(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5969257号
(P5969257)
(45)発行日　平成28年8月17日(2016.8.17)　(24)登録日　平成28年7月15日(2016.7.15)

(51)Int.Cl.　　F I
C08F 14/18 (2006.01)　C08F 14/18
C08F 8/00 (2006.01)　C08F 8/00
C08L 27/16 (2006.01)　C08L 27/16

請求項の数 4　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2012-103515 (P2012-103515)
(22)出願日　平成24年4月27日 (2012.4.27)
(65)公開番号　特開2013-231116 (P2013-231116A)
(43)公開日　平成25年11月14日 (2013.11.14)
審査請求日　平成27年4月24日 (2015.4.24)

(73)特許権者　505005049
スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ州　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フルオロポリマー組成物およびその硬化物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
フルオロポリマー組成物を硬化させて得られる硬化物であって、
該フルオロポリマー組成物が、ペルフルオロオレフィン単位もしくは部分フルオロ化オレフィン単位またはこれらの組合せを含むフルオロエラストマーを含み、
該フルオロエラストマーが、多峰性の分子量分布を有し、
該硬化物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５３　２００６に準拠して測定されるデューロＡ硬さ４５以下を有し、
該フルオロエラストマーの分子量分布が２５超である、硬化物。
【請求項２】
該フルオロエラストマーの数平均分子量が、２万以上４０万以下である、請求項１に記載の硬化物。
【請求項３】
該フルオロエラストマーが、全単量体単位１００モル％基準で、フッ化ビニリデン単位：４０モル％以上９０モル％以下を含む、請求項１又は２に記載の硬化物。
【請求項４】
ペルフルオロオレフィン単位もしくは部分フルオロ化オレフィン単位またはこれらの組合せを含むフルオロエラストマーを含む、フルオロポリマー組成物であって、
該フルオロエラストマーが、多峰性の分子量分布を有し、
該フルオロポリマー組成物を、１７０℃にて１０分間、次いで２３０℃にて２４時間硬

化させた場合に生成する硬化物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５３　２００６に準拠して測定されるデューロＡ硬さ４５以下を有し、
該フルオロエラストマーの分子量分布が２５超である、フルオロポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、フルオロポリマー組成物およびその硬化物に関する。

【背景技術】

【０００２】

フルオロエラストマーは、耐油性、耐熱性、耐候性、耐燃料透過性、耐圧縮永久ひずみ性等の特性に優れることにより、パッキン、ガスケット、Ｏリング、ホース等として、自動車、航空機、化学工業、電気・電子材料等の分野において使用されてきた。しかしフルオロエラストマーを用いて低硬度の成形品を製造することは容易でなく、その用途および適用可能な市場は限られていた。

【０００３】

特許文献１には、パーオキサイド架橋または放射線架橋可能な固体状フッ素ゴムおよび液体状フッ素ゴムからなる低硬度薄膜に成型するに適したフッ素ゴム組成物が記載されている。

【０００４】

特許文献２には、（ａ）フッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロピレン単位、又はフッ化ビニリデン単位とヘキサフルオロプロピレン単位と３５重量％以下のテトラフルオロエチレン単位から成り、極限粘度数が５０～２００ｍｌ／ｇであり、分子量分布が分子量５万以下の成分比が２０～７０％かつ分子量１００万以上の成分比が２～３０％であるフッ素ゴム、（ｂ）架橋剤、（ｃ）加硫促進剤、（ｄ）二価金属酸化物又は二価金属水酸化物又はそれらの混合物から成る低硬度フッ素ゴム加硫組成物が記載されている。

【０００５】

特許文献３には、固体状ゴム、液体状ゴム、炭素数８以上のアルキル基を有する脂肪族アミンおよびパーフルオロポリエーテルを含有してなる低硬度フッ素ゴム組成物が記載されている。

【０００６】

特許文献４には、フッ素ゴムと可塑剤、加硫剤その他の添加剤とからなり、上記の可塑剤として上記フッ素ゴムと同程度の耐熱性および耐薬品性を備えた液状の炭化フッ素系、炭化水素系、エポキシ系、エステル系、エーテル系、芳香族系、アミド系のオリゴマーまたはポリマーのうち上記炭化フッ素系のオリゴマーまたはポリマーと、該炭化フッ素系以外のオリゴマーまたはポリマーとが併用して配合され、フッ素ゴム１００重量部に対して炭化フッ素系可塑剤の配合量が１０～５０重量部、該炭化フッ素系以外の可塑剤の配合量が３～３０重量部であることを特徴とするフッ素ゴム組成物が記載されている。

【０００７】

特許文献５には、（ａ）臭素及び／又はヨー素を含有し、分子量５万以下の成分を２０％以上含有し、かつ分子量１００万以上の成分が１％以下のパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー１００重量部、（ｂ）有機過酸化物０．１～５重量部、（ｃ）多官能性共架橋剤０．１～５重量部含有することを特徴とする含フッ素エラストマー加硫組成物が記載されている。

【０００８】

特許文献６には、フッ素ゴムに加硫剤及び液状エピクロリヒドリンゴムを配合してなることを特徴とするフッ素ゴム組成物が記載されている。

【０００９】

特許文献７には、フッ化ビニリデン－パーフルオロ（メチルビニルエーテル）－テトラフルオロエチレン３元共重合体１００重量部に、１００℃における粘度が５００～３０００ｃｐｓである液状フッ素ゴム１０～５０重量部を添加してなるフッ素ゴム組成物が記載

されている。
【００１０】
特許文献８には、（Ａ）固体状フッ素ゴム、（Ｂ）液体状フッ素ゴム、（Ｃ）一般式Ｆ（CF_2）$_{2n}$Ｆ（ここでｎは５～３０の整数である）で表わされるパーフルオロアルカン、一般式Ｆ（CF_2）$_m$Ｈ（ここでｍは１０～３０の整数である）であらわされる１Ｈパーフルオロアルカンまたはこれらの両者を含有する、ＪＩＳ　Ａ硬さが５０未満の加硫物を与える低硬度フッ素ゴム組成物が記載されている。
【００１１】
特許文献９から特許文献１４には、多ピーク型である含フッ素エラストーについて記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１２】
【特許文献１】特開昭６２－２７７４５６号公報
【特許文献２】特開平４－２６８３５７号公報
【特許文献３】特開平６－１１６４６４号公報
【特許文献４】特開平７－５３８２１号公報
【特許文献５】特開平７－１９６８７８号公報
【特許文献６】特開平１０－１５８４５８号公報
【特許文献７】特開２００４－２５０５２０号公報
【特許文献８】特開２００５－１４６０９９号公報
【特許文献９】米国特許第５２１８０２６号明細書
【特許文献１０】特開平４－２０９６４３号公報
【特許文献１１】特開２００７－５６２１５号公報
【特許文献１２】特開平６－２７９５４７号公報
【特許文献１３】米国特許第６２７７９１９号明細書
【特許文献１４】特開平６－２７９５４８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１３】
フルオロエラストマーの硬度（「硬さ」と同義である）の下限は、例えばフッ化ビニリデンを含むフルオロエラストマーは一般に約５０である。従来の硬度低減方法としては、酸受容体の使用量を低減する方法、補強剤としてのカーボンやシリカ等の使用量を低減する方法、架橋剤量を低減する方法等が挙げられる。しかし、これらの方法では、物性、特に引張強さを良好に維持することは困難である。また、これらの方法を用いた場合でも、一般的な下限硬度は約５０である。更に硬度を下げる手法として幾つかの方法が取られている。
【００１４】
例えば、可塑剤または油を添加する方法では、これらとフルオロエラストマーとの相溶性が悪く、硬度を容易に低減できない。更に、フルオロエラストマーは、通常、後硬化（すなわち二次硬化）を必要とする。後硬化は高温雰囲気条件下で行い、このような条件下では可塑剤または油が相当量揮発する。従って上記方法では低硬度を維持できない。更に、後硬化時または使用中に可塑剤または油のブリードという問題が生じる。上記方法は、シール材においてシール性を維持するための極めて重要な特性である耐圧縮永久ひずみ特性の悪化を招来する。
【００１５】
また、揮発性ではない液体状ゴム（例えば液体状フッ素ゴム）を固体状ゴムと組合せて使用する方法は以下の問題を有する。まず、液体状ゴム、特に液体状フッ素ゴムは非常に高価である。そして、液体状ゴムは高粘度で粘着性の液体であるため、取り扱い性が悪く計量、加工（特にミル等による混合）が容易でなく、また加工機器類を汚してしまうなど

の問題を伴う。加えて、液体状ゴムが添加された組成物は、その硬化時の発泡を招来する傾向がある。また、液体状ゴムを含む組成物から形成されるシール材は、耐圧縮永久ひずみ特性が悪いという問題を有する。

【００１６】

本発明の目的は、低い硬度および良好な耐圧縮永久ひずみ特性を有する硬化物、およびそのような硬化物を形成できるフルオロポリマー組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１７】

本発明の一態様は、

フルオロポリマー組成物を硬化させて得られる硬化物であって、

該フルオロポリマー組成物が、ペルフルオロオレフィン単位もしくは部分フルオロ化オレフィン単位またはこれらの組合せを含むフルオロエラストマーを含み、

該フルオロエラストマーが、多峰性の分子量分布を有し、

該硬化物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５３　２００６に準拠して測定されるデューロＡ硬さ４５以下を有する、硬化物を提供する。

本発明の別の態様は、

ペルフルオロオレフィン単位もしくは部分フルオロ化オレフィン単位またはこれらの組合せを含むフルオロエラストマーを含む、フルオロポリマー組成物であって、

該フルオロエラストマーが、多峰性の分子量分布を有し、

該フルオロポリマー組成物を、１７０℃にて１０分間、次いで２３０℃にて２４時間硬化させた場合に生成する硬化物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５３　２００６に準拠して測定されるデューロＡ硬さ４５以下を有する、フルオロポリマー組成物を提供する。

【発明の効果】

【００１８】

本発明によれば、加工性、ブリードまたは揮発の問題を招来する成分の添加を必要とすることなく、低い硬度および良好な耐圧縮永久ひずみ特性を有する硬化物、およびそのような硬化物を形成できるフルオロポリマー組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

本発明の実施態様について、その詳細を以下に示す。本発明についての、その他の特徴、目的、利点等は、以下の記述および添付の特許請求の範囲から明らかになるであろう。本開示における種々の態様または要素に関する記載は、特記がない限り、２つ以上の態様または要素の任意の組合せを包含することが意図される。

【００２０】

本発明の一態様は、ペルフルオロオレフィン単位もしくは部分フルオロ化オレフィン単位またはこれらの組合せを含むフルオロエラストマー（以下、「フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマー」、または単に「フルオロエラストマー」ともいう）を含み、該フルオロエラストマーが多峰性の分子量分布を有する、フルオロポリマー組成物を提供する。本発明の別の態様は、該フルオロポリマー組成物を硬化させて得られる硬化物を提供する。

【００２１】

本発明の一態様は、フルオロポリマー組成物を１７０℃にて１０分間、次いで２３０℃にて２４時間硬化させた場合に生成する硬化物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５３　２００６に準拠して測定されるデューロＡ硬さ　約４５以下、好ましくは約４３以下、または約４２以下を有する、フルオロポリマー組成物を提供する。１７０℃にて１０分間、次いで２３０℃にて２４時間という硬化条件は、フルオロポリマー組成物から硬化物を製造する際の硬化条件の典型例の１つである。このような硬化条件で上記のデューロＡ硬さ特性を有するフルオロポリマー組成物は、低硬度が要求される各種用途において有利に使用される硬化物を形成する能力を有する。しかし、フルオロポリマー組成物を使用する際の硬化条件は上記に限定されるものではないことに留意すべきである。フルオロポリマー組成物は、低硬

度が要求される所望の用途に応じた種々の硬化条件で硬化させて使用できる。上記デューロＡ硬さは、硬化物の形状の維持、および硬化物の物性の維持の観点から、例えば約３０以上、または約３２以上、または約３５以上であってもよい。

【００２２】

本発明の別の態様は、ＪＩＳ　Ｋ６２５３　２００６に準拠して測定されるデューロＡ硬さ約４５以下を有する硬化物を提供する。該デューロＡ硬さは、好ましくは約４３以下、または約４２以下である。上記のような低いデューロＡ硬さは、低硬度が要求される硬化物の各種用途において有利である。上記デューロＡ硬さは、硬化物の形状の維持、および硬化物の物性の維持の観点から、例えば約３０以上、または約３２以上、または約３５以上であってもよい。

【００２３】

本発明の一態様において、フルオロエラストマーは多峰性の分子量分布を有する。これにより、特性悪化を招来する成分の添加を特段必要とすることなく、低硬度の硬化物を形成できる。すなわち、従来技術において、可塑剤または油は、フルオロエラストマーとの相溶性が悪いために硬度を容易に低減できず、またブリードまたは揮発の問題を有する。また、液体状ゴムは、その粘着性および高粘度という性質により加工性の悪化および硬化時の発泡を招来する。更に、液体状ゴムは一般に非常に低分子量であるため、物性を良好に発揮するための充分な架橋ができないという制限も有する。そして、上記のような従来技術の添加成分は、いずれも耐圧縮永久ひずみ特性の悪化を招来する。これに対し、本発明によれば、上記のような特性悪化を招来する成分の添加が本質的に不要であるにも関わらず、低硬度および良好な耐圧縮永久ひずみ特性を実現できる。低硬度の硬化物を形成できるフルオロエラストマーは、例えば従来十分な物性を有する低硬度のフルオロエラストマー組成物がないために使用されてきた低硬度フルオロシリコーンエラストマー組成物、低硬度エピクロロヒドリンゴム組成物等の代替としても有望である。

【００２４】

本開示で記載する分子量および分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（本開示で、ＧＰＣともいう）で標準ポリスチレン換算にて得られる値である。より具体的には、分子量既知の標準ポリスチレンを用い、標準ポリスチレンの分子量と、該標準ポリスチレンのＧＰＣによる溶出ピーク値とから、ポリマー・ラボラトリー社（英国）のソフト「シーダス」を用いた解析により分子量および分子量分布の値を得ることができる。本開示で、「フルオロエラストマーが多峰性の分子量分布を有する」とは、フルオロエラストマーの分子量を評価し、横軸を分子量、縦軸を検出強度として値をプロットしたときの分子量分布曲線（本開示で、単に「分子量分布曲線」ということもある）が２つ以上の山（すなわち極大値）を有することを意味する。

【００２５】

分子量分布曲線における検出強度は、第１の極大値を分子量約３，０００～約８万、または約５，０００～約６万、または約７，０００～約５万の範囲に有し、かつ第２の極大値を分子量約１０万～約２００万、または約１５万～約１８０万、または約２０万～約１５０万の範囲に有することが好ましい。第１の極大値を含むピークに属する分子量を有する成分（本開示で「低分子量成分」ともいう）は低硬度の硬化物の形成に寄与し、第２の極大値を含むピークに属する分子量を有する成分（本開示で「高分子量成分」ともいう）は硬化物の良好な物理特性（特に耐圧縮永久ひずみ特性）に寄与する。

【００２６】

本開示で、任意の１つの極大値を含むピークは、当業者に公知の方法により規定する。例えば、２つ以上のピークが重なっている場合には、当業者に公知の方法でピーク分離およびベースラインの較正を行って各々のピークを規定する。

【００２７】

上記分子量分布曲線は、上記第１の極大値および上記第２の極大値に加え、第１の極大値よりも低分子量側、第１の極大値と第２の極大値との間、もしくは第２の極大値よりも高分子量側、またはこれらの２つ以上の領域に、１つ以上の追加の極大値を有してもよい

。この場合、追加の極大値は、第１の極大値および第２の極大値の両者よりも小さいことが好ましい。

【００２８】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは二峰性の分子量分布を有する。より好ましい態様において、フルオロエラストマーは、上記低分子量成分および上記高分子量成分から本質的になる。

【００２９】

好ましい態様において、フルオロエラストマー１００質量％中、上記低分子量成分の含有率は、約１０～約９０質量％であることができる。上記含有率は、低硬度の硬化物を形成する観点から、好ましくは約１５質量％以上、または約２０質量％以上、または約２５質量％以上であり、硬化物の良好な物理特性を得る観点から、好ましくは約８５質量％以下、または約８０質量％以下、または約７５質量％以下である。

【００３０】

好ましい態様において、フルオロエラストマー１００質量％中、上記高分子量成分の含有率は、約１０～約９０質量％であることができる。上記含有率は、硬化物の良好な物理特性を得る観点から、好ましくは約１５質量％以上、または約２０質量％以上、または約２５質量％以上であり、低硬度の硬化物を形成する観点から、好ましくは約８５質量％以下、または約８０質量％以下、または約７５質量％以下である。

【００３１】

本開示において、所定分子量成分の量は、ＧＰＣのＲＩ検出器を用いて得られたピーク強度から、ＧＰＣに付属のソフト「ケミステーション」を用いてピーク強度を積算することで得ることができる。

【００３２】

多峰性の分子量分布を有するフルオロエラストマーを得る方法としては、例えば、別個に合成した２種以上のポリマーのブレンド（固体同士、もしくは重合ラテックス同士）、重合時に分子量を制御するラジカル開始剤濃度や連鎖移動剤濃度を大きく切り替える方法等が挙げられる。具体的な製造手順の例は後述する。

【００３３】

好ましい態様において、フルオロエラストマーの数平均分子量は、約２万以上約４０万以下である。数平均分子量は、優れた物性（例えば、引張強さ、耐圧縮永久ひずみ特性など）の発揮・維持の観点から、好ましくは約２万５千以上、または約３万以上、または約３万５千以上であり、良好な加工性（混練り特性、成形時の流れ性など）の観点から、好ましくは約３５万以下、または約３０万以下、または約２５万以下である。

【００３４】

好ましい態様において、フルオロエラストマーの分子量分布は、約２５超、または約３０以上、または約３５以上である。上記のような大きい分子量分布は、低硬度の硬化物の形成および硬化物の良好な加工性（硬化時の流れ性、押し出し特性など）の実現の観点から有利である。好ましい態様において、分子量分布は、物性（特に引張強さ、耐圧縮永久ひずみ特性）の発揮・維持の観点から、約２００以下、または約１８０以下、または約１５０以下である。

【００３５】

好ましい態様において、上記低分子量成分の数平均分子量は、物性の維持、粘着性の低減などの観点から、約３，０００以上、または約５，０００以上、または約７，０００以上であり、十分な低硬度の付与の観点から、約８万以下、または約６万以下、または約５万以下である。

【００３６】

好ましい態様において、上記低分子量成分の分子量分布は、粘着性の低減、物性の維持、加工性の観点から、約１．１以上、または約１．２以上、または約１．３以上であり、物性の維持の観点から、約１０以下、または約８以下、または約７以下である。

【００３７】

好ましい態様において、上記高分子量成分の数平均分子量は、物性の維持の観点から、約１０万以上、または約１５万以上、または約２０万以上であり、加工性の観点から、約２００万以下、または約１８０万以下、または約１５０万以下である。

【００３８】

好ましい態様において、上記高分子量成分の分子量分布は、加工性の観点から、約２以上、または約２．５以上、または約３以上であり、物性の維持の観点から、約２０以下、または約１８以下、または約１５以下である。

【００３９】

好ましい態様において、フルオロエラストマーのムーニー粘度（ＭＬ１＋１０，２５０Ｆ（約１２１℃））は、約２～約２５０である。ムーニー粘度は、硬化物の良好な物理特性等の観点から、好ましくは約３以上、または約４以上、または約５以上であり、未硬化物の加工性（例えば、混練り性、硬化時の流れ特性、押し出し特性等）等の観点から、好ましくは約２３０以下、または約２００以下、または約１８０以下である。本開示で、ムーニー粘度とは、ムーニー粘度計（ＪＩＳ　Ｋ６３００に準拠）を用いて測定される値である。

【００４０】

以下、フルオロエラストマーについてより具体的に説明する。

【００４１】

［フルオロエラストマー］

フルオロエラストマーは、ペルフルオロオレフィン単位もしくは部分フルオロ化オレフィン単位またはこれらの組合せを含む。

【００４２】

ペルフルオロオレフィン単位としては、式$CF_2=CF-R_f$（式中、R_fはフッ素またはＣ１～Ｃ８ペルフルオロアルキルを表す）で表されるペルフルオロオレフィンに由来する単量体単位が挙げられる。これらの単量体単位は製造容易性または入手容易性の観点から好ましい。上記ペルフルオロオレフィン単位の好ましい例は、テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）単位およびヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）単位である。

【００４３】

部分フルオロ化オレフィン単位は、エラストマーとしての柔軟性の付与、低温特性の付与、架橋点の形成等に寄与する。部分フルオロ化オレフィン単位としては、ペルフルオロオレフィン以外のペルハロゲン化オレフィン（例えばクロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ））、水素含有部分フルオロ化モノマー（例えばフッ化ビニリデン（ＶＤＦ））等が挙げられる。

【００４４】

製造容易性または入手容易性の観点から好ましい別の態様において、部分フルオロ化オレフィン単位は、式$CX_2=CX-R$（式中、Ｘはそれぞれ独立して水素またはフッ素であり、Ｒは水素、フッ素、またはＣ１～Ｃ８アルキルであり、但し分子中に少なくとも１つの水素原子および少なくとも１つのフッ素原子が存在する）で表される部分フルオロ化オレフィンに由来する。

【００４５】

好ましい態様において、部分フルオロ化オレフィン単位は、フッ化ビニリデン単位である。

【００４６】

フルオロエラストマーは、上述したペルフルオロオレフィン単位及び部分フルオロ化オレフィン単位に加えて、他の単量体単位を含んでもよい。具体例としては、ペルフルオロビニルエーテルに由来する単量体単位、部分フルオロ化ビニルエーテルに由来する単量体単位、ハロゲン化されていない水素含有単量体（例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン等のオレフィン）に由来する単量体単位等が挙げられる。上記ペルフルオロビニルエーテルとしては、ペルフルオロアルキルビニルエーテル（例えば$CF_2=CFOCF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$、$CF_2=CFOCF(CF_3)CF_3$等、

ペルフルオロモノ－またはポリ－アルコキシアルキルビニルエーテル（例えば$CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2OCF_3$、$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$等）等が挙げられる。

【００４７】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは、全単量体単位１００モル％基準で、ペルフルオロ化単量体単位を約５モル％以上約１００モル％以下、または約１０モル％以上約９０モル％以下、または約１５モル％以上約８５モル％以下含む。ペルフルオロ化単量体単位という用語は、ペルフルオロオレフィン単位、ペルフルオロビニルエーテル単位等を包含する。フルオロエラストマー中、全単量体単位１００モル％基準でのペルフルオロ化単量体単位の含有率が約５モル％以上である場合、耐油性、耐溶剤性および耐化学薬品性、ならびに耐熱性、耐候性、耐オゾン性、耐光性（耐紫外線性等）、柔軟性、難燃性等の付与の点で有利である。ペルフルオロ化単量体単位の該含有率は約１００モル％であることができるが、例えば約９０モル％以下である場合には、例えば部分フルオロ化オレフィン単位の併用による、エラストマーとしての柔軟性の付与、低温特性の付与、架橋点の形成等の効果を顕著に得ることが可能になる。

【００４８】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは、全単量体単位１００モル％基準で、ペルフルオロオレフィン単位を約５モル％以上約９５モル％以下、または約１０モル％以上約９０モル％以下、または約１５モル％以上約８５モル％以下含む。フルオロエラストマー中、全単量体単位１００モル％基準でのペルフルオロオレフィン単位の含有率が約５モル％以上である場合、耐油性、耐溶剤性および耐化学薬品性、ならびに耐熱性、耐候性、耐オゾン性、耐光性（耐紫外線性等）、難燃性等の付与の点で有利であり、約９５モル％以下である場合、柔軟性等の付与の点で有利である。

【００４９】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは、全単量体単位１００モル％基準で、部分フルオロ化オレフィン単位を約５モル％以上約９５モル％以下含む。フルオロエラストマーにおける部分フルオロ化オレフィン単位の含有率が約５モル％以上である場合、柔軟性、低温特性、十分な架橋点の形成等の利点が得られる。一方、フルオロエラストマーにおける部分フルオロ化オレフィン単位の含有率が約９５モル％以下である場合、耐油性、耐溶剤性および耐化学薬品性、ならびに耐熱性、耐候性、耐オゾン性等の点で有利である。より好ましい態様において、フルオロエラストマーは、全単量体単位１００モル％基準で、部分フルオロ化オレフィン単位を、好ましくは約１０モル％以上、または約１５モル％以上、または約２０モル％以上、または約２５モル％以上、または約３０モル％以上、または約３５モル％以上、または約４０モル％以上、または約４５モル％以上、または約５０モル％以上、および、好ましくは約９０モル％以下、または約８５モル％以下、または約８０モル％以下含む。

【００５０】

好ましい態様において、部分フルオロ化オレフィン単位は、フッ化ビニリデン単位を含み、またはフッ化ビニリデン単位からなる。好ましい態様において、フルオロエラストマーは、全単量体単位１００モル％基準で、フッ化ビニリデン単位を約４０モル％以上約９０モル％以下、または約４５モル％以上約８８モル％以下、または約５０モル％以上、約８５モル％以下を含む。

【００５１】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは、ペルフルオロオレフィン単位および部分フルオロ化オレフィン単位を含む。この場合、フルオロエラストマー中のペルフルオロオレフィン単位および部分フルオロ化オレフィン単位の好ましい含有率としては各々の単量体単位について前述したものが挙げられる。

【００５２】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは、全単量体単位１００モル％基準で、

ペルフルオロビニルエーテル単位（好ましくはペルフルオロアルキルビニルエーテル単位）を約５モル％以上約９５モル％以下、または約１０モル％以上約９０モル％以下含む。フルオロエラストマーにおけるペルフルオロビニルエーテル単位の該含有率が約５モル％以上である場合、低温特性、柔軟性等の点で有利であり、約９５モル％以下である場合、物性（引張強さなど）、価格等の点で有利である。

【００５３】

より好ましい態様において、フルオロエラストマーは、テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位もしくはペルフルオロビニルエーテル単位、またはこれらの２種以上の組合せ（これらはペルフルオロ化単量体単位である）を約１モル％以上約９９モル％以下、または約５モル％以上約９０モル％以下、または約１０モル％以上約６０モル％以下含み、かつフッ化ビニリデン単位を、約０モル％以上約９０モル％以下、または約５モル％以上約８５モル％以下、または約１０モル％以上約８０モル％以下含む。

【００５４】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは、全単量体単位１００モル％基準で、（１）テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびフッ化ビニリデン単位からなる群から選択される１種以上の単量体単位：約１０モル％以上約１００モル％以下、ならびに、（２）ペルフルオロビニルエーテル単位およびオレフィン単位からなる群から選択される１種以上の単量体単位：約０モル％以上約９０モル％以下、を含み、またはこれらからなる。上記の組成は、柔軟性および低温特性の一方または両方を所望に応じて制御できる点で有利である。フルオロエラストマーがペルフルオロビニルエーテル単位を含むことは、柔軟性および低温特性の点で有利である。フルオロエラストマーがオレフィン単位を含むことは、柔軟性の点で有利である。

【００５５】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは、全単量体単位１００モル％基準で、上記（１）の単量体単位：約１０モル％以上約９９.７モル％以下、および上記（２）の単量体単位：約０．３モル％以上約９０モル％以下、を含み、またはこれらからなる。

【００５６】

上記（２）の単量体単位におけるペルフルオロビニルエーテル単位およびオレフィン単位としては、ペルフルオロビニルエーテル単位およびオレフィン単位の好ましい具体例として前述したものを使用できる。特に好適なペルフルオロビニルエーテル単位は、ペルフルオロメチルビニルエーテル単位、ペルフルオロプロポキシメチルビニルエーテル単位、$CF_2=CFOCF(CF_3)CF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_3$、$CF_2=CFOCF_2OCF_2CF_2CF_3$、$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$等である。これらは柔軟性および低温特性の点で有利である。また、特に好適なオレフィン単位はエチレン、プロピレン等である。これらはゴム弾性の付与、およびアミン等への耐性の点で有利である。

【００５７】

上記（２）の単量体単位におけるペルフルオロビニルエーテル単位の使用量は、全単量体単位１００モル％基準で、好ましくは約１モル％以上、または約３モル％以上であり、好ましくは約９５モル％以下、または約９０モル％以下、または約８０モル％以下である。

上記（２）の単量体単位におけるオレフィン単位の使用量は、全単量体単位１００モル％基準で、好ましくは約１モル％以上、または約３モル％以上、または約５モル％以上であり、好ましくは約９０モル％以下、または約７０モル％以下である。

【００５８】

好ましい態様において、上記（１）の単量体単位は、フッ化ビニリデン単位を含み、またはフッ化ビニリデン単位からなる。好ましい態様において、全単量体単位１００モル％基準で、上記（１）の単量体単位としてのフッ化ビニリデン単位の量は、柔軟性、低温特性、十分な架橋点の形成等の観点から約４０モル％以上、または約４５モル％以上、または約５０モル％以上であり、耐油性、耐溶剤性および耐化学薬品性、ならびに耐熱性、耐

候性、耐オゾン性等の観点から約９０モル％以下、または約８８モル％以下、または約８５モル％以下である。

【００５９】

フルオロエラストマーの好ましい具体例としては、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン／ペルフルオロビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン／ペルフルオロビニルエーテル／エチレン共重合体、フッ化ビニリデン／ペルフルオロビニルエーテル共重合体、ヘキサフルオロプロピレン／エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン／プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／フッ化ビニリデン／プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／ペルフルオロビニルエーテル共重合体、等が挙げられる。フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーとしては市販品を用いてもよい。また架橋剤および／または架橋促進剤が予め配合された市販のポリマー配合物を用いてもよい。これらの共重合体における単量体単位の共重合比率としては、所望の特性が得られるように、各種の単量体単位について前述した量の例示から任意の組合せを選択できる。

【００６０】

好ましい態様において、フルオロエラストマーは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン二元共重合体、またはフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン三元共重合体である。これらの共重合体において、全単量体単位１００モル％基準で、フッ化ビニリデン単位の量は、好ましくは約４０モル％以上、または約４５モル％以上、または約５０モル％以上であり、好ましくは約９０モル％以下、または約８８モル％以下、または約８５モル％以下である。

【００６１】

フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーのフッ素含有率は、所望の特性に応じて変わるが、一般的には、好ましくは約３０質量％以上約７５質量％以下である。フッ素含有率は、エラストマーとしての柔軟性を維持して低硬度の硬化物を形成するとともに、耐薬品性、耐油性等、耐熱性等のフルオロポリマーの利点を良好に得るという観点から、好ましくは約４０質量％以上、または約４５質量％以上である。またフッ素含有率は、エラストマーとしての柔軟性、低温特性等の観点から、好ましくは約７４．５質量％以下、または約７４質量％以下である。

【００６２】

特定の態様において、例えば、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン（二元）系のフルオロエラストマーのフッ素含有率は、好ましくは約６５質量％以上約７０質量％以下である。

【００６３】

特定の態様において、例えば、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン（三元）系のフルオロエラストマーのフッ素含有率は、好ましくは約６４質量％以上約７２質量％以下、または約６５質量％以上約７１質量％以下である。

【００６４】

多峰性の分子量分布を実現するための、フルオロエラストマーの好ましい合成例としては、別個の重合で得た高分子量ポリマーと低分子量ポリマーとを固体同士で混合する方法が簡便である。ただこの方法は、低分子量のポリマーの粘着性のため扱いが難しいため、高分子量のポリマーのラテックスに、別個に連鎖移動剤などの存在下での重合で得た低分子量のポリマーのラテックスをブレンドした後、凝固させ固体状のポリマーを得る方法が一般的である。

また、以下のように１液のままで（すなわち１つの反応系中で）多峰性の分子量分布を有するフルオロエラストマーを重合する方法も幾つか知られている。

（１）重合中にラジカル反応開始剤の濃度を大きく変化させる方法。

（２）重合中に連鎖移動剤の濃度を大きく変化させる方法。

（３）まず高分子のポリマーを重合により調製し、別の反応槽に送り、連鎖移動剤の存在

下に低分子量のポリマーを重合により調製する方法。
尚、多峰性の分子量分布を有するフルオロポリマーは、例えば国際公開第ＷＯ２００２／０８８２０３号パンフレット（特表２００４－５３４１１８号公報）等を参照して当業者によって調製されることができる。
【００６５】
（追加の重合体）
フルオロポリマー組成物は、上述したような、フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーに加えて、フルオロ化オレフィン単位を含まない追加の重合体を１種または２種以上含んでもよい。追加の重合体は、単独重合体または共重合体であることができる。追加の重合体は、フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーとブレンドすることができる。
【００６６】
追加の重合体の重合単位としては、上述した種々の単量体単位のうち、フルオロ化オレフィン単位（すなわちペルフルオロオレフィン単位および部分フルオロ化オレフィン単位）以外のもの全般が挙げられる。
【００６７】
例えば、追加の重合体を、架橋剤および／または架橋促進剤と組合せることによって、本発明に係るフルオロポリマー組成物に所望の性質を与えることができる。例えば、ペルオキシド硬化に適した追加の重合体とペルオキシド硬化剤とを組合せることによって、フルオロポリマー組成物の物理的な安定性（例えば、および低温特性）を改良することができる。そのような追加の重合体の使用により、得られるフルオロポリマー組成物の熱安定性と物理的安定性とのバランスがとれると共に、経済的な効果も得ることが可能である。
【００６８】
追加の重合体を用いる場合、フルオロポリマー組成物が含有する、フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーおよび追加の重合体の合計（以下、重合体成分ともいう）のうち、フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーの質量割合は、好ましくは約２０質量％以上、または約４０質量％以上である。この場合も、低硬度で良好な耐圧縮永久ひずみ特性を有する硬化物を形成できるフルオロポリマー組成物が得られる。幾つかの態様において、フルオロポリマー組成物が含有する重合体成分は、フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーのみである。
【００６９】
フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーおよび任意の追加の重合体は、公知の方法を用いて調製することができる。例えば重合プロセスにおいては、水性エマルション重合または有機溶媒中での溶液重合によって、単量体をフリーラジカル重合させて実施することができる。２種以上の重合体のブレンド物を調製する場合には、例えば２種以上の重合体のラテックスを選択した比率でブレンドし、それを凝集させ、次いで乾燥させる。あるいはポリマー同士を機械的混合機（例えば、ロールミル、二ーダー等）で混合して実施することができる。
【００７０】
フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーおよび任意の追加の重合体において、末端基の種類および量は、決定的なものではない。例えば、ポリマーに、過硫酸アンモニウムまたは過硫酸金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）／亜硫酸塩系等によって生成するSO_3^-末端基が含まれていてもよい。または、ポリマーに、過硫酸アンモニウムまたは過硫酸金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）等の重合開始剤系により生成するCOO^-末端基が含まれていてもよい。または、ポリマーに、「中性の」末端基、例えば、フルオロスルフィネート重合開始剤系または有機過酸化物を使用することにより発生するもの、が含まれていてもよい。任意の連鎖移動剤を使用することで、末端基の数を顕著に減らすことができる。所望により、例えば加工性の改良の目的で、強い極性末端基、例えばSO_3^-またはCOO^-の存在を最小限に抑えることができる。また、所望により、COO^-またはその他の不安定な末端基の量を公知の後処理（例えば、脱カルボキシル化、後

フルオロ化等）によって低減してもよい。またフルオロアルキルヨウ化物を連鎖移動剤として併用することで、ポリマー分子の分子末端にヨウ素が結合したポリマーが得られるが、そのようなポリマーでも差し支えない。

【００７１】

フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーおよび任意の追加の重合体は、硬化部位を含んでもよい。硬化部位としては、窒素含有硬化部位モノマーから誘導される共重合単位、ハロゲン等が挙げられる。窒素含有硬化部位モノマーとは、窒素含有硬化部位（すなわち窒素を含有し、そして硬化反応に寄与する構造部分）を含むモノマーである。従って窒素含有硬化部位は重合体に硬化性を付与する。窒素含有硬化部位としては、ニトリル、イミデート、アミジン、アミド、イミド、およびアミン－オキシド基等が挙げられる。好ましい態様において、窒素含有硬化部位モノマーは、部分的または完全にフルオロ化されている。

【００７２】

一方、ハロゲンは、ペルオキシド硬化反応に関与する。ハロゲンは、重合体成分の分子鎖の中および／または末端の位置に存在させることができる。ハロゲンは典型的には、臭素またはヨウ素である。重合体成分の分子鎖の中の位置にハロゲンを導入する方法としては、共重合が好ましい。ハロゲンの導入は、重合体成分を構成する単量体単位が：ブロモ－またはヨード－フルオロオレフィン，例えば、ブロモジフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、ヨードトリフルオロエチレン、１－ブロモ－２，２－ジフルオロエチレン、および４－ブロモ－３，３，４，４－テトラフルオロブテン－１等；ブロモ－またはヨード－フルオロビニルエーテル，例えば$BrCF_2OCF=CF_2$、$BrCF_2CF_2OCF=CF_2$、$BrCF_2CF_2CF_2OCF=CF_2$、$CF_3CF(Br)CF_2OCF=CF_2$等；またはフルオロ化されていないブロモ－またはヨード－オレフィン、例えば、ビニルブロミドおよび４－ブロモ－１－ブテン等；の単量体単位を含むことにより実現できる。

【００７３】

硬化部位は、重合体成分の分子鎖の末端の位置にあってもよい。例えば、連鎖移動剤または重合開始剤を使用して、末端位置にハロゲンを導入できる。一般に、重合体調製時に、適切な連鎖移動剤を反応媒体中に導入するか、または適切な重合開始剤から誘導することによって、末端位置に硬化部位を導入する。例えばペルオキシド硬化反応に適したハロゲン（例えばヨウ素）を分子末端に導入する方法としては、前述したフルオロアルキルヨウ化物を連鎖移動剤として用いて重合を行う方法が挙げられる。具体的には、連鎖移動剤として$I(CF_2)_4I$、$(CF_3)_2CFI$等を使用することで、ポリマー末端にヨウ素を含むポリマーが得られる。フルオロアルキルヨウ化物は、全ての水素がフッ素に置換されたペルフルオロアルキルヨウ化物でも、部分的に水素を含んでいてもかまわない。またヨウ素は１つでも２つでもあるいはそれ以上でも差し支えない。この場合においても、前述のヨウ素および／または臭素を含むモノマーをペルオキシド硬化部位としての共重合も可能である。

【００７４】

重合体成分は、２種以上の硬化部位の組合せを有してもよい。例えば、ペルオキシド硬化反応に関与することが可能なハロゲンを、窒素含有硬化部位、例えばニトリル基含有硬化部位とともに含む重合体成分が有用である。

【００７５】

好ましい態様において、硬化部位の合計量は、重合体成分の全単量体単位の、約０．０１モル％以上約２０モル％以下、または約０．１モル％以上約１０モル％以下であることができる。

【００７６】

追加の重合体のムーニー粘度（ＭＬ１＋１０，２５０Ｆ（約１２１℃））は、これらに限定されるものではないが、それぞれ、硬化物の良好な物理特性等の観点から好ましくは約１以上であることができ、未硬化物の加工性（例えば、混練り性、硬化時の流れ特性、

押し出し特性等）等の観点から好ましくは約２５０以下であることができ、または約３以上約２００以下、または約５以上約１８０以下であることができる。

【００７７】

［その他の成分］

（架橋剤および架橋促進剤）

フルオロポリマー組成物は、架橋剤もしくは架橋促進剤またはこれらの組合せを含むことができる。幾つかの態様においては、さらに架橋剤と共架橋剤との組合せを用いることができる。用いる架橋剤、架橋促進剤および共架橋剤の種類および量は、フルオロエラストマーを架橋する能力を有する種々の化合物の中から、フルオロポリマー組成物の組成に応じて当業者が適宜選択できるが、好適例について以下説明する。

【００７８】

架橋剤の配合量は、重合体成分（すなわちフルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーおよび任意の追加の重合体の合計）１００質量部に対し、好ましくは約０．０５質量部以上であり、または約０．１質量部以上約２０質量部以下、または約０．２質量部以上約１０質量部以下である。該配合量が約０．０５質量部以上である場合、架橋を良好に進行させて所望の物理的性質を有する硬化物を得るという観点、および、架橋速度を所望程度得るという観点から有利であり、約２０質量部以下である場合、架橋密度を所望程度に制御するという観点、および早過ぎる架橋を防止するという観点から有利である。架橋剤と共架橋剤との組合せを用いる場合には、架橋剤と共架橋剤との合計配合量が上記範囲であることができる。また硬化部位によっては、架橋剤を使用しない場合もある。例えばニトリル基（シアノ基）が硬化部位の場合、架橋促進剤だけを用いてニトリル基同士が反応し、トリアジン環等を形成し架橋する場合もある。

【００７９】

架橋促進剤は架橋剤との組合せまたは単独で使用できる。架橋促進剤の配合量は、重合体成分１００質量部に対し、好ましくは約０．０１質量部以上であり、または約０．０５質量部以上約２０質量部以下、または約０．１質量部以上約１５質量部以下である。該配合量が約０．０１質量部以上である場合、架橋促進効果を十分に得て、所望の物理的性質を有する硬化物を得るという観点、および、架橋速度を所望程度得るという観点から有利であり、約２０質量部以下である場合、架橋密度を所望程度に制御するという観点、および早過ぎる架橋を防止するという観点から有利である。

【００８０】

なお、組成物の具体的な成分の選択によっては、架橋剤、架橋促進剤および共架橋剤の必要量に影響が出る可能性がある。例えば、選択した充填剤の種類および／または量によっては、同様ではあるが充填剤を加えていない組成物に比較して、硬化を促進または抑制する可能性があるので、架橋剤、架橋促進剤および共架橋剤の量を適切に調節する必要がある。そのような調節は当業者には公知である。

【００８１】

架橋剤、架橋促進剤および共架橋剤の種類は、重合体成分の組成によって左右される。また異なる架橋剤を併用することも可能である。例えば、硬化部位を有する第１の重合体と硬化部位を有さない第２の重合体とのブレンド物を使用する場合、第１の選択した架橋剤、架橋促進剤、および／または共架橋剤の有効量を使用して、第１の重合体を架橋させ、併せて、第２の選択した架橋剤、架橋促進剤、および／または共架橋剤の有効量を使用して、第２の重合体を架橋させる。第１および第２の選択した架橋剤、架橋促進剤、および／または共架橋剤は、それぞれ１種または２種以上の組合せの架橋性化合物であることができる。また第１および第２の選択した架橋剤、架橋促進剤、および／または共架橋剤は、同じ組成であっても、異なった組成であってもよい。用いる架橋剤、架橋促進剤、および／または共架橋剤のうち少なくとも１種が、少なくとも１種の重合体を架橋させる効果を有していればよい。

【００８２】

架橋剤の例としては、ポリオール化合物、ポリチオール化合物、ポリアミン化合物、ア

ミジン化合物、ビスアミノフェノール化合物、オキシム化合物、有機金属化合物、アンモニア発生化合物、ペルオキシド化合物、等が挙げられる。また、共架橋剤を架橋剤の一部として用いてもよい。共架橋剤としては、シアヌレート化合物、ポリ不飽和化合物、ビニル化合物、ビスオレフィン等が挙げられる。
中でも好ましい架橋剤の例は、ポリオール化合物、ポリアミン化合物、アミジン化合物、ビスアミノフェノール化合物、オキシム化合物、有機金属化合物、アンモニア発生化合物、およびペルオキシド化合物である。

【００８３】

一般に、ポリマーの種類に応じた、架橋剤、架橋促進剤、および／または共架橋剤の選択例としては、これらに限定するものではないが、代表的には以下が挙げられる。例えば、フッ化ビニリデン系（二元系および三元系）では、ポリオール化合物、ポリアミン化合物、ポリチオール化合物、ペルオキシド化合物等が好適である。ペルフルオロビニルエーテルなどを含む低温タイプのフッ化ビニリデン系では、ペルオキシド化合物等が好適である。テトラフルオロエチレン－プロピレンフッ素ゴム（二元）系では、ペルオキシド化合物等が好適である。テトラフルオロエチレン－プロピレン－フッ化ビニリデン系フッ素ゴム（三元）系では、ペルオキシド化合物、ポリオール化合物、ポリアミン化合物、ポリチオール化合物等が好適である。ペルフルオロエラストマー系では、ペルオキシド化合物、有機金属化合物、アミジン化合物、ビスアミノフェノール化合物、オキシム化合物、アンモニア発生化合物等が好適である。

【００８４】

好ましい共架橋剤の例は、ビニル化合物、シアヌレート化合物、ポリ不飽和化合物等である。

【００８５】

好適なポリオール化合物としては、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジイソプロピリデンジフェノール等が挙げられる。

【００８６】

好適なポリチオール化合物としては、２－ジブチルアミノ－４，６－ジメルカプト－ｓ－トリアジン、２，４，６－トリメルカプト－ｓ－トリアジン等が挙げられる。

【００８７】

好適なポリアミン化合物としては、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、Ｎ，Ｎ’－ジシンナミリデン－１，６－ヘキサンジアミン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）カーバメート等が挙げられる。

【００８８】

好適なアミジン化合物としては、１，８－ジアザビシクロ（５．４．０）ウンデセン－７のｐ－トルエンスルホン酸塩等が挙げられる。

【００８９】

好適なビスアミノフェノール化合物としては、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、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等が挙げられる。

【００９０】

好適なオキシム化合物としては、ビスアミノオキシム、ビスアミドオキシム等が挙げられる。

【００９１】

好適な有機金属化合物としては、ヒ素、アンチモンまたはスズを含有する化合物，例えばアリル－、プロパルギル－、トリフェニル－、アレニル－、またはテトラフェニル－スズ、ならびにトリフェニルスズヒドロキシド等が挙げられる。

【００９２】

好適なアンモニア発生化合物としては、周囲条件では固体または液体状であるが、硬化条件下ではアンモニアを発生させるような化合物が挙げられる。好適例としては、ヘキサ

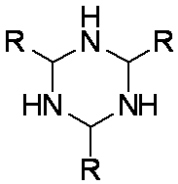
メチレンテトラミン（ウロトロピン）、ジシアンジアミド、および式$A^{w+}(NH_3)_xY^{w-}$の形の金属含有化合物（式中、A^{w+}は、金属カチオン，例えば、Cu^{2+}、Co^{2+}、Co^{3+}、Cu^{+}、およびNi^{2+}であり；ｗは金属カチオンの原子価に等しく；Y^{w-}はカウンターイオン，典型的にはハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等であり；そしてｘは１～約７の整数である）が挙げられる。

【００９３】

アンモニア発生化合物として有用なものには、さらに、置換および非置換のトリアジン誘導体、例えば次式：

【００９４】

【化１】



【００９５】

（式中、Ｒは、独立して、水素原子、または１～約２０個の炭素原子を有する、置換または非置換のアルキル、アリール、またはアラルキル基である）のようなものがある。有用なトリアジン誘導体の具体例としては、ヘキサヒドロ－１，３，５－ｓ－トリアジンおよびアセトアルデヒドアンモニアトリマーが挙げられる。

【００９６】

好適なペルオキシド化合物は一般に、硬化温度でフリーラジカルを発生させるものである。ジアルキルペルオキシドおよびビス（ジアルキルペルオキシド）は、いずれも５０℃を超える温度で分解するので、特に好ましい。多くの場合、ペルオキシ酸素原子に付いた第３級炭素原子を含むジ－ｔｅｒｔブチルペルオキシドを使用するのが好ましい。このタイプの最も有用なペルオキシドとしては、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３および２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサンが挙げられる。その他のペルオキシドを選択することも可能で、そのような化合物としては、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ｔｅｒｔ－ブチルペルベンゾエート、α，α’－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ－ジイソプロピルベンゼン）、およびジ［１，３－ジメチル－３－（ｔ－ブチルペルオキシ）－ブチル］カーボネート等が挙げられる。一般に、１００質量部の重合体成分当たり、約１～約３質量部のペルオキシドを使用する。

【００９７】

ビニル化合物は、ペルオキシド架橋剤との組合せにおいて共架橋剤として作用して良好な架橋に寄与する。好適なビニル化合物の例は、一般式$CH_2=CHR_fCH=CH_2$（式中、R_fは、C_1～C_8の、直鎖状または分岐状で、少なくとも部分的にフルオロ化された、アルキレン、シクロアルキレン、またはオキシアルキレンである）で表される化合物である。なお上記式中、１個または複数のＨ原子がハロゲン原子、例えばフッ素で置換されていてもよい。同様に、$CH_2=CHR_f-$（式中、R_fは上記定義の通りである）の側基を含むポリマー、および上記式中、１個または複数のＨ原子がハロゲン原子、例えばフッ素で置換されているポリマーもまた有用である。

【００９８】

シアヌレート化合物も、ペルオキシド架橋剤との組合せにおいて共架橋剤として作用して良好な架橋に寄与する。シアヌレート化合物としては、例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、トリ（メチルアリル）イソシアヌレート、トリ（５－ノルボルネン－２－メチレン）シアヌレート、トリビニルイソシアヌレート等が挙げられる。特に有用なものは、トリアリルイソシアヌレート、およびトリ（メチルアリル）イソシアヌレートである。

【００９９】

ポリ不飽和化合物もまた、ペルオキシド架橋剤との組合せにおいて共架橋剤として作用して良好な硬化に寄与する。ポリ不飽和化合物としては、例えばアクリル酸二価金属塩、メタクリル酸二価金属塩、Ｎ，Ｎ’－ｍ－フェニレンジマレイミド、トリメリット酸トリアリル等が挙げられる。特に有用なものはアクリル酸亜鉛、およびメタクリル酸亜鉛である。

【０１００】

架橋促進剤の例としては、有機オニウム化合物、スルホン化合物、スルホキシド化合物等が挙げられる。中でも好ましい例は有機オニウム化合物である。

【０１０１】

有機オニウム化合物は、ポリオール系架橋剤、ポリチオール系架橋剤等との組合せにおいて好適であり、その好適例は、第４級アンモニウム塩、第４級ホスホニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩等である。より具体的な例は、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、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ライド等である。

【０１０２】

（各種添加剤）

フルオロポリマー組成物は、上記した成分に加え、種々の添加剤を含んでもよい。添加剤としては、上述の架橋剤、架橋促進剤、および／または共架橋剤との組合せが好適な架橋助剤および／または架橋促進助剤、充填剤（例えばカーボンブラック、亜鉛華、シリカ、珪藻土、ケイ酸塩化合物（クレー、タルク、ウィオラストナイト等）、炭酸カルシウム、酸化チタン、沈降性硫酸バリウム、酸化アルミニウム、雲母、酸化鉄、酸化クロム、フルオロポリマー充填剤等）、潤滑剤（グラファイト、二硫化モリブデン等）、離型剤（脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属類、低分子量ポリエチレン等）、着色剤（シアニングリーン等）およびフルオロポリマー組成物のコンパウンドの際に通常使用される加工助剤等が挙げられる。ただし、添加剤は目的とする使用条件下で充分に安定であることが望ましい。

【０１０３】

また、カーボンブラックを、フルオロポリマー組成物の性能、例えば引張応力、引張強さ、伸び、硬度、耐摩耗性、導電率、および加工性等のバランスをとるために使用することができる。好適な例としては、Ｎ－９９１、Ｎ－９９０、Ｎ－９０８、およびＮ－９０７の品番のＭＴブラック類（ミディアムサーマルブラック）；ＦＥＦ　Ｎ－５５０；および大粒径のファーネスブラック等が挙げられる。カーボンブラックを使用する場合、その使用量は、フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマーおよび追加の重合体の合計１００質量部に対し、好ましくは約０．１～約７０質量部（ｐｈｒ）である。上記範囲は大粒径のファーネスブラックを使用する場合に特に好適である。

【０１０４】

１種または複数の酸受容体をフルオロポリマー組成物に組み込んでもよい。しかしながら、抽出可能な金属化合物の存在が望ましくないような場合（例えば、半導体用途）には、無機の酸受容体の使用は最小限とするべきであり、好ましくは全く使用しない。例えば、無機の酸受容体を使用しない配合の硬化可能な組成物は、半導体素子を製造するためのシール材およびガスケット、水・熱水等があたる部位のシール材、ならびに自動車用途における高温部分のためのシール材のような用途に特に適している。

【０１０５】

一般的に使用される酸受容体としては、例えば酸化亜鉛、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、二酸化ケイ素（シリカ）、酸化鉛等が挙げられる。これらの化合物は一般に、ＨＦまたはその他の酸と結合させるために使用される。これらの酸は、フルオロポリマー組成物を用いた成形品の形成時に硬化工程で遭遇する可能性のある高温、またはフルオロポリマーの機能を発揮させる場合の温度等で発生する可能性がある。

【０１０６】

好ましい態様において、フルオロポリマー組成物は、可塑剤、油、液体状ゴム等のブリード性成分を本質的に含まない。

【０１０７】

フルオロポリマー組成物は、配合成分、すなわち、フルオロ化オレフィン単位を含むフルオロエラストマー、任意の追加の重合体、任意の架橋剤、架橋促進剤および／または共架橋剤、ならびに任意のその他の各種添加剤をコンパウンドすることにより調製することができる。より具体的には、任意の一般的なゴム混合装置を使用することによって、フルオロポリマー組成物の配合成分を十分に混合、すなわちコンパウンドすることができる。そのような装置としては例えば、密閉式ミキサー（例えば、ニーダー、およびバンバリーミキサー）、ロールミル、またはその他任意の簡便な混合装置が挙げられる。混合時の混合温度は、典型的には、約１２０℃を超えないようにすることが望ましい。混合の間に、重合体成分中に、他の成分を均質に分散させるのが好ましい。

【０１０８】

＜フルオロポリマー組成物の硬化物の製造＞

本発明に係る硬化物としては、各種成形品を製造できる。本発明に係るフルオロポリマー組成物は、各種硬化物、例えばＯリング、ガスケット、チューブ、シート、フィルムおよびシール材等の成形品の製造において有用である。硬化物の製造条件（すなわち硬化条件）は、目的の用途に応じて当業者が種々設計できる。フルオロポリマー組成物の硬化方法の例について以下に説明する。

【０１０９】

フルオロポリマー組成物は、まず、例えばプレス硬化等によって硬化させる（一次硬化）。具体的には、フルオロポリマー組成物の配合成分を前述のようにコンパウンドして得られる混合物を加熱成形（例えば加圧下）して一次硬化物を形成する。該混合物は、押出し（例えば、フィルム、チューブ、またはホースの形状にする場合）またはモールド（例えば、シートまたはＯリングの形状にする場合）により、加工および成形する。硬化は、通常、適切な圧力下で、所望の時間をかけて、該混合物を硬化させるに充分な温度で実施する。一次硬化の温度は、好ましくは約９５℃以上約２３０℃以下、または約１５０℃以上約２０５℃以下である。一次硬化の時間は、好ましくは約１分以上約１５時間以下、または約２分以上約３０分以下である。通常約７００ｋＰａ～約２１，０００ｋＰａの圧力を、型に入れた混合物にかける。型には最初に離型剤をコーティングして、焼き付けておいてもよい。

【０１１０】

次いで、例えば加熱炉の中で、上記一次硬化によって得た一次硬化物を更に硬化させる（二次硬化）ことが好ましい。二次硬化の温度は、組成物の成分（特に重合体成分）の種類に応じて適宜選択される。例えば、二次硬化は、好ましくは約１００℃以上約３００℃以下、または約１５０℃以上約２９０℃以下、または約１８０℃以上約２８０℃の温度で行うことができる。二次硬化の時間は、好ましくは約１時間以上約４８時間以下、または約２時間以上約２４時間以下、または約４時間以上約２４時間以下であるが、一般に目的の成形品の断面厚みが増すほど長くする。厚みのある成形品に対しては、二次硬化の温度は通常、低い温度から目的とする最高温度まで、徐々に上げていく。用いる最高温度は、好ましくは上限約３００℃であり、この温度に約４時間またはそれ以上保つことが好ましい。この二次硬化によって、通常は架橋が完結するとともに、一次硬化物中に残存していた揮発成分を放出させることができる。

【０１１１】

一次硬化と二次硬化とは、別個の工程として行ってもよいし、連続する１工程として行ってもよい。

【０１１２】

二次硬化の温度プロファイルは、所望の成形品を得るために適宜設計でき、その工程において複数の温度設定をすることができる。例えば、ペルフルオロエラストマーからなる重合体成分を含む組成物の場合の二次硬化の好適なサイクルの一例は、窒素雰囲気下での

以下の６段の工程条件である。一次硬化物を、最初に、６時間かけて２５℃から２００℃まで昇温し、次いで２００℃で１６時間保ち、次いで２時間かけて２００℃から２５０℃まで昇温し、次いで２５０℃で８時間保ち、次いで２時間かけて２５０℃から３００℃まで昇温し、次いで３００℃で１６時間保つ。最後に、例えば炉の加熱を停止して、炉温を周囲温度にまで戻す。

【０１１３】

二次硬化を経て得られる成形品においては、典型的には硬化は完結しており、また揮発成分も良好に除去されている。しかし、更なる硬化、および／または揮発成分の除去の目的で、追加の加熱処理を行ってもかまわない。

【実施例】

【０１１４】

以下、実施例および比較例によって本発明を更に説明するがこれらは本発明を何ら限定しない。

【０１１５】

各測定は以下のように行った。

【０１１６】

［数平均分子量および分子量分布］

アジレント・テクノロジー社（米国、カリフォルニア州）のＨＰＬＣ Ａｇｉｌｅｎｔ １２００シリーズを用いＧＰＣモード（展開液：テトラヒドロフラン）にて測定した。

【０１１７】

［ムーニー粘度］

モンサント社（米国、ミズーリー州）のＭＯＯＮＥＹ ＭＶ ２０００を用いて、ＪＩＳ Ｋ ６３００（１９９４年度版）に準拠して測定した。

【０１１８】

［ＭＤＲ（ムービングダイレオメーター）硬化特性］

未硬化コンパウンドについて、アルファテクノロジーズ社（米国、カリフォルニア州）のプロセスアナライザーを使用し、ＪＩＳ Ｋ６３００－２ ２００１に準拠して試験した。所定の時間の間に得られる、最小トルク（ＭＬ）と、平坦部または最大トルクが得られない場合には最高トルク（ＭＨ）との両方を測定した。更に、トルクがＭＬから０．２Ｎ・ｍ上昇する時間（ｔｓ２）、ＭＬ＋０．１（ＭＨ－ＭＬ）、ＭＬ＋０．５（ＭＨ－ＭＬ）およびＭＬ＋０．９（ＭＨ－ＭＬ）のそれぞれに等しい値に達するまでの時間（順に、「ｔ１０」、「ｔ５０」および「ｔ９０」）を測定した。

【０１１９】

［硬化物の物理特性］

（デューロＡ硬さ）

ＪＩＳ Ｋ６２５３ ２００６に準拠し、タイプＡデュロメーターを用いてデューロＡ硬さを測定した。

【０１２０】

（引張強さ、破断時伸び、および１００％引張応力）

硬化物シートから、ダイを用いてＪＩＳ Ｋ ６２５１（１９９３年度版）に記載のダンベル状３号形に切り出した試験片について、引張強さ、破断時伸び、および１００％引張応力を、ＪＩＳ Ｋ ６２５１（１９９３年度版）に準拠して測定した。結果の報告に用いた単位は、パーセントおよびＭＰａである。

【０１２１】

（圧縮永久ひずみ）

ＪＩＳ Ｋ６２６２ ２００６に準拠し、硬化物円板サンプル（直径 約２９ｍｍ、厚さ 約１２．５ｍｍ）について、表中に示す温度および時間にて測定した。結果は、元の圧縮変形（２５％とした）に対する百分率として報告する。

【０１２２】

［実施例１］

フルオロエラストマーとして、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン三元共重合体を用いた。該フルオロエラストマーは、共重合モル比：フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝５９／２１／２０）、(数平均分子量：２．６×１０^{4}、分子量分布：６７．２、分子量分布：二峰性（分子量分布曲線が、分子量１．０×１０^{6}および１．９×１０^{4}に極大値を有する）、フッ素含有量：６９．１質量％、２５０Ｆ（約１２１℃）でのムーニー粘度（ＭＬ１＋１０）：３２を有する。

【０１２３】

フルオロエラストマー１００質量部、ビスフェノールＡＦ（架橋剤として）０．７７質量部、およびビスフェノールＡＦのトリフェニルホスホニウム塩（促進剤として）１．４３質量部を、ロールミルを用いて混合し、一液型エラストマーＡを得た。１００質量部のこの一液型エラストマーＡと、ＳＲＦカーボン（０．５質量部）、水酸化カルシウム（４質量部）および高活性酸化マグネシウム（２質量部）とを、オープンミルを用いて混合し、未硬化コンパウンドを得た。未硬化コンパウンドのシートを、１７０℃にて１０分間、成形機内でプレス硬化（一次硬化）し、次いで２３０℃にて２４時間、加熱オーブン内で後硬化（二次硬化）し、硬化物を得た。未硬化コンパウンドの硬化特性および硬化物の物理特性を表１に示す。この例において、硬化物のデューロＡ硬さは３７であり、極めて低かった。

【０１２４】

［比較例１］

フルオロエラストマーとして、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン三元共重合体（共重合モル比：フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝５９／２１／２０、数平均分子量：７．１×１０^{4}、分子量分布：６．５、分子量分布：単峰性（分子量分布曲線が、分子量１．４×１０^{5}に極大値を有する）、フッ素含有量６８．９質量％、２５０Ｆ（約１２１℃）でのムーニー粘度（ＭＬ１＋１０）：３１を有する）を用いた他は、実施例１と同様にして、未硬化コンパウンドおよび硬化物を作製した。この例において、硬化物のデューロＡ硬度は５１であり、実施例１の硬化物よりも約１０ポイント以上も高かった。

【０１２５】

［比較例２］

フルオロエラストマーとして、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン三元共重合体（共重合モル比：フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝５８／２１／２２、数平均分子量：３．２×１０^{4}、分子量分布：２２．２、分子量分布：単峰性（分子量分布曲線が、分子量４．１×１０^{5}に極大値を有する）、フッ素含有量６９．１質量％、２５０Ｆ（約１２１℃）でのムーニー粘度（ＭＬ１＋１０）：３３を有する）を用いた。実施例１と同様に未硬化コンパウンドを作成した後、成形機を用い１７０℃でプレス硬化（一次硬化）を行ったが、硬化物の発泡が著しく物理特性を測定できる状態ではなかった。代わりに１５０℃にて３０分、プレス硬化（一次硬化）を行ったところ発泡しない硬化物が得られたのでこれを使用した。次いで、実施例１と同様にして後硬化（二次硬化）を行い、硬化物を作製した。この例では、硬化物のデューロＡ硬度は４６であり、実施例１の硬化物よりも約５ポイント以上も高かった。

【０１２６】

【表１】

表1

ﾌﾙｵﾛﾎﾟﾘﾏｰ配合（質量部）	実施例1	比較例1	比較例2
ﾌﾙｵﾛﾎﾟﾘﾏｰA	100		
ﾌﾙｵﾛﾎﾟﾘﾏｰB		100	
ﾌﾙｵﾛﾎﾟﾘﾏｰC			100
SRFｶｰﾎﾞﾝ (*1)	0.5	0.5	0.5
水酸化ｶﾙｼｳﾑ (*2)	4	4	4
高活性酸化ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ (*3)	2	2	2
MDR硬化特性	(170℃/10分)	(170℃/10分)	(150℃/30分)
ML (dNm)	1.2	0.4	1.0
MH (dNm)	4.7	7.4	4.5
ts2 (分)	3.0	3.0	16.4
t10 (分)	1.5	2.2	10.2
t50 (分)	2.7	3.5	15.4
t90 (分)	3.8	5.5	20.2
物理特性			
硬さ (ﾃﾞｭｰﾛA)	37	51	46
引張強さ (MPa)	6.7	9.7	9.0
破断時伸び (%)	430	460	540
100%引張応力 (MPa)	0.70	1.02	1.16
圧縮永久ひずみ (200℃/70時間)			
円板 25%圧縮 (%)	26	28	43

*１：　旭＃５０（旭カーボン（株）より入手可能）
*２：　カルエム（近江化学工業（株）より入手可能）
*３：　キョーワマグ１５０（協和化学工業（株）より入手可能）

【産業上の利用可能性】

【０１２７】

本発明は、例えば、耐熱ロール、制振ゴム、衝撃吸収ストッパー、ハードディスク用ガスケット、低いシール圧が要求されるシール材、燃料電池用ガスケット等に好適に適用できる。

本開示は以下も包含する。

［１］　フルオロポリマー組成物を硬化させて得られる硬化物であって、

該フルオロポリマー組成物が、ペルフルオロオレフィン単位もしくは部分フルオロ化オレフィン単位またはこれらの組合せを含むフルオロエラストマーを含み、

該フルオロエラストマーが、多峰性の分子量分布を有し、

該硬化物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５３　２００６に準拠して測定されるデューロＡ硬さ４５以下を有する、硬化物。

［２］　該フルオロエラストマーの分子量分布が２５超である、上記態様１に記載の硬化物。

［３］　該フルオロエラストマーの数平均分子量が、２万以上４０万以下である、上記態様１または２に記載の硬化物。

［４］　該フルオロエラストマーのフッ素含有率が、３０質量％以上７５質量％以下である、上記態様１～３のいずれかに記載の硬化物。

［５］　該フルオロエラストマーのムーニー粘度（ＭＬ１＋１０，２５０Ｆ（約１２１℃））が、２～２５０である、上記態様１～４のいずれかに記載の硬化物。

［６］　該フルオロエラストマーが、全単量体単位１００モル％基準で、

テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびフッ化ビニリデン

単位からなる群から選択される１種以上の単量体単位：１０モル％以上１００モル％以下を含む、上記態様１～５のいずれかに記載の硬化物。
［７］　該フルオロエラストマーが、全単量体単位１００モル％基準で、
　テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位およびフッ化ビニリデン単位からなる群から選択される１種以上の単量体単位：１０モル％以上９９．７モル％以下、ならびに
　ペルフルオロビニルエーテル単位およびオレフィン単位からなる群から選択される１種以上の単量体単位：０．３モル％以上９０モル％以下
を含む、上記態様６に記載の硬化物。
［８］　該フルオロエラストマーが、全単量体単位１００モル％基準で、フッ化ビニリデン単位：４０モル％以上９０モル％以下を含む、上記態様６または７に記載の硬化物。
［９］　ペルフルオロオレフィン単位もしくは部分フルオロ化オレフィン単位またはこれらの組合せを含むフルオロエラストマーを含む、フルオロポリマー組成物であって、
　該フルオロエラストマーが、多峰性の分子量分布を有し、
　該フルオロポリマー組成物を、１７０℃にて１０分間、次いで２３０℃にて２４時間硬化させた場合に生成する硬化物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５３　２００６に準拠して測定されるデューロＡ硬さ４５以下を有する、フルオロポリマー組成物。

フロントページの続き

(74)代理人　100173107
　　弁理士　胡田　尚則
(74)代理人　100142387
　　弁理士　齋藤　都子
(72)発明者　宇佐美　憲幸
　　神奈川県相模原市中央区南橋本３丁目８－８　住友スリーエム株式会社内

審査官　小森　勇

(56)参考文献　特表２００４－５３４１１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　Ｃ０８Ｆ　１４／１８
　　Ｃ０８Ｆ　　８／００
　　Ｃ０８Ｌ　２７／１６