する傾向がある。

[0062] 本発明のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物は、さらに、金属酸化物および／またはシリカ系充填剤を含むものである。

[0063] 金属酸化物を含むことにより、フッ素ゴムと非フッ素ゴムとの接着力が向上するものである。

[0064] 金属酸化物としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化亜鉛などをあげることができるが、表面活性が高い点から、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化鉄および酸化亜鉛からなる群から選ばれる1種以上の酸化物であることが好ましく、酸化マグネシウムであることがより好ましい。

[0065] また上記金属酸化物の粒子径は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満であると、フッ素ゴムへの混合が困難になったり、フッ素ゴム組成物からなる成形品が硬くなり弾性が損なわれる傾向がある。粒子径の上限としては、 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。粒子径が $500\ \mu\text{m}$ を超えると、粒子の比表面積が小さくなり接着力が低くなる傾向がある。

[0066] 金属酸化物の添加量は、フッ素ゴム100重量部に対して4～100重量部であり、5～50重量部であることが好ましく、8～40重量部であることがより好ましく、8～20重量部であることがさらに好ましい。金属酸化物が4重量部未満であるとフッ素ゴムと非フッ素ゴムの接着強度が低下する傾向があり、100重量部をこえると成形品の硬度が上がりすぎる傾向がある。

[0067] また、シリカ系充填剤を含むことにより、フッ素ゴムと非フッ素ゴムの接着強度を向上するものである。

[0068] シリカ系充填剤としては、湿式シリカ、乾式シリカ、ケイソウ土、石英粉などをあげることができるが、湿式シリカ、乾式シリカが好ましい。

[0069] シリカ系充填剤の添加量は、フッ素ゴム100重量部に対して1～50重量部であり、3～30重量部であることが好ましい。シリカ系充填剤が1重量部未満であるとフッ素ゴ

ムと非フッ素ゴムの接着強度が低下する傾向があり、50重量部をこえると成形品の硬度が上がりすぎる傾向がある。

[0070] また、必要に応じてフッ素ゴム組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤、安定剤、接着助剤、受酸剤、離型剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、柔軟性付与剤、耐熱性改善剤、難燃剤などの各種添加剤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を1種またはそれ以上配合してもよい。

[0071] 前記フッ素ゴム組成物は、フッ素ゴム、パーオキサイド系架橋剤、粘着付与剤、ならびに、金属酸化物および／またはシリカ系充填剤、必要に応じて、架橋助剤、充填材などのその他配合剤を、一般に使用されているゴム混練り装置を用いて混練りすることにより得られる。ゴム混練り装置としては、ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、インターナルミキサー、二軸押し出し機などを用いることができる。

[0072] また、本発明のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物には、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、金属酸化物やシリカ系充填剤以外のカーボンブラック、硫酸バリウムなどの無機充填剤、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、柔軟化剤などを、本発明の効果に影響を及ぼさない範囲で添加することができる。

[0073] 本発明のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物は、一般の成形加工方法や成形加工装置などを用いて成形加工することができる。成形加工方法としては、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形などの任意の方法を採用することができ、本発明のフッ素ゴム組成物は、使用目的に応じて任意の形状の成形体に成形される。

[0074] また、本発明は、前記パーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物から形成されるフッ素ゴム層と、
非フッ素ゴムおよびパーオキサイド系架橋剤を含む非フッ素ゴム組成物から形成される非フッ素ゴム層を積層し、ゴム積層体を形成する工程、得られたゴム積層体をパーオキサイド架橋して層間を接着する工程を含むゴム積層体の製造方法に関する。

- [0075] 非フッ素ゴムとしては、特に限定されるものではないが、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムまたはその水素化物、天然ゴム、ポリイソプレン、プロピレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ターモノマー共重合体、ポリクロロプレン、クロロプレン共重合体、ポリ1-クロロブタジエン、1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレン、塩素化または臭素化ブチルゴム、アクリル系ゴム、シリコンゴム、エピクロルヒドリンゴムと他の不飽和エポキシドなどとの共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、 α , β -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムまたはその水素化物、アクリル酸エステルとビニル化合物、オレフィン化合物、ジエン化合物、 α , β -エチレン系不飽和カルボン酸などとの共重合体などがあげられるが、これらの中でも、耐熱性に優れる点からアクリロニトリル-ブタジエンゴムまたはその水素化物、アクリル系ゴム、シリコンゴム、アクリル酸エステルとビニル化合物、オレフィン化合物、ジエン化合物、 α , β -エチレン系不飽和カルボン酸などとの共重合体が好ましく、さらに最も耐熱性の良いシリコンゴムであることが好ましい。
- [0076] またフッ素ゴムとの接着性の点から、有機過酸化物を用いたパーオキサイド架橋系の非フッ素ゴムが好ましい。
- [0077] シリコンゴムとしては、縮合反応、付加反応または有機過酸化物により架橋するものが含まれるが、フッ素ゴムとの接着性の点から、有機過酸化物を用いたパーオキサイド架橋系のシリコンゴムが好ましい。
- [0078] また、非フッ素ゴム組成物に添加するパーオキサイド系架橋剤としては、フッ素ゴム組成物に添加するパーオキサイド系架橋剤と同様のものをあげることができ、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、ジクミルパーオキサイドが好ましい。
- [0079] また、架橋剤とともに架橋助剤を用いることができるが、架橋助剤としても、フッ素ゴム組成物に添加するパーオキサイド系架橋剤と同様のものをあげることができ、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。
- [0080] 架橋剤の配合量としては、非フッ素ゴム100重量部に対して、0.2~10重量部が

好ましく、0.5～8重量部がより好ましい。架橋剤が、0.2重量部未満であると、架橋密度が低くなり圧縮永久歪みが大きくなる傾向があり、10重量部をこえると、架橋密度が高くなりすぎるため、圧縮時に割れやすくなる傾向がある。

[0081] 架橋助剤の配合量としては、非フッ素ゴム100重量部に対して、0.2～10重量部が好ましく、0.5～8重量部がより好ましい。架橋助剤の配合量が、0.2重量部未満であると架橋速度が遅くなるため生産性が悪くなる、圧縮永久歪みなどの諸物性が悪くなる傾向があり、10重量部をこえると架橋速度が速くなりすぎるためスコーチや成形不良が発生しやすくなる傾向がある。

[0082] また、非フッ素ゴム組成物には、非フッ素ゴム、パーオキサイド架橋剤の他に、必要に応じて受酸剤、補強剤、充填剤、可塑剤、老化防止剤などの当該技術分野において常用される配合剤が添加できる。特に前記の金属酸化物、シリカ系充填剤を配合することにより、フッ素ゴムと非フッ素ゴムの接着をより強固にすることができる。

[0083] 非フッ素ゴム組成物は、前記フッ素ゴム組成物と同様、一般に使用されているゴム混練り装置を用いて混練りすることにより得られる。

[0084] 積層体の積層方法は、特に限定されるものではなく、通常の積層方法を用いることができる。たとえば、フッ素ゴム組成物と、非フッ素ゴム組成物を、押出機により2層同時押出し、または2基の押出機により内側層上に外側層を押出しすることにより内側層と外側層からなる内管ゴム層を形成し、さらに外管ゴム層を押出機により押出して一体化し、ついで架橋接着させて製造することができる。

[0085] またオープンロールやプレス機等でそれぞれシート状にしたフッ素ゴム組成物と、非フッ素ゴム組成物を重ねて一体化し、ついで架橋接着させて製造することもできる。

[0086] 架橋条件としては、使用する架橋剤などの種類により適宜決めればよいが、通常、140～300℃の温度で、1分～24時間焼成を行う。

[0087] また、架橋方法としては、プレス架橋、スチーム架橋など通常用いられている方法はもちろんのこと、常圧、加圧、減圧下においても、また、空気中においても、どのような条件下においても架橋反応を行うことができるが、これらの中でも、作業性、成形品の常態物性、圧縮永久歪みの点から、プレス架橋、スチーム架橋が好ましい。さらに

スチーム架橋が作業性、生産性の観点から好ましい。

- [0088] 本発明の製造方法により得られるゴム積層体は、フッ素ゴムに、パーオキサイド系架橋剤、粘着付与剤、ならびに、金属酸化物および／またはシリカ系充填剤を添加したフッ素ゴム組成物から形成されるフッ素ゴム層を有するため、非フッ素ゴム組成物からなる非フッ素ゴム層との密着性に優れ、耐薬品性、耐油性、耐熱性、耐寒性を兼ね備えるゴム積層体とすることができ、耐油・耐熱ゴムホースとして有用であり、特に自動車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のホースとして有用なものである。
- [0089] 本発明の製造方法により得られるゴム積層体の用途としては特に限定されず、たとえば、自動車用エンジンのエンジン本体、主運動系、動弁系、滑剤・冷却系、燃料系、吸気・排気系；駆動系のトランスミッション系；シャーシのステアリング系；ブレーキ系；電装品の基本電装部品、制御系電装部品、装備電装部品などの、耐熱性・耐油性・燃料油耐性・エンジン冷却用不凍液耐性・耐スチーム性が要求されるガスケットや非接触型および接触型のパッキン類（セルフシールパッキン、ピストンリング、割リング形パッキン、メカニカルシール、オイルシールなど）などのシール材などがあげられる。
- [0090] 自動車用エンジンのエンジン本体に用いられるシール材としては、特に限定されないが、たとえば、シリンダーヘッドガスケット、シリンダーヘッドカバーガスケット、オイルパンパッキン、一般ガスケットなどのガスケット、Oリング、パッキン、タイミングベルトカバーガスケットなどのシール材などがあげられる。
- [0091] 自動車用エンジンの主運動系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、クランクシャフトシール、カムシャフトシールなどのシャフトシールなどがあげられる。
- [0092] 自動車用エンジンの動弁系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、エンジンバルブのバルブステムオイルシールなどがあげられる。
- [0093] 自動車用エンジンの滑剤・冷却系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、エンジンオイルクーラーのシールガスケットなどがあげられる。

- [0094] 自動車用エンジン燃料系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、燃料ポンプのオイルシール、燃料タンクのフィラーシール、タンクパッキンなど、燃料チューブのコネクターＯリングなど、燃料噴射装置のインジェクタークッションリング、インジェクターシールリング、インジェクターＯリングなど、キャブレターのフランジガスケットなどがあげられる。
- [0095] 自動車用エンジンの吸気・排気系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、マニホールドの吸気マニホールドパッキン、排気マニホールドパッキン、スロットルのスロットルボディパッキン、ターボチャージのタービンシャフトシールなどがあげられる。
- [0096] 自動車用エンジンのトランスミッション系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、トランスミッション関連のベアリングシール、オイルシール、Ｏリング、パッキンなど、オートマチックトランスミッションのＯリング、パッキン類などがあげられる。
- [0097] 自動車用エンジンのブレーキ系に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、オイルシール、Ｏリング、パッキンなど、マスターシリンダーのピストンカップ（ゴムカップ）など、キャリパーシール、ブーツ類などがあげられる。
- [0098] 自動車用エンジンの装備電装品に用いられるシール材としては、特に限定されるものではないが、たとえば、カーエアコンのＯリング、パッキンなどがあげられる。
- [0099] 自動車用以外の用途としては、特に限定されず、たとえば、船舶、航空機などの輸送機関における耐油、耐薬品、耐熱、耐スチームまたは耐候用のパッキン、Ｏリング、その他のシール材；化学プラントにおける同様のパッキン、Ｏリング、シール材；食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキン、Ｏリング、シール材；原子力プラント機器における同様のパッキン、Ｏリング、シール材；一般工業部品における同様のパッキン、Ｏリング、シール材などがあげられる。
- [0100] これらの中でも、本発明の製造方法から得られたゴム積層体は、耐油・耐熱ゴムホースとして用いることが特に好ましい。

実施例

- [0101] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定さ

れるものではない。

[0102] <架橋特性>

実施例および比較例で得られたフッ素ゴム組成物について、1次プレス架橋時にJ SR型キュラストメーターII型を用いて160℃における架橋曲線を求め、トルクの変化より、最低粘度(ML)、最高粘度(MH)、誘導時間(T10)および最適架橋時間(T90)を求める。

[0103] <常態物性>

実施例および比較例で得られたフッ素ゴム組成物からなる厚さ2mmの架橋シートを用いて、引張試験機(テンシロン、オリエンテック製)を使用して、JIS K6251(1993年)に準じて、500mm/分の条件下、ダンベル5号にて、23℃における引張破断強度(TB)、引張破断伸び(EB)および100%モジュラス(M100)を測定する。

[0104] <硬さ>

実施例および比較例で得られたフッ素ゴム組成物からなる厚さ2mmの架橋シートを用いて、タイプAデュロメーター(商品名:ASKER、高分子計器社製)を使用して、JIS K6253(1997年)に準拠して測定する。

[0105] <圧縮永久歪み>

JIS K6301に準じてOリング(P-24)の200℃×24時間の圧縮永久歪みを測定する(25%加圧圧縮下に200℃で24時間保持したのち、25℃の恒温室内に30分間放置した試料を測定)。

[0106] <耐熱老化性>

JIS K6257 A-2法に準じ、架橋シート用いて200℃×72時間および230℃×72時間の熱老化処理を施したのち、TB、EBおよび硬さの変化を求める。

[0107] <耐油性>

JIS K6258に準じ、架橋シート用いてJIS 試験用潤滑油No. 3油中で175℃×72時間の浸漬試験を行ない、TB、EBおよび硬さの変化、体積変化率および質量変化率を求める。

[0108] 表1、表2および表3中の各成分は、それぞれつぎに示すものである。

[0109] <フッ素ゴム>

FKM1:ヨウ素移動重合法で製造されたパーオキサイド架橋可能な3元フッ素ゴム(VdF/TFE/HFP=50/20/30(モル%))。ムーニー粘度は、50(ML1+10、100°C)。

FKM2:ヨウ素移動重合法で製造されたパーオキサイド架橋可能な2元フッ素ゴム(VdF/HFP=78/22(モル%))。ムーニー粘度は、69(ML1+10、100°C)。

[0110] <シリコーンゴム>

シリコーンゴム:信越化学工業(株)製のシリコーンゴムコンパウンド(商品名:KE551-U)

[0111] <架橋剤>

架橋剤1:日本油脂(株)製のパーヘキサ25B(商品名)

(2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン))

架橋剤2:信越化学工業(株)製のC-8B(商品名)

(2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンを含有)

[0112] <架橋助剤>

TAIC:日本化成(株)製のトリアリルイソシアヌレート

[0113] <金属酸化物>

酸化マグネシウム:協和化学工業(株)製のキョーワマグ150(商品名)、粒度分布(マイクログラック法)10%:1.48 μm、50%:5.92 μm、90%:14.16 μm

[0114] <シリカ系充填剤>

シリカ:日本シリカ(株)製の湿式シリカ ニップシールVN3

[0115] <粘着付与剤>

エスクロンG90:(商品名)新日鐵化学工業(株)製のクマロン樹脂 軟化点約90°C

タッキロール101:(商品名)住友化学工業(株)製の非反応型アルキルフェノール樹脂 軟化点78~105°C

ペトロジンPR-100:(商品名)三井化学(株)製の芳香族系炭化水素樹脂 軟化点約100°C

クイントンB170:(商品名)日本ゼオン(株)製の石油樹脂(合成ポリテルペン樹脂 C=4~5炭化水素留分重合物)軟化点約70°C

ハリエスターTF: (商品名)ハリマ化成(株)製のロジン変性グリセリンエステル 軟化
点83℃

ハリエスターP: (商品名)ハリマ化成(株)製のロジン変性ペンタエリスリトール 軟化
点102℃

[0116] <充填剤>

MTカーボン: Cancarb製のカーボンブラックThermaxN-990(商品名)

[0117] 実施例1～7

フッ素ゴムを表1の処方に従ってそれぞれ配合し、オープンロール上で混練りしてフッ素ゴム組成物(1)～(7)を調製した。調製したフッ素ゴム組成物(1)～(7)を160℃で10分間のプレス架橋を行ない、さらに180℃で4時間のオープン架橋を施し、厚さ2mmの架橋シートおよびOリング(P-24)の披験サンプルを作製した。このフッ素ゴム組成物(1)～(7)の架橋性、架橋物の常態物性および圧縮永久歪みについて測定した結果を表1に示す。またフッ素ゴム組成物(1)の架橋物の耐熱老化性および耐油性について測定した。結果を表2に示す。

[0118] 実施例8

フッ素ゴムを表1の処方に従ってそれぞれ配合し、オープンロール上で混練りしてフッ素ゴム組成物(8)を調製した。

[0119] 比較例1

粘着付与剤を添加しなかった以外は、実施例1と同様にしてフッ素ゴム組成物(9)を作製した。このフッ素ゴム組成物(9)の架橋性、架橋物の常態物性および圧縮永久歪みについて測定した結果を表1に示す。

[0120] 比較例2

MTカーボンを30重量部にして、かつ、酸化マグネシウムを添加しなかった以外は、実施例1と同様にしてフッ素ゴム組成物(10)を作製した。このフッ素ゴム組成物(10)の架橋性、架橋物の常態物性および圧縮永久歪みについて測定した結果を表1に示す。

[0121] [表1]

表 1

	実施例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8			1	2
フッ素ゴム組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)			(9)	(10)
配合 (部数)												
FKM1	100	100	100	100	100	100	—	100			100	100
FKM2	—	—	—	—	—	—	100	—			—	—
MTカーボン	15	15	15	15	15	15	15	15			15	30
酸化マグネシウム	10	10	10	10	10	10	10	—			10	—
シリカ	—	—	—	—	—	—	—	10			—	—
TAIC	3	3	3	3	3	3	3	3			3	3
架橋剤	1	1	1	1	1	1	1	1			1	1
粘着付与剤	エスクロン G90 1	タッキロール 101 1	ペトロジン PR-100 1	クイントン B170 1	ハリエスター TH 1	ハリエスター P 1	エスクロン G90 1	エスクロン G90 1			エスクロン G90 —	エスクロン G90 1
架橋性 160℃												
ML (N)	0.7	0.5	0.6	0.7	0.6	0.7	1.1	—			0.2	0.7
MH (N)	52.8	43.7	47.9	49.7	39.5	44.6	38.1	—			56.4	34.5
T10 (分)	1.7	1.6	1.4	1.3	1.4	1.3	1.6	—			1.3	1.8
T90 (分)	7.8	5.7	5.6	4.0	5.7	4.9	7.0	—			3.4	6.6
常態物性												
100%モジュラス (MPa)	4.1	3.9	3.9	4.3	4.1	4.3	2.6	—			4.6	4.3
TB (MPa)	20.7	21.8	22.0	21.5	23.4	25.2	21.5	—			22.0	14.6
EB (%)	335	320	325	290	325	325	400	—			270	340
硬度	78	74	75	77	75	76	68	—			75	81
圧縮永久歪み 200℃×24時間 (%)	19	19	24	22	22	21	22	—			18	21

[表2]

表 2

フッ素ゴム組成物	(1)
成型条件	プレス架橋:160℃×10分 オープン架橋:180℃×4時間
耐熱老化性	
200℃×72時間	
TB変化率 (%)	+6
EB変化率 (%)	-7
硬度変化	-1
230℃×72時間	
TB変化率 (%)	-24
EB変化率 (%)	+25
硬度変化	0
耐油性 JIS No. 3油	
175℃×72時間	
TB変化率 (%)	-9
EB変化率 (%)	-8
硬度変化	-2
体積変化率 (%)	+2
質量変化率 (%)	+1

[0122] 実施例9～16および比較例3～4

表1と同様の配合比で配合し、オープンロール上で混練りして、フッ素ゴム組成物(1)～(10)からなる厚さ1.2mmの未架橋フッ素ゴムシートを作製した。次に、シリコンゴム100重量部に対して架橋剤2を1重量部配合し、オープンロール上で混練りし、厚さ3.2mmの未架橋非フッ素ゴムシートを作製した。図1に示すように、未架橋フッ素ゴムシート1および未架橋非フッ素ゴムシート2をお互いに重ね合わせ、さらにフッ素樹脂フィルム3(厚さ150 μ m、ダイキン工業(株)商品名 ネオフロンFEP NF-0150)ではさんだ。このとき一方の端部から1～1.5cm程度までの界面にはフッ

素樹脂フィルム3をはさんで接着しない部分をつくり、剥離試験時の掴みしろとした。これを80℃で30秒、プレスにより4mmの厚さに予備成形し、加硫缶を用いて160℃で45分間スチーム架橋を行ない、架橋接着したゴム積層体を作製した。

[0123] またスチーム架橋後に、180℃で10時間のオープン架橋を行なった。得られた積層体のオープン架橋前後の接着強度の評価結果を表3に示す。

[0124] (接着強度)

得られたゴム積層体からフッ素樹脂製フィルム3をはがし、幅25mm×長さ100mmの短冊状に切断して試験片とし、23℃にて、50mm／分の剥離速度でT剥離試験を行い、接着強度を測定する。また、剥離モードを観測し、以下の基準で評価する。

○・・・シリコーンゴム層側で材料破壊し、破断した。

×・・・フッ素ゴム層とシリコーンゴム層の界面で剥離した。

[0125] [表3]

表 3

	実施例								比較例	
	9	10	11	12	13	14	15	16	3	4
フッ素ゴム組成物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
接着強度 N/mm										
スチーム加硫後	○ 4.0	○ 3.5	○ 4.0	○ 4.2	○ 4.1	○ 4.1	○ 4.0	○ 4.0	○ 3.8	× 0.8
オープン加硫後	○ 3.7	○ 2.7	○ 4.1	○ 4.4	○ 4.2	○ 4.0	○ 3.9	○ 3.9	× 1.8	× 0.9

産業上の利用可能性

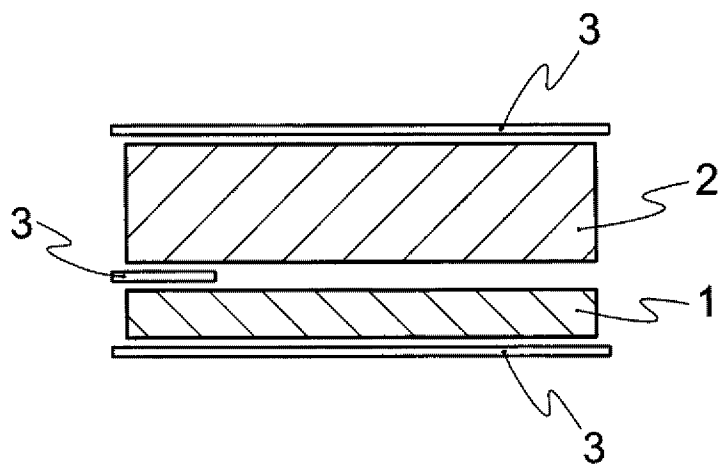
[0126] 本発明のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物は、粘着付与剤を含み、かつ、金属酸化物および／またはシリカ系充填剤を含むことで、非フッ素ゴムから形成される

非フッ素ゴム層との密着性に優れるフッ素ゴム層を形成することができる。

請求の範囲

- [1] フッ素ゴム、パーオキサイド系架橋剤、フッ素ゴム100重量部に対して0.05～10重量部の粘着付与剤ならびにフッ素ゴム100重量部に対して4～100重量部の金属酸化物(ただし、シリカ系充填剤は除く)および／または1～50重量部のシリカ系充填剤を含むパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物。
- [2] 粘着付与剤が、クマロン樹脂、ロジン誘導体、フェノール・テルペン系樹脂および石油系炭化水素樹脂からなる群から選ばれる1種以上の粘着付与剤である請求の範囲第1項記載のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物。
- [3] 前記金属酸化物が、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化鉄および酸化亜鉛からなる群から選ばれる1種以上の酸化物である請求の範囲第1項または第2項記載のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物。
- [4] 前記金属酸化物が、酸化マグネシウムである請求の範囲第3項記載のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物。
- [5] 請求の範囲第1項～第4項記載のパーオキサイド架橋用フッ素ゴム組成物から形成されるフッ素ゴム層と、
非フッ素ゴムおよびパーオキサイド系架橋剤を含む非フッ素ゴム組成物から形成される非フッ素ゴム層を積層し、ゴム積層体を形成する工程、得られたゴム積層体をパーオキサイド架橋して層間を接着する工程を含むゴム積層体の製造方法。
- [6] 非フッ素ゴムが、シリコンゴムである請求の範囲第5項記載のゴム積層体の製造方法。
- [7] パーオキサイド架橋が、スチーム架橋である請求の範囲第5項または第6項記載のゴム積層体の製造方法。
- [8] 請求の範囲第5項～第7項のいずれかに記載の製造方法から得られたゴム積層体から形成される耐油・耐熱ゴムホース。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/12(2006.01)i, B32B1/08(2006.01)i, B32B25/14(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/14(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)

C08L27/00-24, C08K3/00-5/59, B32B1/08, B32B25/14

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 2003-19772 A (Daikin Industries, Ltd.), 21 January, 2003 (21.01.03), Claims; Par. Nos. [0032] to [0043]; examples (Family: none)	1-8
X A	JP 2005-113017 A (NOK Corp.), 28 April, 2005 (28.04.05), Claims; Par. Nos. [0007] to [0010]; examples (Family: none)	1-4 5-8
A	WO 2000/013891 A1 (DYNEON LLC), 16 March, 2000 (16.03.00), Full text & EP 1112179 A1 & US 6447916 B1	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 August, 2007 (01.08.07)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2007 (14.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062511

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/039858 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 15 May, 2003 (15.05.03), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2006-16615 A (Freudenberg-NOK General Partnership), 19 January, 2006 (19.01.06), Claims; Par. No. [0063] & US 2006/0004126 A1	1-8
A	JP 2004-250520 A (NOK Corp.), 09 September, 2004 (09.09.04), Claims; Par. No. [0018] & US 2004/0162380 A1	1-8
A	JP 2004-131543 A (Yamashita Rubber Kabushiki Kaisha), 30 April, 2004 (30.04.04), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 9-208751 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims; Par. No. [0002] (Family: none)	1-8
A	JP 8-156198 A (Elf Atochem Japan Kabushiki Kaisha), 18 June, 1996 (18.06.96), Full text & WO 1996/016801 A1	1-8
A	JP 54-160438 A (Raychem Corp.), 19 December, 1979 (19.12.79), Full text & US 4197380 A	1-8

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, B32B1/08(2006.01)i, B32B25/14(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i,
C08K3/36(2006.01)i, C08K5/14(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. C08L27/00-24, C08K3/00-5/59, B32B1/08, B32B25/14

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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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 請求の範囲の番号
X	JP 2003-19772 A（ダイキン工業株式会社）2003.01.21 特許請求の範囲、【0032】－【0043】、実施例 （ファミリーなし）	1-8
X A	JP 2005-113017 A（N O K株式会社）2005.04.28 特許請求の範囲、【0007】－【0010】、実施例 （ファミリーなし）	1-4 5-8

☒ 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

0 1 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 8 . 2 0 0 7

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

小出 直也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 6

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	WO 2000/013891 A1 (DYNEON LLC) 2000. 03. 16 全文 & EP 1112179 A1 & US 6447916 B1	1-8
A	WO 2003/039858 A1 (ダイキン工業株式会社) 2003. 05. 15 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-16615 A (フロイデンベルグーエヌオーケー ジェネラル パートナーシップ) 2006. 01. 19 特許請求の範囲、【0063】 & US 2006/0004126 A1	1-8
A	JP 2004-250520 A (NOK株式会社) 2004. 09. 09 特許請求の範囲、【0018】 & US 2004/0162380 A1	1-8
A	JP 2004-131543 A (山下ゴム株式会社) 2004. 04. 30 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 9-208751 A (信越化学工業株式会社) 1997. 08. 12 特許請求の範囲、【0002】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 8-156198 A (エルフ・アトケム・ジャパン株式会社) 1996. 06. 18 全文 & WO 1996/016801 A1	1-8
A	JP 54-160438 A (レイケム・コーポレーション) 1979. 12. 19 全文 & US 4197380 A	1-8