

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7160227号  
(P7160227)

(45)発行日 令和4年10月25日(2022.10.25)

(24)登録日 令和4年10月17日(2022.10.17)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 27/18 (2006.01)	C 0 8 L 27/18
C 0 8 K 5/50 (2006.01)	C 0 8 K 5/50
C 0 8 K 5/14 (2006.01)	C 0 8 K 5/14
C 0 8 K 5/17 (2006.01)	C 0 8 K 5/17
C 0 8 F 214/26 (2006.01)	C 0 8 F 214/26

請求項の数 11 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-515349(P2022-515349)	(73)特許権者	000000044 A G C 株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和3年4月9日(2021.4.9)	(74)代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/014996	(74)代理人	100168985 弁理士 蜂谷 浩久
(87)国際公開番号	WO2021/210502	(74)代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87)国際公開日	令和3年10月21日(2021.10.21)	(74)代理人	100149401 弁理士 上西 浩史
審査請求日	令和4年7月4日(2022.7.4)	(72)発明者	河合 剛 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-71455(P2020-71455)	審査官	今井 督
(32)優先日	令和2年4月13日(2020.4.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素共重合体組成物および架橋ゴム物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニトリル基を有する単位、テトラフルオロエチレンに基づく単位、および、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく単位を有する含フッ素共重合体(A)と、

前記含フッ素共重合体(A)とは異なる共重合体であり、カルボキシ基および酸無水物基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する単位、テトラフルオロエチレンに基づく単位、および、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく単位を有する含フッ素共重合体(B)と、

架橋剤と、  
を含み、

前記含フッ素共重合体(A)に含まれる、前記ニトリル基を有する単位、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位、前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく単位の含有量がそれぞれ、前記含フッ素共重合体(A)の全単位に対して、0.05~5モル%、60~75モル%、20~36モル%であり、

前記含フッ素共重合体(B)に含まれる、前記カルボキシ基および酸無水物基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する単位、前記テトラフルオロエチレンに基づく単位、前記パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)に基づく単位の含有量がそれぞれ、前記含フッ素共重合体(B)の全単位に対して、0.01~3モル%、90~99.89モル%、0.1~9.99モル%であり、

前記含フッ素共重合体(B)の含有量が、前記含フッ素共重合体(A)の100質量部

に対して、2～50質量部である、含フッ素共重合体組成物。

【請求項2】

前記含フッ素共重合体(A)が、パーフルオロポリマーである、請求項1に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項3】

前記含フッ素共重合体(B)の含有量が、前記含フッ素共重合体(A)の100質量部に対して、30質量部以下である、請求項1または2に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項4】

前記架橋剤が、2個以上のアミノ基を有する化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項5】

前記架橋剤の含有量が、含フッ素共重合体(A)の100質量部に対して、0.3～10質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項6】

さらに、融点が60以下のリン化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項7】

前記リン化合物の融点が35以下である、請求項6に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項8】

前記リン化合物がトリアルキルホスフィンまたはトリアルキルホスフィンオキシドである、請求項6または7に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項9】

前記リン化合物の含有量が、前記含フッ素共重合体(A)の100質量部に対して、0.20質量部以上である、請求項6～8のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項10】

前記リン化合物の含有量が、前記含フッ素共重合体(A)の100質量部に対して、5質量部以下である、請求項6～9のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか1項に記載の含フッ素共重合体組成物中の含フッ素共重合体(A)を架橋してなる、架橋ゴム物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素共重合体組成物および架橋ゴム物品に関する。

【背景技術】

【0002】

含フッ素共重合体を架橋させた架橋ゴム物品は、耐熱性、耐薬品性、耐油性および耐候性等に優れる点から、シール材(例えば、リング、パッキン、オイルシール、ガスケット)およびクッション材として、車両、船舶、航空機、一般機械、建築等の分野で広く使用されている。

このような架橋ゴム物品を得るために使用する含フッ素共重合体組成物として、特許文献1には、フッ化ビニリデンおよびこれと共重合可能な少なくとも1種の他のエチレン性不飽和単量体とを共重合して得られるフッ素ゴムと、有機過酸化物と、2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物から選ばれる少なくとも1種と、有機リン化合物とを含むフッ素ゴム組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平06-306236号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

近年、各分野において架橋ゴム物品に対する性能向上が求められており、具体的には高温下での圧縮永久歪が小さい架橋ゴム物品が求められている。このような要求に対して、本発明者らが特許文献1に記載されているような架橋ゴム物品を評価したところ、高温下で圧縮永久歪試験を実施した際の圧縮永久歪率（以下、「高温下での圧縮永久歪」ともいう。）について、改善の余地があることを見出した。

また、架橋ゴム物品に求められる他の性能としては、圧縮後に割れないことが挙げられる。

## 【0005】

本発明は、高温下での圧縮永久歪が小さく、かつ、圧縮後に割れない架橋ゴム物品を形成できる含フッ素共重合体組成物、および、架橋ゴム物品の提供を課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、ニトリル基を有する単位と、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、を有する含フッ素共重合体（A）と、特定の官能基を有する単位と、テトラフルオロエチレンに基づく単位と、を有する含フッ素共重合体（B）と、架橋剤と、を含む含フッ素共重合体組成物を用いれば、所望の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

## 【0007】

すなわち、発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1] ニトリル基を有する単位およびテトラフルオロエチレンに基づく単位を有する含フッ素共重合体（A）と、カルボニル基を有する基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびイソシアネート基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する単位およびテトラフルオロエチレンに基づく単位を有する含フッ素共重合体（B）と、架橋剤と、を含む、含フッ素共重合体組成物。

[2] 前記含フッ素共重合体（A）が、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位をさらに有する、[1]の含フッ素共重合体組成物。

[3] 前記含フッ素共重合体（A）が、パーフルオロポリマーである、[1]または[2]の含フッ素共重合体組成物。

[4] 前記含フッ素共重合体（B）が、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく単位をさらに有する、[1]～[3]のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

## 【0008】

[5] 前記含フッ素共重合体（B）の含有量が、前記含フッ素共重合体（A）の100質量部に対して、50質量部以下である、[1]～[4]のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

[6] 前記含フッ素共重合体（B）の含有量が、前記含フッ素共重合体（A）の100質量部に対して、30質量部以下である、[1]～[5]のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

[7] 前記含フッ素共重合体（B）の含有量が、前記含フッ素共重合体（A）の100質量部に対して、2質量部以上である、[1]～[6]のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

[8] 前記架橋剤が、2個以上のアミノ基を有する化合物である、[1]～[7]のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

[9] 前記架橋剤の含有量が、含フッ素共重合体（A）の100質量部に対して、0.3～10質量部である、[1]～[8]のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

## 【0009】

[10] さらに、融点が60以下のリン化合物を含む、[1]～[9]のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

[11] 前記リン化合物の融点が35以下である、[10]の含フッ素共重合体組成

10

20

30

40

50

物。

[ 1 2 ] 前記リン化合物がトリアルキルホスフィンまたはトリアルキルホスフィンオキサイドである、[ 1 0 ] または [ 1 1 ] の含フッ素共重合体組成物。

[ 1 3 ] 前記リン化合物の含有量が、前記含フッ素共重合体 ( A ) の 1 0 0 質量部に対して、0 . 2 0 質量部以上である、[ 1 0 ] ~ [ 1 2 ] のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

[ 1 4 ] 前記リン化合物の含有量が、前記含フッ素共重合体 ( A ) の 1 0 0 質量部に対して、5 質量部以下である、[ 1 0 ] ~ [ 1 3 ] のいずれかの含フッ素共重合体組成物。

[ 1 5 ] 前記 [ 1 0 ] ~ [ 1 4 ] のいずれかの含フッ素共重合体組成物中の含フッ素共重合体 ( A ) を架橋してなる、架橋ゴム物品。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、高温下での圧縮永久歪が小さく、かつ、圧縮後に割れない架橋ゴム物品を形成できる含フッ素共重合体組成物、および、架橋ゴム物品を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明における用語の意味は以下の通りである。

「単位」とは、単量体が重合して直接形成された、上記単量体 1 分子に由来する原子団と、上記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。「単量体に基づく単位」は、以下、単に「単位」ともいう。

「ゴム」とは、J I S K 6 2 0 0 : 2 0 0 8 により定義される性質を示すゴムを意味し、「樹脂」とは区別される。

「融点」とは、示差走査熱量測定 ( D S C ) 法で測定した融解ピークの最大値に対応する温度を意味する。

「沸点」とは、平衡還流沸点試験方法、具体的には、J I S K 2 2 3 3 : 2 0 1 7 の 8 . 1 に従って測定された値である。沸点の後に圧力が記載されている場合、記載された沸点はその圧力下で測定された値である。特記のない場合は、上述の J I S K 2 2 3 3 : 2 0 1 7 の 8 . 1 の方法により測定された値を、7 6 0 m m H g における沸点に換算した値である。

(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートの総称であり、(メタ)アクリロイルとは、アクリロイルおよびメタクリロイルの総称である。

【 0 0 1 2 】

〔含フッ素共重合体組成物〕

本発明の含フッ素共重合体組成物 ( 以下、「本組成物」ともいう。 ) は、ニトリル基を有する単位およびテトラフルオロエチレンに基づく単位を有する含フッ素共重合体 ( A ) ( 以下、「共重合体 ( A ) 」ともいう。 ) と、カルボニル基を有する基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびイソシアネート基からなる群より選択される少なくとも 1 種の官能基を有する単位およびテトラフルオロエチレンに基づく単位を有する含フッ素共重合体 ( B ) ( 以下、「共重合体 ( B ) 」ともいう。 ) と、架橋剤と、を含む。

本組成物を用いて得られた架橋ゴム物品は、高温下での圧縮永久歪 ( 例えば、架橋ゴム物品を 3 0 0 で 7 0 時間保存した後に圧縮永久歪試験を実施した際の圧縮永久歪率 ) が小さく、かつ、圧縮後に割れが生じない。

この理由の詳細は明らかになっていないが、以下の理由によると推測される。圧縮後の割れは、組成物中の 2 つの含フッ素共重合体における界面で発生すると考えられる。本組成物を用いて得られた架橋ゴム物品において、カルボニル基を有する基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびイソシアネート基からなる群より選択される少なくとも 1 種の官能基を有する単位を有する共重合体 ( B ) を使用することにより、共重合体 ( B ) と共重合体 ( A ) との界面に化学結合が形成され、架橋ゴム物品の割れが生じにくくなると考えられる。また、共重合体 ( A ) と共重合体 ( B ) との化学結合の作用によって、高温下での圧縮永久歪を小さくできたと考えられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

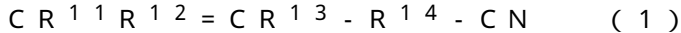
< 共重合体 ( A ) >

共重合体 ( A ) は、ニトリル基を有する単位およびテトラフルオロエチレン ( 以下、「 T F E 」ともいう。 ) に基づく単位を有するポリマーである。共重合体 ( A ) そのものは伸ばすと完全には元に戻らなくなるが、架橋によって元に戻る性質が強くなる、すなわち、ゴムの性質を示す。

共重合体 ( A ) は、本発明の効果がより優れる点から、さらにパーフルオロ ( アルキルビニルエーテル ) ( 以下、「 P A V E 」ともいう。 ) に基づく単位を有することが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

ニトリル基を有する単位はニトリル基を有する単量体 ( 以下、「 R C N 」ともいう。 ) に基づく単位である。 R C N は、本発明の効果がより優れる点から、フッ素原子を有することが好ましく、式 ( 1 ) で表される単量体であるのが特に好ましい。



式 ( 1 ) 中、 R<sup>11</sup>、 R<sup>12</sup> および R<sup>13</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子またはメチル基を示し、 R<sup>14</sup> は、 2 価の炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロ炭化水素基、または該パーフルオロ炭化水素基の末端もしくは炭素 - 炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。

## 【 0 0 1 5 】

R C N の重合反応性が優れる点から、 R<sup>11</sup>、 R<sup>12</sup>、 R<sup>13</sup> がフッ素原子または水素原子であるのが好ましく、 R<sup>11</sup>、 R<sup>12</sup>、 R<sup>13</sup> の全てがフッ素原子であるかまたはそれら全てが水素原子であるのがより好ましく、架橋ゴム物品の離型性および耐熱性がより優れる点から、 R<sup>11</sup>、 R<sup>12</sup>、 R<sup>13</sup> の全てがフッ素原子であるのが特に好ましい。

R<sup>14</sup> は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状であるのが好ましい。 R<sup>14</sup> の炭素数は、 2 ~ 8 が好ましく、 3 ~ 7 がより好ましく、 3 ~ 6 がさらに好ましく、 3 ~ 5 が特に好ましい。

R<sup>14</sup> は、エーテル性酸素原子を有していても、有していなくてもよいが、ゴム物性がより優れる点から、エーテル性酸素原子を有しているのが好ましい。

R<sup>14</sup> におけるエーテル性酸素原子の数は 1 ~ 3 が好ましく、 1 または 2 が特に好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

式 ( 1 ) で表される単量体の具体例としては、 C F<sub>2</sub> = C F O C F<sub>2</sub> C F ( C F<sub>3</sub> ) O C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C N ( 以下、「 8 C N V E 」ともいう。 )、 C F<sub>2</sub> = C F O ( C F<sub>2</sub> )<sub>5</sub> C N ( 以下、「 M V 5 C N 」ともいう。 )、 C F<sub>2</sub> = C F O C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> O C F ( C F<sub>3</sub> ) C N、 C F<sub>2</sub> = C F O ( C F<sub>2</sub> )<sub>3</sub> C N、 が挙げられ、架橋ゴム物品の離型性および耐熱性がより優れる点から、 8 C N V E および M V 5 C N が好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

P A V E 単位は、パーフルオロ ( アルキルビニルエーテル ) に基づく単位である。

P A V E は、重合反応性およびゴム物性に優れる点から、式 ( 2 ) で表される単量体が好ましい。



式 ( 2 ) 中、 R<sup>f2</sup> は、炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロアルキル基を示す。 R<sup>f2</sup> の炭素数は、重合反応性がより優れる点から、 1 ~ 8 が好ましく、 1 ~ 6 がより好ましく、 1 ~ 5 がさらに好ましく、 1 ~ 3 が特に好ましい。

パーフルオロアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

## 【 0 0 1 8 】

P A V E の具体例としては、パーフルオロ ( メチルビニルエーテル ) ( 以下、「 P M V E 」ともいう。 )、パーフルオロ ( エチルビニルエーテル ) ( 以下、「 P E V E 」ともいう。 )、パーフルオロ ( プロピルビニルエーテル ) ( 以下、「 P P V E 」ともいう。 ) が挙げられ、これらの中でも、 P M V E および P P V E が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 9 】

共重合体 ( A ) は、上記以外の単量体 ( 以下、「他の単量体」ともいう。 ) に基づく単位を有していてもよい。他の単量体の具体例としては、フッ化ビニリデン ( 以下、「 V d F 」ともいう。 )、ヘキサフルオロプロピレン ( 以下、「 H F P 」ともいう。 )、クロロトリフルオロエチレン、重合性不飽和結合を 2 個以上有する単量体 ( 以下、「 D V 」ともいう。 )、下式 ( 6 ) で表される単量体、エチレン、プロピレンが挙げられる。また、上記以外の単量体であって、ハロゲン原子を有する単量体 ( 以下、「他のハロゲン原子を有する単量体」ともいう。 ) ( 例えば、プ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 ) も挙げられる。

## 【 0 0 2 0 】

D V 単位は、重合性不飽和結合を 2 個以上有する単量体に基づく単位である。

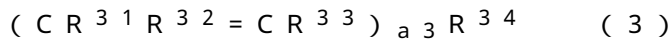
重合性不飽和結合の具体例としては、炭素原子 - 炭素原子の二重結合 ( C = C )、炭素原子 - 炭素原子の三重結合 ( C ≡ C ) が挙げられる。

D V における重合性不飽和結合の数は、重合反応性がより優れる、2 ~ 6 個が好ましく、2 または 3 個がより好ましく、2 個が特に好ましい。

D V は、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、さらにフッ素原子を有するのが好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

D V は、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、式 ( 3 ) で表される単量体であることが好ましい。



式 ( 3 ) 中、 $R ^ { 3 1 }$ 、 $R ^ { 3 2 }$  および  $R ^ { 3 3 }$  はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、 $a 3$  は 2 ~ 6 の整数を示し、 $R ^ { 3 4}$  は、 $a 3$  価の炭素数 1 ~ 10 のパーフルオロ炭化水素基、または該パーフルオロ炭化水素基の末端もしくは炭素 - 炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。複数の  $R ^ { 3 1}$ 、複数の  $R ^ { 3 2}$  および複数の  $R ^ { 3 3}$  はそれぞれ、互いに同一であっても異なってもよく、互いに同一であるのが特に好ましい。

$a 3$  は 2 または 3 が好ましく、2 が特に好ましい。

## 【 0 0 2 2 】

D V の重合反応性がより優れる点から、 $R ^ { 3 1}$ 、 $R ^ { 3 2}$ 、 $R ^ { 3 3}$  がフッ素原子または水素原子であるのが好ましく、 $R ^ { 3 1}$ 、 $R ^ { 3 2}$ 、 $R ^ { 3 3}$  の全てがフッ素原子であるか水素原子であるのがより好ましく、架橋ゴム物品の耐熱性および耐薬品性の点から、 $R ^ { 3 1}$ 、 $R ^ { 3 2}$ 、 $R ^ { 3 3}$  の全てがフッ素原子であるのが特に好ましい。

$R ^ { 3 4}$  は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、直鎖状または分岐鎖状であるのが好ましく、直鎖状であるのが特に好ましい。 $R ^ { 3 4}$  の炭素数は、2 ~ 10 が好ましく、3 ~ 8 がより好ましく、3 ~ 6 がさらに好ましく、3 ~ 5 が特に好ましい。

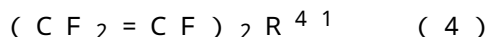
$R ^ { 3 4}$  は、エーテル性酸素原子を有していても、有していなくてもよいが、架橋反応性やゴム物性がより優れる点から、エーテル性酸素原子を有しているのが好ましい。

$R ^ { 3 4}$  におけるエーテル性酸素原子の数は 1 ~ 6 が好ましく、1 ~ 3 がより好ましく、1 または 2 が特に好ましい。 $R ^ { 3 4}$  におけるエーテル性酸素原子は、 $R ^ { 3 4}$  の末端に存在していることが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

式 ( 3 ) で表される単量体のうち、好適な単量体の具体例としては、式 ( 4 ) で表される単量体、式 ( 5 ) で表される単量体が挙げられる。

## 【 0 0 2 4 】



式 ( 4 ) 中、 $R ^ { 4 1}$  は、2 価の炭素数 2 ~ 10 のパーフルオロ炭化水素基、または該パーフルオロ炭化水素基の末端もしくは炭素 - 炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。

## 【 0 0 2 5 】

10

20

30

40

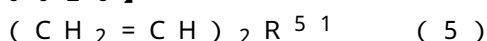
50

式(4)で表される単量体の具体例としては、 $CF_2 = CFO(CF_2)_2OCF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3OCF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_4OCF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_6OCF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_8OCF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_2OCF(CF_3)CF_2OCF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_2O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFOCF_2O(CF_2CF_2O)_2CF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2O)_3O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2OCF(CF_3)CF_2OCF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2O(CF_2O)_2CF_2CF_2OCF = CF_2$ が挙げられる。

式(4)で表される単量体のうち、より好適な単量体の具体例としては、 $CF_2 = CFO(CF_2)_3OCF = CF_2$ 、 $CF_2 = CFO(CF_2)_4OCF = CF_2$ が挙げられる。

10

## 【0026】



式(5)中、 $R^{51}$ は、2価の炭素数2~10のパーフルオロ炭化水素基、または該パーフルオロ炭化水素基の末端もしくは炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を有する基を示す。

## 【0027】

式(5)で表される単量体の具体例としては、 $CH_2 = CH(CF_2)_2CH = CH_2$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_4CH = CH_2$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_6CH = CH_2$ が挙げられる。

20

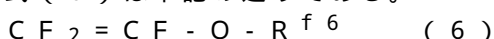
式(5)で表される単量体のうち、より好適な単量体の具体例としては、 $CH_2 = CH(CF_2)_6CH = CH_2$ が挙げられる。

## 【0028】

DVを共重合させると、重合中にDVの末端にある重合性二重結合が反応して、分岐鎖を有する共重合体(A)が得られる。

## 【0029】

式(6)は下記の通りである。



式(6)中、 $R^{f6}$ は、炭素数1~8のエーテル性酸素原子を1~5個含むパーフルオロアルキル基を示す。 $R^{f6}$ の炭素数は、1~6が好ましく、1~5が特に好ましい。

30

## 【0030】

式(6)で表される単量体の具体例としては、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-1-ヘプテン)、パーフルオロ(3,6-ジオキサ-1-オクテン)、パーフルオロ(5-メチル-3,6-ジオキサ-1-ノン)が挙げられる。

## 【0031】

$R_{CN}$ 単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、共重合体(A)の全単位に対して、0.05~5モル%が好ましく、0.1~3モル%がより好ましく、0.2~1.5モル%が特に好ましい。

TFE単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、共重合体(A)の全単位に対して、60~80モル%が好ましく、63~75モル%がより好ましく、66~72モル%が特に好ましい。

40

共重合体(A)がPAVE単位を含む場合の含有量は、架橋ゴム物品の弾性がより優れる点から、共重合体(A)の全単位に対して、20~40モル%が好ましく、24~36モル%がより好ましく、27~33モル%が特に好ましい。

含フッ素共重合体が他の単量体単位を含む場合の含有量は、架橋ゴム物品のゴム物性に優れる点から、含フッ素共重合体の全単位に対して、0.01~20モル%が好ましく、0.5~10モル%がより好ましく、1~5モル%が特に好ましい。

## 【0032】

共重合体(A)は、本発明の効果がより優れる点から、パーフルオロポリマーであるの

50

が好ましい。

ここで「パーフルオロポリマー」とは、炭素原子に結合した水素原子を実質的に含有せず、その水素原子の代わりにフッ素原子を有し、主鎖が炭素原子の連鎖からなるポリマーをいう。パーフルオロポリマーの側鎖には炭素原子以外の多価原子を有していてもよく、その多価原子としては酸素原子が好ましい。

ここで「水素原子を実質的に含有しない」とは、パーフルオロポリマー中の水素原子の含有量が0.5質量%以下であることを示し、0.1質量%以下が好ましく、0.07質量%以下がより好ましく、0.05質量%以下が特に好ましい。水素原子の含有量が上記の範囲であると良好な耐熱性または耐薬品性が得られやすい。

#### 【0033】

共重合体(A)は、ヨウ素原子を有していてもよい。この場合、共重合体(A)の高分子鎖の末端にヨウ素原子を有するのが好ましい。

ヨウ素原子としては、後述の連鎖移動剤として機能するヨード化合物に由来するヨウ素原子、上述のヨードトリフルオロエチレン等の他のハロゲン原子を有する単量体のうちヨウ素原子を有する単量体に基づく単位中のヨウ素原子が挙げられ、連鎖移動剤として機能するヨード化合物に由来するヨウ素原子であるのが好ましい。

共重合体(A)がヨウ素原子を有する場合の含有量は、共重合体(A)の全質量に対して、0.01~5.0質量%が好ましく、0.05~2.0質量%がより好ましく、0.05~1.0質量%が特に好ましい。ヨウ素原子の含有量が上記範囲にあると、共重合体(A)の架橋反応性が向上して、架橋ゴム物品の機械特性が優れる。

#### 【0034】

共重合体(A)の含有量は、本組成物の全質量に対して、60~99質量%が好ましく、70~99質量%がより好ましく、80~99質量%が特に好ましい。

#### 【0035】

(共重合体(A)の製造方法)

共重合体(A)の製造方法の一例としては、ラジカル重合開始剤の存在下、上記単量体を共重合する方法が挙げられる。

#### 【0036】

ラジカル重合開始剤としては、水溶性重合開始剤、レドックス重合開始剤が好ましい。

水溶性重合開始剤の具体例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸類、ジコハク酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等の有機系重合開始剤類が挙げられ、これらの中でも、過硫酸類が好ましく、過硫酸アンモニウムがより好ましい。

レドックス重合開始剤としては、過硫酸類と還元剤を組み合わせた重合開始剤が挙げられる。このうち、重合温度が0~85の範囲で各単量体を重合可能な重合開始剤が好ましい。レドックス重合開始剤を構成する過硫酸類の具体例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸のアルカリ金属塩が挙げられ、過硫酸アンモニウムが好ましい。過硫酸類と組み合わせる還元剤の具体例としては、チオ硫酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩が挙げられ、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩が好ましく、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩が特に好ましい。

#### 【0037】

共重合体(A)の製造方法において、ラジカル重合開始剤とともに、連鎖移動剤の存在下で上記単量体を共重合してもよい。

連鎖移動剤は、ヨード化合物が好ましく、式RI<sub>2</sub>で表されるヨード化合物が特に好ましい。上記式中、Rは炭素数3以上(好ましくは、炭素数3~8)のアルキレン基またはパーフルオロアルキレン基を示す。

式RI<sub>2</sub>で表されるヨード化合物の具体例としては、1,3-ジヨードプロパン、1,4-ジヨードブタン、1,6-ジヨードヘキサン、1,8-ジヨードオクタン、1,3-ジヨードパーフルオロプロパン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,6-ジヨー

10

20

30

40

50

ドパーフルオロヘキサン、1, 8 - ジョードパーフルオロオクタンが挙げられる。

ヨード化合物としては、パーフルオロアルキレン基を有するヨード化合物が好ましく、1, 4 - ジョードパーフルオロブタンが特に好ましい。

これらのヨード化合物の存在下に上記単量体を共重合させると、共重合体 (A) にヨウ素原子を導入できる。

【0038】

共重合体 (A) の製造時に使用する上記以外の成分、製造方法の詳細については、国際公開第2010/082633号の段落0019~0034に記載の方法を参照できる。

【0039】

< 共重合体 (B) >

共重合体 (B) は、カルボニル基を有する基、ヒドロキシ基、エポキシ基およびイソシアネート基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基 (以下、「特定官能基」ともいう。) を有する単位およびTFE単位を有する。

本組成物が共重合体 (B) を含むことで、本発明の効果を発揮できるとともに、架橋ゴム物品のフッ素系ガスを用いたプラズマの照射耐性が向上する。

【0040】

共重合体 (B) は、本発明の効果がより優れる点から、特定官能基を有する単位とTFE単位とPAVE単位とを有することが好ましい。

【0041】

特定官能基において、カルボニル基を有する基としては、構造中にカルボニル基を有する基であれば特に限定されず、例えば、炭化水素基の炭素原子間にカルボニル基を有する基、カーボネート基、カルボキシ基、ハロホルミル基、アルコキシカルボニル基、酸無水物残基、ポリフルオロアルコキシカルボニル基、エステル基が挙げられる。

中でも、カルボニル基を有する基は、共重合体 (A) のニトリル基との反応性の点から、炭化水素基の炭素原子間にカルボニル基を有する基、カーボネート基、カルボキシ基、ハロホルミル基、アルコキシカルボニル基および酸無水物残基からなる群より選択される少なくとも1種であるのが好ましく、カルボキシ基および酸無水物残基のいずれか一方または両方を有するのが特に好ましい。

【0042】

炭化水素基の炭素原子間にカルボニル基を有する基における炭化水素基は、炭素数2~8の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。なお、アルキレン基における炭素数には、カルボニル基の炭素数を含めない。

ハロホルミル基は、 $-C(=O)-X$  (ただしXはハロゲン原子である。) で表される。ハロホルミル基におけるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。すなわち、ハロホルミル基としては、フルオロホルミル基 (カルボニルフルオリド基ともいう。) が好ましい。

アルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよく、炭素数1~8のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基またはエトキシ基であるのが特に好ましい。

【0043】

特定官能基を有する単位は、特定官能基を有する単量体 (以下、「 $R_X$ 」ともいう。) に基づく単位であるのが好ましい。

$R_X$  は、特定官能基を複数有していてもよい。 $R_X$  が特定官能基を複数有する場合、複数の特定官能基の種類は、互いに同一であっても異なってもよい。

$R_X$  は、単量体として用いるので、重合性不飽和結合を有する。重合性不飽和結合の具体例は、上述の通りである。

$R_X$  は、特定官能基を1個有し、重合性不飽和結合を1個有する化合物であるのが好ましい。

【0044】

$R_X$  のうち、カルボニル基を有する基を有する単量体の具体例としては、酸無水物残基を有する単量体 (以下、「 $R_{X1}$ 」ともいう。) 、カルボキシ基を有する単量体 (以下、

10

20

30

40

50

「 $R_{X2}$ 」ともいう。)、ビニルエステル、(メタ)アクリレート、 $CF_2 = CFOR^{fX}CO_2X^1$  (ただし、 $R^{fX}$ は、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数1~10のペルフルオロアルキレン基であり、 $X^1$ は、炭素数1~3のアルキル基である。)が挙げられる。

$R_{X1}$ の具体例としては、無水イタコン酸(以下、「IAH」ともいう。)、無水シトラコン酸(以下、「CAH」ともいう。)、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(別称:無水ハイミック酸。以下、「NAH」ともいう。)、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸の酸無水物が挙げられる。

$R_{X2}$ の具体例としては、イタコン酸、シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸、 $CF_2 = CFOR^{fX}CO_2H$  (ただし、 $R^{fX}$ は、エーテル性酸素原子を有していてもよい炭素数1~10のペルフルオロアルキレン基である。)が挙げられる。

ビニルエステルの具体例としては、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、ブタン酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニルが挙げられる。

(メタ)アクリレートの具体例としては、(ポリフルオロアルキル)アクリレート、(ポリフルオロアルキル)メタクリレートが挙げられる。

#### 【0045】

$R_X$ のうち、ヒドロキシ基を有する単量体の具体例としては、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、(メタ)アクリレート系化合物またはクロトン酸ヒドロキシエチル等のクロトン酸変性の化合物であって、末端または側鎖に1個または複数のヒドロキシ基を有する化合物、アリルアルコールが挙げられる。

$R_X$ のうち、エポキシ基を有する単量体の具体例としては、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル類、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和グリシジルエステル類が挙げられる。

$R_X$ のうち、イソシアネート基を有する単量体の具体例としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)エチルイソシアネート、1,1-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等のイソシアネート基を有する不飽和単量体が挙げられる。

#### 【0046】

$R_X$ は、共重合体(A)のニトリル基との反応性の点から、カルボニル基を有する基を有する単量体であるのが好ましく、 $R_{X1}$ を含むのが好ましい。中でも、共重合体(B)の製造が容易になる点から、IAH、CAHおよびNAHからなる群より選択される少なくとも1種を含むのがより好ましく、NAHを含むのが特に好ましい。

$R_X$ は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

#### 【0047】

共重合体(B)がPAVE単位を有する場合、PAVEの具体例および好適態様は、共重合体(A)におけるPAVEと同様である。

#### 【0048】

共重合体(B)は、上記以外の単量体(以下、「他の単量体」ともいう。)に基づく単位を有していてもよい。他の単量体の具体例および好適態様は、共重合体(A)における他の単量体と同様である。

#### 【0049】

共重合体(B)は、主鎖末端基として特定官能基を有していてもよい。主鎖末端基としての特定官能基としては、アルコキシカルボニル基、カーボネート基、カルボキシ基、フルオロホルミル基、酸無水物残基、ヒドロキシ基が好ましい。これらの官能基は、共重合体(B)の製造時に用いられる、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を適宜選定することにより導入できる。

#### 【0050】

共重合体(B)は、特定官能基を有する単位とTFE単位とPAVE単位と有するのが

10

20

30

40

50

好ましい。

この場合、特定官能基を有する単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、共重合体(B)の全単位に対して、0.01~3モル%が好ましく、0.03~2モル%がより好ましく、0.05~1モル%が特に好ましい。

また、TFE単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、共重合体(B)の全単位に対して、90~99.89モル%が好ましく、95~99.47モル%がより好ましく、96~98.95モル%が特に好ましい。

また、PAVE単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、共重合体(B)の全単位に対して、0.1~9.99モル%が好ましく、0.5~4.97モル%がより好ましく、1~3.95モル%が特に好ましい。

#### 【0051】

共重合体(B)は、特定官能基を有する単位とTFE単位とHFP単位とを有する含フッ素共重合体であってもよい。

この場合、特定官能基を有する単位の含有量は、共重合体(B)の全単位に対して、0.01~3モル%が好ましく、0.03~2モル%がより好ましく、0.05~1モル%が特に好ましい。

また、TFE単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、共重合体(B)の全単位に対して、90~99.89モル%が好ましく、91~98モル%がより好ましく、92~97モル%が特に好ましい。

また、HFP単位の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、共重合体(B)の全単位に対して、0.1~9.99モル%が好ましく、1~9.0モル%がより好ましく、2~8モル%が特に好ましい。

#### 【0052】

共重合体(B)の含有量は、高温下での圧縮永久歪がより小さい架橋ゴム物品が得られる点から、共重合体(A)の100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましく、20質量部以下がさらに好ましく、15質量部以下が特に好ましい。

共重合体(B)の含有量は、圧縮後の架橋ゴム物品の割れの発生をより抑制できる点から、共重合体(A)の100質量部に対して、2質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、7質量部以上が特に好ましい。

#### 【0053】

共重合体(B)の融点は260~320 が好ましく、280 ~315 がより好ましく、295~310 がさらに好ましい。共重合体(B)の融点が上記範囲の下限値以上であると、共重合体(B)を含む本組成物から作られた架橋ゴム物品が耐熱性に優れ、上記範囲の上限値以下であると、加工性に優れ、共重合体(B)を含む本組成物から作られた架橋ゴム物品が表面平滑性に優れる。に優れる。

共重合体(B)の融点は、共重合体(B)を構成する単位の種類や含有割合、分子量等によって調整できる。例えば、TFE単位の割合が多くなるほど、共重合体(B)の融点は上がる傾向にある。

#### 【0054】

共重合体(B)の熔融流れ速度(Melt Flow Rate、MFRともいう。)は、1~1000g/10分が好ましく、5~20g/10分がより好ましい。ただし、上記MFRは共重合体(B)の融点よりも20 以上高い温度(通常、372 )で測定したときの値である。

MFRが上記範囲の下限値以上であると、共重合体(B)が加工性に優れ、共重合体(B)を含む本組成物から作られた架橋ゴム物品が表面平滑性に優れる。

MFRが上記範囲の上限値以下であると、共重合体(B)が機械強度に優れ、共重合体(B)を含む本組成物から作られた架橋ゴム物品が機械強度に優れる。

MFRは、共重合体(B)の分子量の目安であり、MFRが大きいと分子量が小さく、MFRが小さいと分子量が大きいことを示す共重合体(B)の分子量、ひいてはMFRは

10

20

30

40

50

、共重合体（B）の製造条件によって調整できる。例えば、単量体の重合時に重合時間を短縮すると、MFRが大きくなる傾向がある。

【0055】

（共重合体（B）の製造方法）

共重合体（B）の製造方法の一例としては、ラジカル重合開始剤の存在下、上記単量体を共重合する方法が挙げられ、その詳細は、国際公開第2016/017801号に記載の通りである。

【0056】

（形態）

共重合体（B）は、粒子の形態で本組成物に含まれることが好ましい。すなわち、共重合体（B）は、共重合体（B）を含む樹脂粒子の形態で本組成物に含まれることが好ましい。

10

樹脂粒子は、共重合体（A）および共重合体（B）以外の樹脂（以下、「他の樹脂」ともいう。）を含んでいてもよい。他の樹脂としては、後述の共重合体（A）および共重合体（B）以外の含フッ素共重合体（例えば、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等）、ポリテトラフルオロエチレン、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミドならびに熱可塑性ポリイミドが挙げられる。

樹脂粒子中の共重合体（B）の含有量は、樹脂粒子の全質量に対して、80～100質量%が好ましく、85～100質量%がより好ましく、90～100質量%がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

20

【0057】

樹脂粒子の平均粒子径は、本発明の効果がより優れる点から、0.02～50μmであるのが好ましく、0.02～35μmであるのが好ましく、0.02～10μmであるのが特に好ましい。

樹脂粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法により求められる体積基準累積50%径（D50）である。すなわち、レーザー回折・散乱法により粒度分布を測定し、粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径である。

【0058】

樹脂粒子は、例えば、国際公開第2016/017801号に記載の樹脂粒子および樹脂パウダーの製造方法によって製造できる。

30

【0059】

<架橋剤>

架橋剤の具体例としては、有機過酸化物、2個以上のアミノ基を有する化合物（以下、「ポリアミン化合物」ともいう。）が挙げられ、共重合体（A）の架橋性に優れ、高温下での圧縮永久歪がより小さい架橋ゴム物品が得られる点から、ポリアミン化合物が好ましい。

【0060】

ポリアミン化合物は、脂肪族炭化水素の水素原子をアミノ基で置換した化合物であってもよいし、芳香族炭化水素の水素原子をアミノ基で置換した化合物であってもよいが、本発明の効果がより優れる点から、芳香族炭化水素の水素原子をアミノ基で置換した化合物が好ましい。

40

ポリアミン化合物は、フッ素原子を含むことが好ましい。これにより、共重合体（A）との相溶性が良好になるので、高温下での圧縮永久歪がより小さい架橋ゴム物品が得られる。

【0061】

ポリアミン化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカルバメート、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミ

50

ノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、「BOAP」ともいう。別名、ビスアミノフェノールAF。)、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、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、4,4'-メチレンジアニリン、m-フェニレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、特許第5833657号の式(XII)で表される化合物が挙げられる。中でも、本発明の効果がより優れる点から、BOAPが好ましい。

#### 【0062】

架橋剤の含有量は、共重合体(A)の100質量部に対して、0.3~10質量部が好ましく、0.3~5質量部がより好ましく、0.5~3質量部が特に好ましい。架橋剤の含有量が上記範囲内であれば、本発明の効果がより優れる。

10

#### 【0063】

<特定リン化合物>

本組成物は、本発明の効果がより優れる点から、融点が60以下のリン化合物(以下、「特定リン化合物」ともいう。)を含むことが好ましい。

特定リン化合物の融点は、60以下であり、特定リン化合物の分散性がより向上して、本発明の効果がより優れる点から、35以下が好ましく、20以下が特に好ましい。

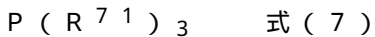
なお、融点が特定の温度以下である上記の化合物の中には、20で液体である化合物も含まれる。

特定リン化合物の沸点は、取り扱い易さの点から、50以上が好ましく、100以上がより好ましい。

20

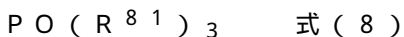
#### 【0064】

特定リン化合物は、特定リン化合物の分散性がより向上して、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、アルキル基を有するホスフィンまたはホスフィンオキシドであるのが好ましく、トリアルキルホスフィンまたはトリアルキルホスフィンオキシドであるのがより好ましく、下式(7)または下記式(8)で表される化合物であるのがさらに好ましく、下記式(7)で表される化合物であるのが特に好ましい。



式(7)中、 $R^{71}$ は、炭素数2~9の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示す。3つの $R^{71}$ は、互いに同一であっても異なってもよいが、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、互いに同一であるのが好ましい。

30



式(8)中、 $R^{81}$ は、炭素数2~9の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示す。3つの $R^{81}$ は、互いに同一であっても異なってもよいが、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、互いに同一であるのが好ましい。

#### 【0065】

$R^{71}$ の炭素数は、2~9であり、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、4~9が好ましく、6~8が特に好ましい。

架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、3つの $R^{71}$ はそれぞれ独立に、炭素数2~9の直鎖状のアルキル基であるのが好ましい。

40

$R^{81}$ の炭素数は、2~9であり、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、4~9であるのが好ましく、6~8であるのが特に好ましい。

架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、3つの $R^{81}$ はそれぞれ独立に、炭素数2~9の直鎖状のアルキル基であるのが好ましい。

#### 【0066】

式(7)で表される化合物の具体例としては、トリエチルホスフィン(融点-86、20で液体、沸点127~128)、トリ-n-プロピルホスフィン(融点は不明、20で液体、沸点72~74 / 12 mmHg)、トリ-n-ブチルホスフィン(融点-65、20で液体、沸点150 / 50 mmHg)、トリ-tert-ブチルホスフィン(融点30~35、20で液体または固体、沸点102 / 13 mmHg)、

50

トリ - n - ペンチルホスフィン（融点は不明、20 で液体、沸点は不明）、トリ - n - ヘキシルホスフィン（融点は不明、20 で液体、沸点 227 / 50 mmHg）、トリ - n - オクチルホスフィン（融点は不明、20 で液体、沸点 175 / 0.3 mmHg）が挙げられる。

式（8）で表される化合物の具体例としては、トリエチルホスフィンオキシド（融点 52、20 で固体）、トリ - n - プロピルホスフィンオキシド（融点 39、20 で固体）、トリ - n - ヘキシルホスフィンオキシド（融点 34、20 で固体）、トリ - n - オクチルホスフィンオキシド（融点 52、20 で固体）が挙げられる。

特定リン化合物の中でも、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくなる点から、トリ - n - オクチルホスフィンが好ましい。

#### 【0067】

特定リン化合物の含有量は、架橋ゴム物品の割れの発生をより抑制できる点から、共重合体（A）の100質量部に対して、0.01質量部以上が好ましく、0.10質量部以上がより好ましく、架橋ゴム物品の離型性が優れる点から、0.20質量部以上がさらに好ましく、0.30質量部以上が特に好ましい。

特定リン化合物の含有量は、架橋ゴム物品の高温下での圧縮永久歪がより小さくできる点から、共重合体（A）の100質量部に対して、5質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましく、1.0質量部以下が特に好ましい。

#### 【0068】

<他の成分>

本組成物は、本発明の効果が損なわれない範囲で、上記以外の他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、受酸剤（例えば、脂肪酸エステル、脂肪酸金属塩、2価金属の酸化物（酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛等））、充填剤および補強材（例えば、カーボンブラック、硫酸バリウム、メタケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、二酸化ケイ素、共重合体（A）および共重合体（B）以外の含フッ素共重合体（例えば、テトラフルオロエチレン - フルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体等）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミドならびに熱可塑性ポリイミド、クレー、タルク）、スコーチ遅延剤（例えば、ビスフェノールA等のフェノール性水酸基含有化合物類、ハイドロキノン等のキノン類、2,4 - ジ（3 - イソプロピルフェニル） - 4 - メチル - 1 - ペンテン等の - メチルスチレンダイマー類）、クラウンエーテル（例えば、18 - クラウン - 6）、離型剤（例えば、ステアリン酸ナトリウム）が挙げられる。

#### 【0069】

本組成物が他の成分を含有する場合、他の成分の含有量の合計は、共重合体（A）の100質量部に対して、0.1質量部超30質量部以下が好ましく、1 ~ 15質量部がより好ましく、3 ~ 5質量部が特に好ましい。

#### 【0070】

本組成物の調製方法としては、上記各成分を混合する方法が挙げられる。各成分の混合は、ロール、ニーダー、バンパリーミキサーまたは押し出し機等のゴム用混合装置を用いて実施できる。

また、上記各成分を混合した混合物を得た後、混合物を成形してもよい。混合物の成形方法の具体例としては、圧縮成形、射出成形、押し出し成形、カレンダー成形、または、溶剤に溶かして基板等にディッピングもしくはコーティングして成形する方法が挙げられる。

#### 【0071】

〔架橋ゴム物品〕

本発明の架橋ゴム物品は、上述の本組成物中の共重合体（A）を架橋したゴム物品である。

本組成物中の共重合体（A）の架橋方法としては、本組成物を加熱することによって架

10

20

30

40

50

橋する方法が好ましい。

加熱による架橋方法の具体例としては、加熱プレス架橋、スチーム架橋、熱風架橋が挙げられる。これらの方法から、本組成物の形状や用途を考慮して適宜選択すればよい。

加熱条件は、100～400 で1秒～24時間が好ましい。

【0072】

本組成物を加熱して（1次架橋して）なる架橋ゴムを、さらに加熱して2次架橋してもよい。2次架橋を行うことにより、架橋ゴムの機械特性、圧縮永久歪、その他の特性を安定化または向上できる。

2次架橋を行う際の加熱条件は、80～350 で30分間～48時間が好ましい。

【0073】

共重合体（A）を加熱によって架橋する以外の架橋方法としては、本組成物に放射線を照射して共重合体（A）を架橋する方法が挙げられる。照射する放射線の具体例としては、電子線、紫外線が挙げられる。

【0074】

<物性>

架橋ゴム物品の300～70時間における圧縮永久歪率は、70%以下が好ましく、共重合体（A）が良好に架橋しており、架橋ゴム物品の加圧後の形状回復がより優れる点から、50%以下がより好ましく、40%以下がさらに好ましく、30%以下がさらに好ましい。

架橋ゴム物品の300～70時間における圧縮永久歪率は、後述する実施例欄に記載の方法によって測定される。

【0075】

架橋ゴム物品の引張強度（引張破断強度）は、ゴム特性に優れる点から、10～50MPaが好ましく、15～40MPaが特に好ましい。

架橋ゴム物品の引張伸度（切断時伸び率）は、ゴム特性に優れる点から、100～500%が好ましく、150～400%が特に好ましい。

架橋ゴム物品の引張強度および引張伸度は、JIS K 6251：2010（対応国際規格ISO 37：2005）に準拠する方法にて測定される値である。

【0076】

架橋ゴム物品の硬度（Shore-A）は、ゴム特性に優れる点から、55～90が好ましく、60～85がより好ましく、70～80が特に好ましい。

架橋ゴム物品の硬度（Shore-A）は、架橋ゴム物品の板状の成形物（厚み1mm）を用いて、JIS K 6253-1：2012に準拠して、タイプAデュロメータを用いて測定される値である。

【0077】

<用途>

架橋ゴム物品は、O-リング、シート、ガスケット、オイルシール、ダイヤフラム、V-リング等の材料に好適である。また、耐熱性耐薬品性シール材、耐熱性耐油性シール材、電線被覆材、半導体製造装置用シール材、液晶ディスプレイパネル製造装置用シール材、発光ダイオード製造装置用シール材、耐蝕性ゴム塗料、耐ウレア系グリース用シール材等、ゴム塗料、接着ゴム、ホース、チューブ、カレンダーシート（ロール）、スポンジ、ゴムロール、石油掘削用部材、放熱シート、溶液架橋体、ゴムスポンジ、ベアリングシール（耐ウレアグリース等）、ライニング（耐薬品）、自動車用絶縁シート、電子機器向け絶縁シート、時計向けゴムバンド、内視鏡用パッキン（耐アミン）、蛇腹ホース（カレンダーシートからの加工）、給湯器パッキン/弁、防舷材（海洋土木、船舶）、繊維・不織布（防護服等）、基盤シール材、ゴム手袋、一軸偏心ねじポンプのステータ、尿素SCRシステム用部品、防振剤、制振剤、シーリング剤、他材料への添加剤、玩具の用途にも適用できる。

【実施例】

【0078】

10

20

30

40

50

以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例 1 ~ 例 5、例 8 ~ 例 10 は実施例であり、例 6 ~ 例 7 は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。なお、後述する表中における各成分の配合量は、質量基準を示す。

#### 【0079】

〔含フッ素共重合体の組成の測定〕

後述の共重合体 (A - 1) および共重合体 (H - 1) 中の各単位の含有量 (モル%) について、 $^{19}\text{F}$  - 核磁気共鳴 (NMR) 分析によって算出した。ただし、プロピレン単位の含有量については、 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$  - 核磁気共鳴 (NMR) 分析から算出した。

後述の共重合体 (B - 1) および共重合体 (H - 2) 中の各単位の含有量 (モル%) について、溶融 NMR 分析およびフッ素含有量分析によって算出した。ただし、NAH 単位の含有量は、以下の赤外吸収スペクトル分析によって算出した。

10

〔赤外吸収スペクトル分析〕

後述の共重合体 (B - 1) をプレス成形して  $200\ \mu\text{m}$  のフィルムを得た。赤外吸収スペクトルにおいて、共重合体 (B - 1) 中の NAH に基づく単位における吸収ピークは、いずれも  $1778\ \text{cm}^{-1}$  に現れる。該吸収ピークの吸光度を測定し、NAH のモル吸光係数  $20810\ \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  を用いて、共重合体 (B - 1) における NAH に基づく単位の割合を求めた。

#### 【0080】

〔硬度〕

架橋ゴム物品の試験片を用いて、JIS K 6253 - 3 : 2012 に準拠して、タイプ A デュロメータを用いて硬度 (Shore - A) を測定した。

20

なお、測定装置には、ゴム用自動硬度計 (デジテスト ショアー A、H・パーレイス試験機社製) を用いた。

また、試験は 3 枚の試験片を用いて実施して、3 枚の試験片の測定値を算術平均した値を記録した。

#### 【0081】

〔引張強度、引張伸度〕

板状の架橋ゴム物品 (厚み  $1\ \text{mm}$ ) を 4 号ダンベルで打ち抜いた試験片を用いて、JIS K 6251 : 2010 (対応国際規格 ISO 37 : 2005) に準拠して、引張強度および引張伸度を測定した。

30

なお、測定装置には、データ処理付引張試験機 (クイックリーダー TS - 2530、上島製作所社製) を用いた。

また、各試験はそれぞれ 3 枚の試験片を用いて実施して、3 枚の試験片の測定値を算術平均した値を記録した。

#### 【0082】

〔高温下での圧縮永久歪〕

JIS K 6262 : 2013 に準じ、架橋ゴム物品の試験片を  $300^\circ\text{C}$  で 70 時間保持した際の圧縮永久歪率 (%) を測定した。なお、試験片としては、JIS B 2401 - 1 : 2012 に準拠した P26 の Oリング試験片を使用した。試験は 2 枚の試験片を用いて実施して、2 枚の試験片の測定値を算術平均した値を用いた。

40

圧縮永久歪率は次の計算式で算出した。なお、圧縮永久歪率が 0% に近いほど優れている。

圧縮永久歪率 (%) = (試験片の元の厚さ - 試験片を圧縮装置から取り外し 30 分後の厚さ) ÷ (試験片の元の厚さ - スペースの厚さ) × 100

#### 【0083】

〔圧縮後の割れ〕

上述の「高温下での圧縮永久歪」の試験後の 2 枚の試験片について、割れの発生状態を目視にて確認した。

各例における 2 枚の試験片について、2 枚とも割れが確認できなかった場合を「無」、1 枚だけに割れが確認された場合を「1 / 2 破壊」、2 枚とも割れが確認された場合を「

50

2 / 2 破壊」として、後述の表 1 に示した。

【 0 0 8 4 】

〔ロール粘着性〕

表 1 に示す成分および配合量に調合し、2 本ロールにより、室温下にて 1 0 分間混練し、混合された含フッ素共重合体組成物を、最後にロールから取り出す際のロールへの粘着性を評価した。

< 評価基準 >

：含フッ素共重合体組成物のロールへの粘着が見られなかった。

：含フッ素共重合体組成物のロールへの粘着とロール面の汚れが見られた。

x：含フッ素共重合体組成物のロールへの粘着とロール面の汚れが顕著に見られた。

10

【 0 0 8 5 】

〔離型性試験〕

シート状の金型に、含フッ素共重合体組成物を導入して、含フッ素共重合体組成物を 1 8 0 で 2 0 分間架橋して、金型に付着した状態の架橋ゴム物品（縦 1 0 0 mm x 横 6 0 mm x 厚み 1 mm）を得た。架橋反応終了後、直ちに、エアガン（製品名サイクロンダスター、中央空機株式会社製）を用いて、架橋ゴム物品と金型との界面に空気を噴射して、以下の評価基準にて、離型性の評価を行った。

なお、架橋反応終了後、直ちに空気を噴射しているため、空気噴射時の架橋物品の温度は 1 8 0 に近い温度であると考えられる。

< エアガンによる空気の噴射条件 >

20

圧力：0 . 5 M P a

空気の噴射時間：3 秒

< 評価基準 >

：架橋ゴム物品が金型から脱離した。

：架橋ゴム物品の一部が金型から離脱しなかった。

x：架橋ゴム物品の大半が金型から脱離しなかった。

【 0 0 8 6 】

〔共重合体（A - 1）の製造〕

アンカー翼を備えた内容積 2 0 L のステンレス製耐圧反応器を脱気した後、超純水の 7 . 2 L、乳化剤である  $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$  の 3 0 質量% 溶液の 8 8 0 g、8 C N V E の 7 . 3 g、リン酸水素二ナトリウム・1 2 水和物の 5 質量% 水溶液の 1 5 . 9 g を仕込み、気相を窒素置換した。アンカー翼を用いて 3 7 5 r p m の速度で攪拌しながら、T F E の 1 3 7 g、P M V E の 6 3 5 g を容器内に圧入した後、内温を 8 0 まで昇温した。反応器内圧は 0 . 9 0 M P a [ g a u g e ] であった。過硫酸アンモニウム（A P S）の 3 質量% 水溶液の 2 8 m L を添加し、重合を開始した。重合開始前に圧入する単量体（以下、「初期添加単量体」ともいう。）の添加比をモル比で表すと、T F E : P M V E : 8 C N V E = 2 6 . 3 : 7 3 . 3 : 0 . 4 であった。

30

【 0 0 8 7 】

重合開始後、重合の進行に伴い、以下の通り単量体を圧入した。以下、重合開始後に単量体を圧入することを「後添加」、重合開始後に圧入する単量体を「後添加単量体」ともいう。

40

反応器内圧が 0 . 8 9 M P a [ g a u g e ] に低下した時点で T F E を圧入し、反応器内圧を 0 . 9 0 M P a [ g a u g e ] に昇圧させた。これを繰り返し、T F E の 1 1 9 . 3 g を圧入するたびに、8 C N V E の 3 . 7 g、P M V E の 7 4 g、および、8 C N V E の 3 . 7 g をこの順に圧入した。

重合速度が低下してきたところで、A P S の 3 質量% 水溶液を適宜加えた。重合開始後に加えた A P S の 3 質量% 水溶液の合計は、3 5 m L であった。

T F E の総添加質量が 1 0 7 3 . 7 g となるサイクルが終了したところで、T F E の 1 1 9 . 3 g を圧入した。後添加された T F E の総添加質量が 1 1 9 3 g となった時点で、後添加単量体の添加を停止し、反応器内温を 1 0 に冷却させ、重合反応を停止させ、含

50

フッ素共重合体を含むラテックスを得た。重合時間は375分間であった。また、各後添加単量体の総添加質量は、TFEが1193g、PMVEが666g、8CNVEが66.6gであり、これをモル比に換算すると、TFE：PMVE：8CNVE = 74.0：25.0：1.0であった。

ラテックスを硫酸アルミニウムカリウムの5質量%水溶液に添加して、含フッ素共重合体を凝集、分離した。含フッ素共重合体を濾過し、超純水によって洗浄し、50℃で真空乾燥させ、白色の含フッ素共重合体（以下、「共重合体（A-1）」という。）を得た。得られた共重合体（A-1）における各単位の含有量（モル比）はTFE単位：PMVE単位：8CNVE単位 = 69.1：30.3：0.6であった。

【0088】

〔共重合体（H-1）〕

特開平06-306236の実施例欄における「フッ素ゴム-1」を、共重合体（H-1）として用いた。共重合体（H-1）における各単位のモル比は、VdF単位：TFE単位：プロピレン単位 = 35：40：25であった。

【0089】

〔共重合体（B-1）〕

国際公開第2016/017801号の実施例欄における「含フッ素共重合体（X1-1）」を共重合体（B-1）として用いた。共重合体（B-1）における各単位のモル比は、NAH単位：TFE単位：PPVE単位 = 0.1：97.9：2.0であった。

共重合体（B-1）は、平均粒子径（D50）2～3μmの樹脂粒子である。

【0090】

〔共重合体（H-2）〕

ケマーズ社製のMP-102（商品名）を、共重合体（H-2）として用いた。共重合体（H-2）における各単位のモル比は、TFE単位：PPVE単位 = 98.7：1.3であった。

共重合体（H-2）は、平均粒子径（D50）10～20μmの樹脂粒子である。

【0091】

〔例1～例10〕

表1に示す成分および配合量に調合し、2本ロールにより、室温下にて10分間混練し、混合された含フッ素共重合体組成物を得た。

得られた含フッ素共重合体組成物を、次に示す条件で熱プレスして、厚み1mmの架橋ゴムシートを得た（1次架橋）。例1～6、8～10の1次架橋はいずれも、180℃20分の熱プレスによって行った。例7の1次架橋は、170℃10分の熱プレスにより行った。

そして、窒素雰囲気下において、架橋ゴムシートを次に示す条件でオープンを用いて加熱した（2次架橋）。例1～6、8～10の2次架橋はいずれも、90℃で3時間加熱した後、5時間かけて305℃に昇温し、さらに305℃で13時間加熱することにより行った。例7の2次架橋は、230℃で24時間加熱することにより行った。

その後、架橋ゴムシートを室温まで冷却して、例1～例10の架橋ゴムシートを得た。

得られた架橋ゴムシートを用いて、上述の物性を測定した。測定結果を表1に示す。

【0092】

含フッ素共重合体を除く表1に記載の各成分の概要を以下に示す。

BOAP：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、ポリアミン化合物（架橋剤）

パーヘキサ25B：商品名、日本油脂社製、2，5-ジメチル-2，5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、有機過酸化物（架橋剤）

パーカドックス14：商品名、化薬アクゾ社製、2，2，4，4-テトラメチル-1，3-ビス（tert-ブチルパーオキシ）-p-ジイソプロピルベンゼン、有機過酸化物（架橋剤）

TOCP：北興化学工業社製、トリ-n-オクチルホスフィン（20℃で液体）、特定リン化合物

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

【 表 1 】

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
共重合体	(A-1)	100	100	100	100	100	100	0	100	100	100
	(H-1)	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
	(B-1)	10	10	10	10	30	0	0	20	20	20
	(H-2)	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0
架橋剤	BOAP	1.5	1	0.5	0.5	1	1.5	0	1	1	1
	パーヘキサ25B	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	パーカドックス14	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
特定リン化合物	TOCP	0.3	0.3	0.3	0.1	0.3	0.3	0.5	0.3	0	0
	TOGPO	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0
硬度	shoreA	72.5	73.8	72.2	72.8	79.9	72.5	59.7	77.5	77.8	77.7
引張強度	MPa	24.5	24.3	26.4	19.4	25	24.5	12.5	19.1	21.8	21.2
引張伸度	%	210	227	250	248	236	210	460	189	196	184
高温下での 圧縮永久歪	%	20	25	28	27	36	20	>100	33	34	37
圧縮後の割れ	—	無	無	無	無	無	2/2 破壊	2/2 破壊	無	無	無
ロール粘着性	—	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○
離型性	—	○	○	○	△	○	△	△	○	○	△

【 0 0 9 4 】

表 1 中、高温下での圧縮永久歪の欄における「>100」とは、100%よりも大きい値を意味する。

表 1 に示す通り、共重合体(A)(共重合体(A-1))と、共重合体(B)(共重合体(B-1))と、架橋剤とを含む本組成物を用いれば(例1~例5、例8~例10)、高温下での圧縮永久歪が小さく、かつ、圧縮後に割れない架橋ゴム物品を形成できることが確認された。

なお、2020年04月13日に出願された日本特許出願2020-071455号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 216/12 (2006.01) C 0 8 F 216/12  
C 0 8 F 222/02 (2006.01) C 0 8 F 222/02

## (56)参考文献

特表平 0 7 - 5 0 6 6 0 2 ( J P , A )  
国際公開第 0 2 / 0 0 0 7 8 1 ( W O , A 1 )  
国際公開第 0 0 / 0 2 9 4 7 9 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 1 0 - 0 3 7 5 5 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 9 - 2 1 4 6 4 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 6 - 1 2 4 9 0 9 ( J P , A )  
特開 2 0 1 5 - 0 9 6 5 7 2 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 1 6 9 5 6 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 9 / 1 1 9 4 8 7 ( W O , A 1 )  
リン酸水素二ナトリウム・12水和物のSDS，昭和化学株式会社，2021年07月07日，  
第1-5頁

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 2 7 / 1 8  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
C 0 8 F 2 1 4 / 2 6  
C 0 8 F 2 1 6 / 1 2  
C 0 8 F 2 2 0 / 0 0 - 2 2 2 / 4 0  
C A P l u s / R e g i s t r y ( S T N )