

明 細 書

発明の名称：

エラストマー組成物、シール材およびシール材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、エラストマー組成物、シール材またはシール材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、シール材は、各種用途に幅広く使用されており、これらの用途の中でも、シール材に最も負荷のかかるシール材の用途の一例として、半導体製造装置等に使用されるシール材が挙げられる。

[0003] このようなシール材としては、耐プラズマ性や耐ラジカル性に優れるシール材を得ることができることから、フルオロエラストマー（FKM）や、パーフルオロエラストマー（FFKM）などの架橋性フルオロエラストマーが使用されている。

例えば、特許文献1には、所定量のFFKMとFKMとを含むことを特徴とするシール材が開示されている。

[0004] 前記のような架橋性フルオロエラストマー製のシール材は、通常、該架橋性フルオロエラストマーに、架橋剤や架橋助剤などの添加剤を配合して得られたエラストマー組成物を用い、このエラストマー組成物を成形、架橋することでシール材として使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4628814号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前述したように、架橋性フルオロエラストマーに添加剤を配合してエラストマー組成物とする際には、該エラストマー組成物から所望の物性を示すシ

ール材を製造するために、該エラストマー組成物中の各成分は均一に混合している必要がある。

しかしながら、従来の架橋性フルオロエラストマーを用いた場合、特に液状やオイル状の成分を用いる場合には、このような均一なエラストマー組成物を作製するのに長い時間を要しており、この点で改良の余地があった。

[0007] また、作製されたエラストマー組成物から、生産性よくシール材を形成する際には、分出し工程により、エラストマー組成物をシート化することが通常行われている。この分出し工程は、通常、ロール間にエラストマー組成物を通して行われるが、従来のエラストマー組成物を用いた場合には、ロール間にエラストマー組成物が噛み込まなかったり、ロールにうまく巻き付かなかったりして、シート化することが容易ではなかった（分出し性が悪かった）。従って、従来のエラストマー組成物は、成形性の点で改良の余地があった。

[0008] さらに、従来のエラストマー組成物から形成されたシール材、特に、プラズマ雰囲気下等の、パーティクルの発生が問題となるような用途に用いられるシール材としては、充填材が添加されないまたは添加量が少ないシール材が用いられているが、このようなシール材には、100%伸びにおける引張応力（100%Mo）の点で改良の余地があった。

[0009] 本発明の一実施形態は、短時間で均一なエラストマー組成物とすることができ、成形性に優れるエラストマー組成物であって、100%伸びにおける引張応力（100%Mo）の高いシール材を形成することができるエラストマー組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者が、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記構成例によれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

本発明の構成例は以下の通りである。

[0011] [1] フッ素含有量が69質量%以上であるパーフルオロエラストマー以外の架橋性フルオロエラストマー（A1）と、

フッ素含有量が55～68質量%の範囲にあるパーフルオロエラストマー以外の架橋性フルオロエラストマー（A2）と

を含み、

前記フルオロエラストマー（A1）および（A2）の合計100質量%に対する前記フルオロエラストマー（A1）の含有量が60～95質量%である、

エラストマー組成物。

[0012] [2] 前記フルオロエラストマー（A1）および（A2）がパーオキサイド架橋可能なフルオロエラストマーである、[1]に記載のエラストマー組成物。

[0013] [3] エチレン性不飽和結合を有するパーフルオロ骨格の化合物、および、エチレン性不飽和結合を有するシロキサン骨格の化合物から選ばれる少なくとも1種のエチレン性不飽和結合含有化合物（B）を含む、[1]または[2]に記載のエラストマー組成物。

[0014] [4] 架橋剤を含む、[1]～[3]のいずれかに記載のエラストマー組成物。

[0015] [5] 充填材の含有量が、前記フルオロエラストマー（A1）および（A2）の合計100質量部に対し、5質量部以下である、[1]～[4]のいずれかに記載のエラストマー組成物。

[0016] [6] [1]～[5]のいずれかに記載のエラストマー組成物から得られたシール材。

[7] [1]～[5]のいずれかに記載のエラストマー組成物を架橋する工程を含む、シール材の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明の一実施形態によれば、短時間で均一なエラストマー組成物とすることができ、成形性、特に分出し性に優れるエラストマー組成物を提供することができる。

また、本発明の一実施形態によれば、該エラストマー組成物を用いること

で、100%伸びにおける引張応力（100%Mo）の高いシール材を形成することができ、特に、硬度、引張強さ、切断時伸び、および、100%Moにバランスよく優れるシール材を得ることができる。

さらに、本発明の一実施形態によれば、耐プラズマ性（耐ラジカル性）、耐クラック性、圧縮永久歪等に優れるシール材を得ることができる。このため、該シール材は、半導体製造装置用シール材、プラズマ処理装置用シール材として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0018] ≪エラストマー組成物≫

本発明の一実施形態に係るエラストマー組成物（以下「本組成物」ともいう。）は、フッ素含有量が69質量%以上であるパーフルオロエラストマー以外の架橋性フルオロエラストマー（A1）と、フッ素含有量が55～68質量%の範囲にあるパーフルオロエラストマー以外の架橋性フルオロエラストマー（A2）とを含み、該フルオロエラストマー（A1）および（A2）の合計100質量%に対するフルオロエラストマー（A1）の含有量が60～95質量%である。

なお、本発明において、「エラストマー」と「ゴム」は同義であり、これらに特に区別はない。

[0019] <架橋性フルオロエラストマー（A1）および架橋性フルオロエラストマー（A2）>

架橋性フルオロエラストマー（A1）は、フッ素含有量が69質量%以上であるパーフルオロエラストマー以外の架橋性のフルオロエラストマーであれば特に制限されず、架橋性フルオロエラストマー（A2）は、フッ素含有量が55～68質量%の範囲にあるパーフルオロエラストマー以外の架橋性のフルオロエラストマーであれば特に制限されない。

架橋性フルオロエラストマー（A1）と架橋性フルオロエラストマー（A2）とはフッ素含有量が前記範囲にあれば、これらのエラストマーを構成する構成単位の種類は、同様でも、異なってもよい。

本組成物に含まれるフルオロエラストマー（A 1）は、1種でもよく、2種以上でもよい。また、本組成物に含まれるフルオロエラストマー（A 2）も、1種でもよく、2種以上でもよい。

以下、架橋性フルオロエラストマー（A 1）と架橋性フルオロエラストマー（A 2）とを総称して、架橋性フルオロエラストマー（A）ともいう。

[0020] 架橋性フルオロエラストマー（A）は、未加硫フッ素ゴムなどともいい、架橋タイプとしては、パーオキサイド架橋、ポリオール架橋、アミン架橋、放射線架橋タイプなどが挙げられる。これらの中でも、プラズマ雰囲気下等において、パーティクルの発生源となる受酸剤を用いる必要がなく、得られたシール材を使用中に、パーティクルを発生させる恐れがない等の点で、パーオキサイド架橋可能なフルオロエラストマーであることが好ましい。

[0021] 架橋性フルオロエラストマー（A）の具体例としては、フルオロエラストマー（FKM）、テトラフルオロエチレン-プロピレン系エラストマー（FEPM）、フッ素系熱可塑性エラストマー（例：少なくとも1種のエラストマー性ポリマー鎖セグメントおよび少なくとも1種の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントを含み、これらのうちの少なくとも一方は含フッ素ポリマー鎖セグメントであるエラストマー）が挙げられる。

[0022] 架橋性フルオロエラストマー（A 1）としては、各種半導体ドライプロセスで使用されるプラズマ（プラズマエッチング処理）に対する耐性を示すシール材を得ることができるようなエラストマーが好ましく、耐プラズマ性が比較的良好であり、シール性に優れるFKMがより好ましい。また、FKMは、安価で汎用性のある等の点でも好ましい。

架橋性フルオロエラストマー（A 2）としては、FKM、FEPMが好ましく、これらの中でも、前記架橋性フルオロエラストマー（A 1）と同様の理由からFKMがより好ましい。

[0023] 架橋性フルオロエラストマー（A）としては、従来公知の方法で合成したものをを用いてもよく、市販品を用いてもよい。該市販品としては、ダイキン工業（株）製の「ダイエル」、ケマーズ社製の「バイトン」、3M社製の「

ダイニオン」、ソルベイ社製の「テクノフロン」等が挙げられる。

- [0024] 架橋性フルオロエラストマー（A1）のフッ素含有量は、69質量%以上であり、好ましくは70質量%以上であり、好ましくは73質量%以下、より好ましくは71質量%以下である。

架橋性フルオロエラストマー（A2）のフッ素含有量は、55～68質量%であり、好ましくは60～68質量%、より好ましくは63～68質量%、さらに好ましくは65～68質量%である。

フッ素含有量が前記範囲にある架橋性フルオロエラストマーを少なくとも2種類用いることで、短時間で均一なエラストマー組成物とすることができ、成形性に優れるエラストマー組成物を容易に得ることができ、100%Moの高い、特に、硬度、引張強さ、切断時伸びおよび100%Moにバランスよく優れるシール材を容易に得ることができる。

前記フッ素含有量は、 ^{19}F -NMRや ^1H -NMR等を用いたフッ素の元素分析または質量分析法（MSスペクトル法）等により、測定・算出することができる。

なお、本発明におけるフッ素含有量は、小数点以下を四捨五入した値である。

- [0025] 架橋性フルオロエラストマー（A）のムーニー粘度は、好ましくは10以上、より好ましくは15以上、さらに好ましくは18以上であり、好ましくは140以下、より好ましくは120以下、さらに好ましくは80以下、特に好ましくは60以下である。

架橋性フルオロエラストマー（A）のムーニー粘度が前記範囲にあると、成形性、特に分出し性に優れるエラストマー組成物を容易に得ることができる。

なお、本明細書におけるムーニー粘度は、ASTM D 1646に準拠して測定した121℃におけるムーニー粘度（ML1+10）のことをいう。

- [0026] 架橋性フルオロエラストマー（A1）の一態様としては、ムーニー粘度が

、好ましくは40～140、より好ましくは40～120、さらに好ましくは40～60の範囲にある、架橋性フルオロエラストマー（A1-1）と、ムーニー粘度が、好ましくは10以上40未満、より好ましくは10～30の範囲にある、架橋性フルオロエラストマー（A1-2）とを用いることが好ましい。

架橋性フルオロエラストマー（A1-1）および（A1-2）を用いることで、硬度、引張強さ、切断時伸びおよび100%Mo等の得られるシール材の常態物性と、成形性、特に分出し性等のエラストマー組成物の物性とに、よりバランスよく優れるため好ましい。

[0027] 架橋性フルオロエラストマー（A1）として、架橋性フルオロエラストマー（A1-1）および（A1-2）を用いる場合、これらの合計100質量%に対する、架橋性フルオロエラストマー（A1-1）の含有量は、好ましくは20～80質量%である。

架橋性フルオロエラストマー（A1-1）の含有量が前記範囲にあると、硬度、引張強さ、切断時伸びおよび100%Mo等の得られるシール材の常態物性と、成形性、特に分出し性等のエラストマー組成物の物性とに、よりバランスよく優れるため好ましい。

[0028] 本組成物の固形分中の架橋性フルオロエラストマー（A1）の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。

架橋性フルオロエラストマー（A1）含有量が前記範囲にあると、耐プラズマ性、耐薬品性等の化学的耐性に優れるシール材を容易に得ることができる。

なお、本明細書において、固形分とは、溶剤以外の成分のことをいう。

[0029] 本組成物の固形分中の架橋性フルオロエラストマー（A2）の含有量は、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。

架橋性フルオロエラストマー（A2）含有量が前記範囲にあると、成形性

および化学的耐性にバランスよく優れるシール材を容易に得ることができる。

- [0030] 本組成物中の架橋性フルオロエラストマー（A 1）および（A 2）の合計含有量に対する、架橋性フルオロエラストマー（A 1）の含有量は、60質量%以上であり、好ましくは65質量%以上であり、95質量%以下であり、好ましくは90質量%以下である。

架橋性フルオロエラストマー（A 1）および（A 2）の含有量の質量比が前記範囲にあると、短時間で均一なエラストマー組成物とすることができ、成形性に優れるエラストマー組成物を容易に得ることができ、100%Moの高い、特に、硬度、引張強さ、切断時伸びおよび100%Moにバランスよく優れるシール材を容易に得ることができる。

- [0031] [FKM]

FKMとしては特に制限されないが、ポリマー主鎖中に水素原子（炭素－水素結合）を含むポリマーが挙げられ、具体的には、フッ化ビニリデン由来の構成単位を含むことが好ましい。

- [0032] FKMとしては特に制限されないが、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系重合体；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系重合体；フッ化ビニリデン－プロピレン－テトラフルオロエチレン系重合体；エチレン－テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル系重合体；フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル系重合体が挙げられる。

前記パーフルオロアルキルビニルエーテルの好適例としては、パーフルオロメチルビニルエーテルが挙げられる。

- [0033] これらの中でも、耐プラズマ性、耐熱性、耐薬品性等に優れる等の点から、三元系ポリマーであることが好ましく、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系重合体がより好ましい。

- [0034] パーオキサイド架橋可能なフルオロエラストマーは、ヨウ素基、臭素基、

シアノ基、ペルオキシ基、不飽和基等の官能性基を有することが好ましく、官能性基導入の容易性からヨウ素基、臭素基がより好ましい。

ヨウ素基および／または臭素基を有するフルオロエラストマーは、例えば、該エラストマーを合成する際に、飽和または不飽和の含ヨウ素および／または含臭素化合物を１種以上用いることで得ることができる。

[0035] 前記含ヨウ素および／または含臭素化合物としては、例えば、下記式（１）または（２）で表される化合物が挙げられる。

下記式（１）で表される化合物を用いることで、ヨウ素基および／または臭素基を側鎖に有するフルオロエラストマーを合成することができ、下記式（２）で表される化合物を用いることで、ヨウ素基および／または臭素基を末端に有するフルオロエラストマーを合成することができる。

[0036] $CY^1_2 = CY^2R_fX$ (1)

[Y¹およびY²はそれぞれ独立に、フッ素原子、水素原子またはメチル基であり、R_fは、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状の含フッ素アルキレン基、または、該含フッ素アルキレン基の一部にエーテル結合を含む基であり、Xはヨウ素原子または臭素原子である。]

[0037] 前記式（１）で表される化合物の具体例としては、国際公開第２００９／１１９４０９号に記載の化合物が挙げられる。

[0038] I_nB_rR (2)

[Rは炭素数１～１２のフルオロ炭化水素基であり、nおよびmはそれぞれ独立に、０～２の整数であり、n+mは１または２である。]

[0039] 前記式（２）で表される化合物の具体例としては、特開２００２－９７３２９号公報や特開２００８－５６７３９号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0040] <エチレン性不飽和結合含有化合物（Ｂ）>

本組成物は、耐プラズマ性に優れ、非粘着であるシール材を容易に得ることができる等の点から、エチレン性不飽和結合含有化合物（Ｂ）を用いるこ

とが好ましい。

化合物（B）は、エチレン性不飽和結合を有するパーフルオロ骨格の化合物（B 1）、および、エチレン性不飽和結合を有するシロキサン骨格の化合物（B 2）から選ばれる少なくとも1種の化合物である。これらの中でも、より耐プラズマ性に優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、前記化合物（B）は、化合物（B 1）を含むことが好ましい。

[0041] 前記エチレン性不飽和結合としては、例えば、ビニル基、メチルビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等の炭素数2～8のアルケニル基、ビニルフェニル基、（メタ）アクリロイル基、アリルオキシ基、スチリル基、プロパルギル基が挙げられる。これらの中でも、アルケニル基が好ましく、炭素数2～4のアルケニル基がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

化合物（B）は、2種以上のエチレン性不飽和結合を有していてもよい。

[0042] 化合物（B）は、従来公知の方法で合成したものを用いてもよく、市販品を用いてもよい。該市販品としては、例えば、「S I F E L」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

なお、化合物（B）を含む市販品としては、1成分型の市販品と2成分型の市販品等があるが、これらのいずれを使用してもよい。また、化合物（B）を含む市販品としては、液状、ペースト状、オイル状、ミラブル状等があるが、これらのいずれを使用してもよい。

[0043] 化合物（B）として市販品を用いる場合、該市販品には、分子中に2個以上のヒドロシリル基を有する反応性有機珪素化合物（例：特開2003-183402号公報、特開平11-116684号公報等に記載の有機ケイ素化合物）、触媒（例：特開2003-183402号公報、特開平11-116684号公報等に記載の触媒）、充填材（例：シリカ）等の添加剤が含まれている場合があり、前記化合物（B）としては、これらの添加剤を含むものを用いてもよい。

[0044] 本組成物が化合物（B）を含有する場合、本組成物中の化合物（B）の含

有量は、より短時間で均一なエラストマー組成物とすることができ、耐プラズマ性により優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、架橋性フルオロエラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、好ましくは50質量部以下、より好ましくは25質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下である。

[0045] 本組成物が、化合物（B）と下記架橋剤とを含む場合、耐プラズマ性により優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、本組成物中の架橋剤の含有量に対する化合物（B）の含有量の質量比（化合物（B）の含有量／架橋剤の含有量）は、好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上であり、好ましくは20以下、より好ましくは10以下である。

[0046] [化合物（B1）]

前記化合物（B1）は、架橋性フルオロエラストマー（A）以外の化合物である。

前記化合物（B1）としては、例えば、エチレン性不飽和結合を有するパーフルオロポリエーテル構造の化合物、エチレン性不飽和結合を有するパーフルオロアルキレン構造の化合物が挙げられ、これらの中でも、エチレン性不飽和結合を有するパーフルオロポリエーテル構造の化合物（以下「化合物（B1-1）」ともいう。）が好ましい。

本組成物が化合物（B1）を含む場合、本組成物に含まれる化合物（B1）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0047] ・化合物（B1-1）

前記化合物（B1-1）としては、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するパーフルオロポリエーテルであることが好ましい。

[0048] 化合物（B1-1）の好適例としては、特開2003-183402号公報、特開平11-116684号公報、特開平11-116685号公報、特開2015-67737号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0049] 化合物（B1-1）としては、例えば、下記式（1）で表される化合物が挙げられる。



[0050] Xは独立に $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $*-Si(R^2)_2-Ph-$ (Ph :フェニレン基)、 $*-Y-NR^1SO_2-$ または $*-Y-NR^1-CO-$ (但し、Yは $-CH_2-$ または $*-Si(R^2)_2-Ph-$ である。なお、前記*部分が、 Z^1 または Z^2 に結合する。)である。

R^f は2価パーフルオロポリエーテル基 (2価パーフルオロオキシアルキレン基) である。

pは独立に0または1である。aは0以上の整数であり、好ましくは0～10の整数、より好ましくは0～6の整数である。

Qは下記式(2)、(3)または(4)で表される基である。

[0051] R^2 は、炭素数1～10、特に炭素数1～8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子等で置換した基 (例: クロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフルオロヘキシル基等のフッ素置換アルキル基) が挙げられる。

[0052] R^1 は、水素原子または前記 R^2 として例示した基と同様の炭素数1～10、特に炭素数1～8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、水素原子または R^2 と同様の基を挙げることができ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基 (

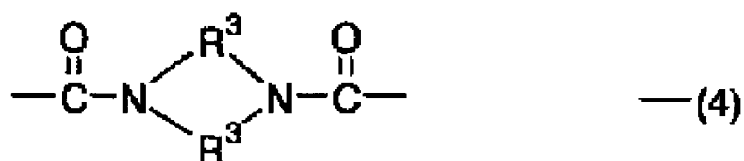
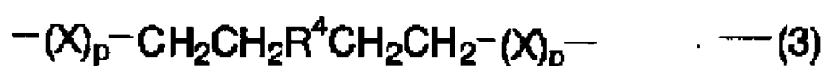
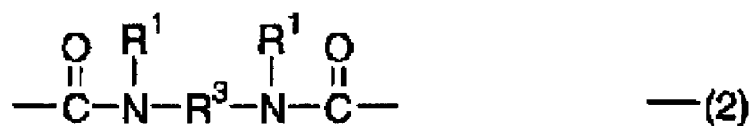
例：クロロメチル基、クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフルオロヘキシル基等のフッ素置換アルキル基）が挙げられる。

[0053] Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立に、エチレン性不飽和結合含有基であり、 $-Si(R')_2$ （エチレン性不飽和結合含有基） (R') でもよい。

該エチレン性不飽和結合含有基としては、1価のアルケニル基が好ましく、炭素数2～4の1価のアルケニル基がより好ましく、1価のビニル基が特に好ましい。

R' は独立に、置換または非置換の1価の炭化水素基であり、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン化アルキル基が挙げられ、これらの中でも、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

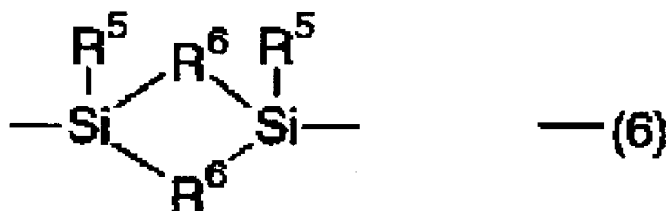
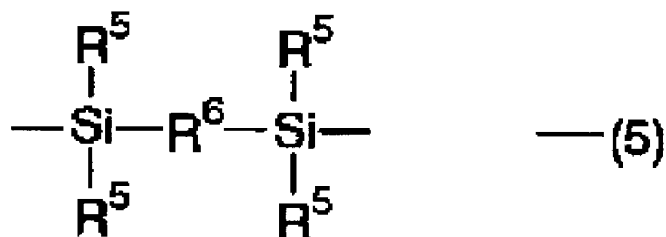
[0054] [化1]



[0055] 式(2)～(4)において、 X 、 p および R^1 は前記式(1)中の X 、 p および R^1 と同義である。 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子および硫黄原子から選ばれる1種以上を介在させても

よい置換または非置換の2価炭化水素基であり、式(2)中の R^3 および式(3)中の R^4 はそれぞれ独立に、下記式(5)または(6)で表される基であってもよい。

[0056] [化2]



[0057] 式(5)、(6)において、 R^5 は置換または非置換の1価炭化水素基であり、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子および硫黄原子から選ばれる1種以上を含む基である。

[0058] R^3 および R^4 としては、置換または非置換の2価炭化水素基であれば特に限定されないが、炭素数1~20、特に2~12の2価炭化水素基が好適であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、これらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、これらの置換または非置換のアルキレン基、アリーレン基の組み合わせが例示される。

[0059] $-(X)_p-(R^f-Q)_q-R^f-(X)_p-$ は、 $-(O-R^7)_n-$ [R^7 はパーフルオロアルカンジイル基を示し、 n は2以上の整数を示す。複数存在す

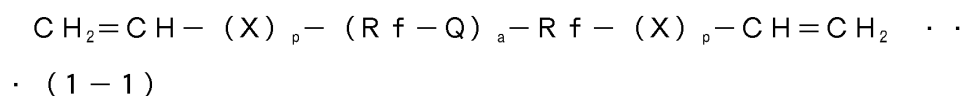
る R^7 は互いに同一でも異なってもよい。] であることが好ましい。

[0060] R^7 で表されるパーフルオロアルカンジイル基としては、例えば、 C_mF_{2m} で表される基 (m は 2 以上の整数) が挙げられ、直鎖状でも分岐状であってもよい。パーフルオロアルカンジイル基の炭素数 (すなわち m) は、例えば 1 ~ 10 であり、好ましくは 2 ~ 6、より好ましくは 2 ~ 4、特に好ましくは 2 ~ 3 である。

[0061] n は 2 以上であればよく、例えば 10 以上、好ましくは 40 以上、より好ましくは 70 以上である。また、 n は、例えば 300 以下、好ましくは 200 以下、より好ましくは 150 以下である。

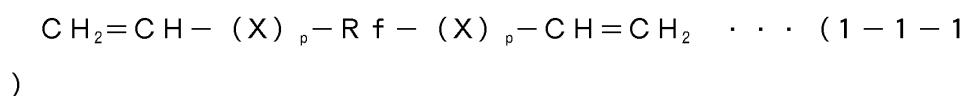
[0062] $-(O-R^7)_n-$ は、下記 R^f と同様の基であってもよい。

[0063] 前記式 (1) で表される化合物は、下記式 (1-1) で表される化合物であることが好ましい。



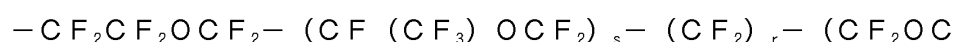
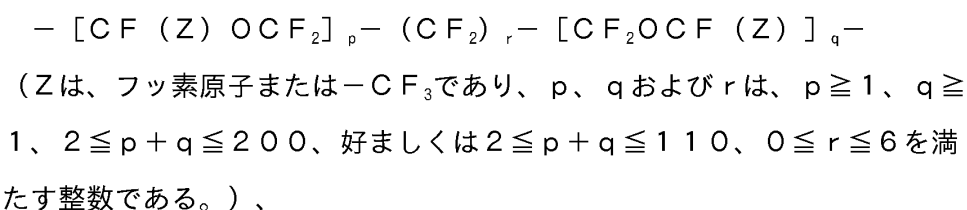
[式 (1-1) 中の各符号の定義は、式 (1) 中の各符号の定義と同様である。]

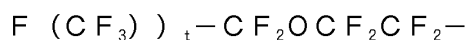
[0064] また、前記式 (1-1) で表される化合物は、 a が 0 である化合物であることが好ましく、この場合、下記式 (1-1-1) で表される。



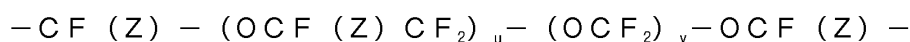
[式 (1-1-1) 中の各符号の定義は、式 (1) 中の各符号の定義と同様である。]

[0065] 前記 R^f の具体例としては、以下の基が挙げられる。





(r 、 s および t は、 $0 \leq r \leq 6$ 、 $s \geq 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $0 \leq s + t \leq 200$ 、好ましくは $2 \leq s + t \leq 110$ を満たす整数である。)、



(Z は、フッ素原子または $-\text{CF}_3$ であり、 u および v は、 $1 \leq u \leq 100$ 、 $1 \leq v \leq 50$ を満たす整数である。)、



(w は、 $1 \leq w \leq 100$ を満たす整数である。)

[0066] [化合物 (B2)]

前記化合物 (B2) としては、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有するポリシロキサンであることが好ましく、1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有し、かつ、ケイ素原子に有機基が結合したオルガノポリシロキサンであることが好ましい。前記エチレン性不飽和結合の結合位置は特に制限されない。

本組成物が化合物 (B2) を含む場合、該本組成物に含まれる化合物 (B2) は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0067] ケイ素原子に結合した有機基としては、例えば、前記エチレン性不飽和結合、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。

直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等の炭素数1～20、好ましくは炭素数1～6の基が挙げられる。

分岐鎖状アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、 t -ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～20、好ましくは炭素数1～6の基が挙げられる。

環状アルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～20の基が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基等の炭素数6～20

の基が挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-メチル-2-フェニルエチル基等の炭素数7～20の基が挙げられる。

ハロゲン化アルキル基としては、例えば、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-(ノナフルオロブチル)エチル基、2-(ヘプタデカフルオロオクチル)エチル基等の炭素数1～20、好ましくは炭素数1～6の基が挙げられる。

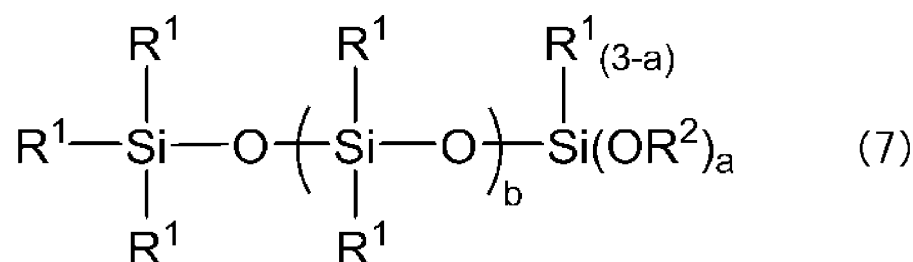
[0068] 前記ケイ素原子に結合した有機基としては、直鎖状アルキル基、アルケニル基、アリール基が好ましく、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、アルケニル基、アリール基がより好ましく、メチル基、ビニル基、フェニル基が特に好ましい。

[0069] 化合物(B2)の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、樹枝状(デンドリマー状)が挙げられ、好ましくは直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。化合物(B2)は、これらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造を有する共重合体、これらの重合体の2種以上の混合物であってもよい。

[0070] 化合物(B2)としては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表される

シロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位とからなるオルガノシロキサン共重合体、下記式（７）で表される化合物が挙げられる。

[0071] [化3]



[式（７）中、 R^1 はそれぞれ独立に、非置換または置換の１価炭化水素基であり、 R^2 は独立に、アルキル基、アルコシアルキル基、アルケニル基またはアシル基であり、 b は２～１００の整数であり、 a は１～３の整数である。但し、式（７）中の R^1 および R^2 のうち少なくとも２つは、前記エチレン性不飽和結合を含む。]

[0072] 式（７）中、 R^1 はそれぞれ独立に、非置換または置換の、好ましくは炭素数１～１０の１価炭化水素基であり、その例としては、前記ケイ素原子に結合した有機基として例示した基と同様の基が挙げられる。これらの中では、炭素数１～６の１価炭化水素基が好ましく、アルケニル基、アリール基、炭素数１～３のアルキル基がより好ましい。

[0073] 式（７）中の R^2 におけるアルキル基およびアルケニル基としては、例えば、前記ケイ素原子に結合した有機基として例示した基と同様の直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基が挙げられる。

式（７）中の R^2 におけるアルコシアルキル基としては、例えば、メトキシエチル基、メトキシプロピル基等の炭素数２～１０の基が挙げられる。

式（７）中の R^2 におけるアシル基としては、例えば、アセチル基、オクタノイル基等の炭素数２～１０の基が挙げられる。

[0074] 式（７）中の b は、好ましくは１０～５０の整数であり、 a は、好ましく

は3である。

[0075] <架橋剤>

架橋性フルオロエラストマー（A）は、架橋剤を用いなくとも架橋させることはできるが、十分に架橋し、硬度、引張強さ、切断時伸び、および、100%Moにバランスよく優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、本組成物は、用いる架橋性フルオロエラストマー（A）の種類に応じた架橋剤を含むことが好ましい。

本組成物が架橋剤を含む場合、該本組成物に含まれる架橋剤は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0076] 前記架橋剤としては、従来より公知の架橋剤を特に制限なく使用することができ、用いる架橋性フルオロエラストマー（A）の種類に応じて適宜選択すればよいが、例えば、FKMを用いる場合、パーオキサイド系架橋剤、ポリアミン系架橋剤、ポリオール系架橋剤、トリアジン系架橋剤等が挙げられる。

[0077] これらの中でも、プラズマ雰囲気下等において、パーティクルの発生源となる、酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの受酸剤を本組成物中に配合する必要がなく、得られたシール材を使用中に、パーティクルを発生させる恐れがない等の点でパーオキサイド系架橋剤が好ましい。

[0078] パーオキサイド系架橋剤としては、例えば、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、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、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、 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、 *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が挙げられる。

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、 2， 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、 ジクミルパーオキサイド、 ベンゾイルパーオキサイド、 α ， α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル）ベンゼンが好ましく、 2， 5-ジメチル-2， 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサンがより好ましい。

[0079] 本組成物が架橋剤を含有する場合、本組成物中の架橋剤の含有量は、架橋反応が十分に進行し、硬度、引張強さ、切断時伸び、および、100%Moにバランスよく優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、架橋性フルオロエラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは0.2～4質量部、より好ましくは0.2～2.5質量部である。

[0080] <架橋助剤>

本組成物では、前記架橋剤を単独で用いてもよいが、前記架橋剤を用いる場合、架橋助剤を用いることが好ましい。該架橋助剤としては、架橋剤の種類に応じて公知の架橋助剤を選択すればよい。

本組成物が架橋助剤を含む場合、該本組成物に含まれる架橋助剤は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0081] 例えば、パーオキサイド系架橋剤を用いる場合に使用される架橋助剤の例としては、トリアリルイソシアヌレート；トリアリルシアヌレート；トリメタリルイソシアヌレート；トリアリルホルマール；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；ジプロパギルテレフタレート；ジアリルフタレート；テトラアリルテレフタルアミド；エチレングリコール・ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどの多官能性（メタ）アクリレート；等のラジカルによる共架橋が可能な化合物（多官能性モノマー）：高級カルボン酸の金属塩：多価アルコ

ール（メタ）アクリレート：（メタ）アクリル酸金属塩が挙げられる。

これらの中では、反応性に優れ、耐熱性に優れ、高硬度で高モジュラスのシール材を容易に得ることができる等の点から、トリアリルイソシアヌレートが好ましい。

[0082] 本組成物が架橋助剤を含有する場合、本組成物中の架橋助剤の含有量は、架橋反応が十分に進行し、硬度、引張強さ、切断時伸び、および、100% Moにバランスよく優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、架橋性フルオロエラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは2質量部以上、さらに好ましくは4質量部以上であり、好ましくは10質量部以下、より好ましくは7質量部以下、さらに好ましくは6質量部以下である。

特に、プラズマ雰囲気下等において、シール材に生じ得るクラックを抑制するために、放射線架橋したシール材（放射線処理物）が好ましいが、この場合、下記のような充填材を用いなくても、より高硬度で高モジュラスのシール材を容易に得ることができる等の点から、本組成物中の架橋助剤の含有量は、架橋性フルオロエラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは2質量部以上、さらに好ましくは4質量部以上であり、好ましくは7質量部以下、さらに好ましくは6質量部以下である。

[0083] 本組成物中の架橋剤の含有量に対する架橋助剤の含有量の質量比（架橋助剤の含有量／架橋剤の含有量）は、架橋剤を過不足なく反応させ、所望の物性を示すシール材を容易に得ることができる、特に、下記のような充填材を用いなくても、より高硬度で高モジュラスのシール材を容易に得ることができる等の点から、好ましくは2以上、より好ましくは4以上、さらに好ましくは6以上であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

[0084] <その他の成分>

本組成物は、前記成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、シール材に配合されてきた従来公知のその他の成分を含んでいてもよい。該その他の成分としては、例えば、分子中に2個以上のヒドロシリル

基を有する反応性有機珪素化合物；触媒；ポリオール系化合物；酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等の受酸剤；アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料等の有機顔料；可塑剤；加工助剤；加硫促進剤；老化防止剤；酸化防止剤；無機充填材；有機充填材が挙げられる。

前記その他の成分はそれぞれ、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0085] [反応性有機珪素化合物]

前記反応性有機珪素化合物としては、好適には、特開２００３－１８３４０２号公報、特開平１１－１１６６８４号公報等に記載の有機ケイ素化合物と同様の化合物等が挙げられる。

[0086] [触媒]

前記触媒としては、好適には、特開２００３－１８３４０２号公報、特開平１１－１１６６８４号公報等に記載の触媒と同様の触媒等が挙げられる。

[0087] [ポリオール系化合物]

前記ポリオール系化合物を用いることで、シール材としての性能を損なうことなく、プラズマ環境下における耐クラック性に優れるシール材を容易に形成することができる。

[0088] 前記ポリオール系化合物としては、従来公知のものが広く使用できるが、特に耐クラック性に優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、ビスフェノール類であることが好ましい。

該ビスフェノール類としては、例えば、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）パーフルオロプロパン（ビスフェノールＡＦ）、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールＡ）、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン（ビスフェノールＳ）が挙げられ、これら化合物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の塩類でもよい。これらの中でも、ビスフェノールＡＦ、ビスフェノールＡ等が好ましく、耐クラック性に特に優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、ビスフェノールＡＦがより好ましい。

[0089] 本組成物がポリオール系化合物を含有する場合、本組成物中のポリオール系化合物の含有量は、耐クラック性に優れ、圧縮ひずみが小さく、加硫速度に優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、架橋性フルオロエラストマー（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～3質量部、より好ましくは0.1～2質量部、さらに好ましくは0.1～1質量部である。

[0090] [有機顔料]

前記有機顔料としては、好適には、国際公開第2016/043100号、特許第4720501号公報、国際公開第2004/094527号等に記載の有機顔料と同様の有機顔料等が挙げられる。

[0091] [充填材]

前記無機充填材および有機充填材（以下これらを総称して、単に「充填材」ともいう。）は、前記化合物（B）、架橋剤および架橋助剤以外の粒子状（粉末状）の成分である。

前記無機充填材としては、例えば、カーボンブラック、シリカ、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムが挙げられる。

前記有機充填材としては、例えば、PTFE、PFA、FEP、ETFE、PVDF等のフッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂およびメラミン樹脂が挙げられる。

[0092] 本組成物を、プラズマ雰囲気下等の、パーティクルの発生が問題となるようなシール材の製造に用いる場合には、前記充填材の含有量は、架橋性フルオロエラストマー（A）100質量部に対し、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、最も好ましくは0質量部である。

[0093] <本組成物の製造方法>

本組成物は、所定量の架橋性フルオロエラストマー（A1）と架橋性フルオロエラストマー（A2）とを混合（混練）することで製造することができ、好ましくは、これらのエラストマー（A1）および（A2）と、化合物（B）と、架橋剤と、架橋助剤と、必要により前記その他の成分とを混合（混

練) することで製造することができる。

エラストマー (A 1) および (A 2) と、化合物 (B)、架橋剤、架橋助剤、その他の成分等の添加剤との混合順は特に制限されず、任意の順番で順次混合 (混練) してもよく、これらを一括混合 (混練) してもよいが、各成分が均一になるように、順次混合 (混練) することが好ましい。

[0094] 前記混合 (混練) の際には、従来公知の混合 (混練) 機を用いることができ、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、二軸ロール、ニーダーが挙げられる。

また、前記混合 (混練) の際には、混合 (混練) 機に応じて、必要により、加熱下または冷却下で混合 (混練) してもよい。

[0095] 《シール材》

本発明の一実施形態に係るシール材 (以下「本シール材」ともいう。) は、前記本組成物から得られたシール材である。

本シール材は、前記本組成物から得られるため、硬度、引張強さ、切断時伸び、および、100%Moにバランスよく優れ、さらに、耐プラズマ性 (耐ラジカル性)、耐クラック性、圧縮永久歪等に優れる。

[0096] 本シール材は、例えば、種々の部材のガスケットやパッキンとして使用することができ、特に前記効果を奏するため、半導体製造装置用や、プラズマ処理装置用、特に、プラズマ処理チャンバーユニットの開口部に使用されるゲートバルブをはじめとした駆動部用として好適に使用することができる。

本シール材の形状等は、用いる用途に応じて適宜選択すればよい。

[0097] 本シール材を、下記放射線照射工程を経て製造する場合、本シール材は、前記充填材を含まないシール材でありながら、以下の物性を有するシール材とすることができる。

本シール材の J I S K 6251:2017 に基づいて測定された 100%モジュラスは、好ましくは 4MPa 以上である。

本シール材の J I S K 6253:2012 に基づいて測定されたショア A 硬度 (タイプ A デュロメータ硬度) は、好ましくは 60 以上である。

本シール材の J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 7 に基づいて測定された引張強さは、好ましくは 7 M P a 以上、より好ましくは 9 M P a 以上である。

本シール材の J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 7 に基づいて測定された切断時伸びは、好ましくは 1 2 0 % 以上、より好ましくは 1 3 0 % 以上である。

[0098] 本シール材を、下記放射線照射工程を行わずに製造する場合、本シール材は、前記充填材を含まないシール材でありながら、以下の物性を有するシール材とすることができる。

本シール材の J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 7 に基づいて測定された 1 0 0 % モジュラスは、好ましくは 1 . 3 M P a 以上である。

本シール材の J I S K 6 2 5 3 : 2 0 1 2 に基づいて測定されたショア A 硬度（タイプ A デュロメータ硬度）は、好ましくは 5 5 以上である。

本シール材の J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 7 に基づいて測定された引張強さは、好ましくは 1 0 M P a 以上である。

本シール材の J I S K 6 2 5 1 : 2 0 1 7 に基づいて測定された切断時伸びは、好ましくは 1 8 0 % 以上である。

[0099] <本シール材の製造方法>

本シール材は、具体的には、本組成物を成形することで製造することができるが、耐プラズマ性（耐ラジカル性）、耐クラック性、非粘着性等により優れ、硬度、引張強さ、切断時伸び、および、1 0 0 % M o にバランスよく優れるシール材を容易に得ることができる等の点から、本組成物を架橋処理する工程（架橋工程）を含む方法で得られた架橋処理物であることが好ましい。

[0100] 本組成物からシール材を形成する際には、成形作業の効率を向上させるためや、不良率を低減するためなどの点から、分出し工程を行うことが好ましい。この分出し工程は、通常、ロールなどを使用して行われ、通常、本組成物をシート状に予備的に成形する工程でもある。

[0101] 前記分出し工程で得られたシートは、前記架橋工程の前に、所望のシール材の形状に予備成形することが好ましい。

この予備成形は、分出し工程で得られたシートから直接所望のシール材形状を形成してもよく、分出し工程で得られたシートを、裁断や押出成形等により、ロープ状（リボン状、うどん状等も同義である。）等の形状にし、得られたロープ状物を所望のシール材形状にしてもよい。

[0102] 前記架橋工程は、一次架橋工程および二次架橋工程を含むことがより好ましい。

前記架橋工程は、前記予備成形で得られた所望のシール材形状物を用いて行うことが好ましい。

[0103] 前記一次架橋工程としては、前記予備成形で得られた所望のシール材形状物を加熱加圧する工程であることが好ましく、具体的には、例えば予備成形された材料を金型に投入し、加熱プレス機等によって2～15 MPa程度の加圧下、例えば150～200℃の温度で、例えば5～20分間程度架橋する工程が挙げられる。

[0104] 前記二次架橋工程としては、前記一次架橋工程で得られた成形体を加熱する工程であることが好ましく、具体的には、常圧～減圧下で各種オーブン、好ましくは真空オーブンを用いて、例えば150～300℃の温度で、1～24時間、より好ましくは3～24時間程度加熱する工程が挙げられる。

この二次架橋工程により、架橋を促進させたり、前記一次架橋工程後に未反応成分が残存していたとしても、該未反応成分を分解揮散させることができ、より放出ガス発生が少ないシール材を得ることができる。

[0105] 本シール材の製造方法では、プラズマ雰囲気下等において、シール材に生じ得るクラックをより容易に抑制できる等の点から、前記架橋工程の後、放射線を照射する工程（放射線照射工程）を行ってもよい。この放射線照射工程を経て得られる本シール材は、放射線処理物であるといえる。

[0106] 前記放射線照射工程において照射する放射線としては、架橋性フルオロエラストマー（A）を架橋できるものであれば特に制限されないが、例えば、X線、ガンマ線、電子線、陽子線、中性子線、重粒子線、アルファ線、ベータ線が挙げられ、これらの中でも、ガンマ線、電子線が好ましい。

照射する放射線は、1種単独でもよく、2種以上でもよい。

- [0107] 放射線を照射する際には、吸収線量が、好ましくは1～120kGy、より好ましくは20～100kGyとなるように放射線を照射することが望ましい。このような量で放射線を照射すると、パーティクルや放出ガスとなり得る未反応成分を低減することができ、架橋性フルオロエラストマー（A）を過度に低分子量化せず、耐プラズマ性、耐クラック性等に優れるシール材を容易に得ることができる。

なお、前記放射線照射工程は、条件を変更して、2段階以上に分けて行ってもよい。

- [0108] 放射線を照射する際には、空气中で照射してもよいが、放射線照射時に酸素が存在すると、架橋反応が阻害され、シール材の機械的強度の低下や、シール材の表面にベタツキが生じる恐れがある。このため、前記放射線照射工程は、窒素やアルゴンなどの不活性ガスの雰囲気下で行なうことが好ましい。

実施例

- [0109] 次に、本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

- [0110] <架橋性フルオロエラストマー>

下記実施例および比較例で用いた架橋性フルオロエラストマーは、以下の通りである。

- ・架橋性フルオロエラストマー（A1-a）：テクノフロンP959（ソルベイ社製、フッ素含有量：70質量％）
- ・架橋性フルオロエラストマー（A1-b）：テクノフロンP459（ソルベイ社製、フッ素含有量：70質量％）
- ・架橋性フルオロエラストマー（A1-c）：ダイエルG912（ダイキン工業（株）製、フッ素含有量：71質量％）
- ・架橋性フルオロエラストマー（A1-d）：ダイエルG902（ダイキン工業（株）製、フッ素含有量：71質量％）

- ・架橋性フルオロエラストマー（A2-a）：テクノフロンP757（ソルベイ社製、フッ素含有量：67質量％）
- ・架橋性フルオロエラストマー（A2-b）：テクノフロンP457（ソルベイ社製、フッ素含有量：67質量％）
- ・架橋性フルオロエラストマー（A2-c）：ダイエルG801（ダイキン工業（株）製、フッ素含有量：66質量％）
- ・架橋性フルオロエラストマー（A2-d）：テクノフロンPL855（ソルベイ社製、フッ素含有量：64質量％）
- ・架橋性フルオロエラストマー（A2-e）：ダイエルLT302（ダイキン工業（株）製、フッ素含有量：65質量％）
- ・架橋性フルオロエラストマー（A2-f）：アフラス100S（AGC（株）製、フッ素含有量：57質量％）

[0111] [実施例1]

架橋性フルオロエラストマー（A1-a）70質量部および架橋性フルオロエラストマー（A2-a）30質量部、SIFEL 8070A（信越化学工業（株）製）1.0質量部、SIFEL 8070B（信越化学工業（株）製）1.0質量部、TAIC（三菱ケミカル（株）製、トリアリルイソシアヌレート）6.0質量部、および、パーヘキサ25B（日油（株）製）0.5質量部を順次ニーダーに入れ、電流値が安定するまで混練することで塊状のエラストマー組成物を得た。

なお、SIFEL 8070AおよびSIFEL 8070Bの少なくとも一方には、エチレン性不飽和結合を有するパーフルオロ骨格の化合物が含まれている。

[0112] ニーダーに最初の成分を添加してから、最終の成分を添加した後、電流値が安定するまでの総時間をニーダー練り時間とした。結果を表1に示す。

一般的に、ニーダーを用いて混練りを行う場合、添加した各成分が均一に混練されると電流値が安定するため、混練りの完了の目安として電流値が安定した時点をもって、均一な組成物が得られたと判断することが多い。

[0113] 得られた塊状のエラストマー組成物を、ロール（ロール間隔：8 mm、温度：50℃）を用いて、分出し工程（シート化工程）を行った。

この際に、塊状のエラストマー組成物からシートを形成できた場合を、分出し性「OK」とし、ロール間にエラストマー組成物が噛み込まなかったり、ロールへの密着性が悪く、良好な分出しシートが得られなかった場合を、分出し性「NG」として、分出し性を評価した。結果を表1に示す。

[0114] 前記分出し工程で得られたシートを、圧縮真空プレス機を用い、5 MPaの加圧下、170℃で10分間のプレス成形し（一次架橋）、次いで、プレス成形後のシートを、真空オーブン（真空度：50 Pa）での減圧下、200℃で16時間加熱した（二次架橋）。その後、二次架橋されたシートに、吸収線量が80 kGyとなるように放射線を照射することで成形体を得た。

得られた成形体について、下記常態物性を測定した。結果を表1に示す。

[0115] <常態物性>

常態物性として、JIS K 6253：2012に準拠して、ショアA硬度を測定し、かつ、JIS K 6251：2017に準拠して、引張強さ、切断時伸び、100%伸びにおける引張応力（100%Mo）を測定した。

[0116] [実施例2～5および比較例1～2]

実施例1において、表1に示す架橋性フルオロエラストマーを、表1に示す量で用いた以外は実施例1と同様にして、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0117] [表1]

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
架橋性フルオロエラストマー(A1-a)	70	45	65	20	40	100	70
架橋性フルオロエラストマー(A1-b)		45	25	60	40		30
架橋性フルオロエラストマー(A1-c)							
架橋性フルオロエラストマー(A2-a)	30	10	10	20	20		
ニーダー練り時間(時間)	0:52	1:29	1:13	1:25	1:09	1:54	1:45
分だし性	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG
常態物性	硬度(shoreA)	66	67	67	66	—	—
	引張強さ(MPa)	15.6	14.4	13.6	11.1	11.8	—
	切断時伸び(%)	180	170	160	150	150	—
	100%Mo(MPa)	4.5	5.0	5.7	5.4	5.7	—

[0118] 実施例 1 ～ 5 では、均一なエラストマー組成物を製造するのにかかる時間が短く、実施例 1 ～ 5 で得られたエラストマー組成物は、分出し性（シート成形性）に優れることが分かった。

なお、比較例 1 および 2 では、均一なエラストマー組成物を製造するのに長い時間を要し、また、比較例 1 および 2 で得られたエラストマー組成物は分出し性が悪く、具体的には、ロール間にエラストマー組成物が噛み込まなかったり、ロールへうまく巻き付かなかったりして、良好なシートを形成することができなかった。

[0119] [実施例 6 ～ 11 および比較例 3 ～ 4]

実施例 1 において、表 2 に示す架橋性フルオロエラストマーを、表 2 に示す量で用いた以外は実施例 1 と同様にして、塊状のエラストマー組成物を得た。

但し、実施例 9 および 10 では、T A I C の使用量を 5.5 質量部とした。また、実施例 11 では、S I F E L 8070A の使用量を 2.0 質量部、S I F E L 8070B の使用量を 2.0 質量部、T A I C の使用量を 5.0 質量部、および、パーヘキサ 25B の使用量を 1.0 質量部とした。

[0120] 得られた塊状のエラストマー組成物を金型に充填し、圧縮真空プレス機を用い、5 MPa の加圧下、170℃で10分間のプレス成形し（一次架橋）、次いで、プレス成形後のシートを、真空オーブン（真空度：50 Pa）での減圧下、200℃で16時間加熱した（二次架橋）。その後、二次架橋されたシートに、吸収線量が80 kGyとなるように放射線を照射することで成形体を得た。

得られた成形体について、前記常態物性を測定した。結果を表 2 に示す。

[0121]

[表2]

		実施例						比較例	
		6	7	8	9	10	11	3	4
架橋性フルオロエラストマー(A1-a)									
架橋性フルオロエラストマー(A1-b)			70						
架橋性フルオロエラストマー(A1-c)				70	90	80	70		
架橋性フルオロエラストマー(A1-d)		70							
架橋性フルオロエラストマー(A2-a)		30	30					30	100
架橋性フルオロエラストマー(A2-b)								70	
架橋性フルオロエラストマー(A2-c)					10	20			
架橋性フルオロエラストマー(A2-d)				30					
架橋性フルオロエラストマー(A2-f)							30		
常態物性	硬度(shoreA)	63	66	65	65	65	65	60	61
	引張強さ(MPa)	11.9	11.5	9.5	7.5	9.1	11.7	7.2	9.9
	切断時伸び(%)	145	140	125	120	135	160	150	195
	100%Mo(MPa)	4.20	4.92	5.10	4.50	4.65	4.12	2.20	3.09

[0122] [実施例 1 2]

架橋性フルオロエラストマー (A 1 - c) 7 0 質量部および架橋性フルオロエラストマー (A 2 - a) 3 0 質量部、S I F E L 3 5 9 0 - N (信越化学工業 (株) 製、エチレン性不飽和結合を有するパーフルオロ骨格の化合物含有、一液型液状タイプ) 2 質量部、T A I C 6 質量部、および、パーヘキサ 2 5 B 1 質量部を順次ニーダーに入れ、電流値が安定するまで混練することで塊状のエラストマー組成物を得た。

得られた塊状のエラストマー組成物を用いて、実施例 6 と同様に成形体を得た。

得られた成形体について、前記常態物性および下記耐プラズマ性 1 を測定した。結果を表 3 に示す。

[0123] [実施例 1 3]

架橋性フルオロエラストマー (A 1 - c) 7 0 質量部および架橋性フルオロエラストマー (A 2 - a) 3 0 質量部、S I F E L 3 5 9 0 - N 1 0 質量部、T A I C 6 質量部、および、パーヘキサ 2 5 B 1 質量部を順次ニーダーに入れ、電流値が安定するまで混練することで塊状のエラストマー組成物を得た。

得られた塊状のエラストマー組成物を用いて、実施例 6 と同様に成形体を得た。

得られた成形体について、前記常態物性および下記耐プラズマ性 1 を測定した。結果を表 3 に示す。

[0124] [実施例 1 4]

架橋性フルオロエラストマー (A 1 - c) 70 質量部および架橋性フルオロエラストマー (A 2 - a) 30 質量部、KE-1830 (信越化学工業 (株) 製、エチレン性不飽和結合を有するシロキサン骨格の化合物含有、一液型液状タイプ) 2 質量部、TAIC 6 質量部、および、パーヘキサ25B0.5 質量部を順次ニーダーに入れ、電流値が安定するまで混練することで塊状のエラストマー組成物を得た。

得られた塊状のエラストマー組成物を用いて、実施例 6 と同様にして成形体を得た。

得られた成形体について、前記常態物性および下記耐プラズマ性 1 を測定した。結果を表 3 に示す。

[0125] <耐プラズマ性 1>

得られた成形体について、耐プラズマ性 (質量減少率) を測定した。具体的には以下の通り測定した。

電極径: $\phi 300\text{ mm}$ 、電極間距離: 50 mm の平板プラズマ処理装置を用いて、RF 500 W 、 CF_4 ガス流量 50 sccm 、 O_2 ガス流量 150 sccm 、真空度 1 torr の条件下で、得られた成形体にプラズマを 3 時間照射した。

なお、得られた成形体は、プラズマ電極より 6 cm 離れた場所に設置した。次いで、試験前後の成形体の質量を測定して、下記式により、質量減少率 (%) を求めることで、耐プラズマ性を評価した。質量減少率が小さいほど耐プラズマ性に優れるといえる。

質量減少率 (%) = $\left[\frac{(\text{試験前の成形体の質量} - \text{試験後の成形体の質量})}{\text{試験前の成形体の質量}} \right] \times 100$

[0126]

[表3]

		実施例		
		12	13	14
架橋性フルオロエラストマー(A1-c)		70	70	70
架橋性フルオロエラストマー(A2-a)		30	30	30
常態物性	硬度(shoreA)	69	68	70
	引張強さ(MPa)	10.1	11.2	10.2
	切断時伸び(%)	145	160	135
	100%Mo(MPa)	6.3	5.5	6.1
耐プラズマ性	質量減少率(%)	0.78	0.57	1.10

[0127] [実施例 15～18 および比較例 5～7]

実施例 1 において、表 4 に示す架橋性フルオロエラストマーを、表 4 に示す量で用いた以外は実施例 1 と同様にして、塊状のエラストマー組成物を得た。

但し、実施例 18 では、S I F E L 8 0 7 0 A の使用量を 3 質量部、S I F E L 8 0 7 0 B の使用量を 3 質量部とした。

[0128] 得られた塊状のエラストマー組成物を金型に充填し、圧縮真空プレス機を用い、5 MPa の加圧下、170℃で10分間のプレス成形し（一次架橋）、次いで、プレス成形後のシートを、真空オーブン（真空度：50 Pa）での減圧下、200℃で16時間加熱した（二次架橋）。

得られた成形体について、前記常態物性および下記耐プラズマ性 2 を測定した。結果を表 4 に示す。

[0129] <耐プラズマ性 2>

得られた成形体について、耐プラズマ性（質量減少率）を測定した。具体的には以下の通り測定した。

電極径；φ300 mm、電極間距離；50 mm の平板プラズマ処理装置を用いて、RF 1000 W、O₂ガスとCF₄ガスの流量比（O₂：CF₄）190：10、ガス流量200 sccm、真空度1 torr の条件下で、得られた成形体にプラズマを3時間照射した。

なお、得られた成形体は、プラズマ電極より6 cm離れた場所に設置した

。次いで、試験前後の成形体の質量を測定して、下記式により、質量減少率（％）を求めることで、耐プラズマ性を評価した。質量減少率が小さいほど耐プラズマ性に優れるといえる。

$$\text{質量減少率（％）} = \left[\frac{(\text{試験前の成形体の質量} - \text{試験後の成形体の質量})}{\text{試験前の成形体の質量}} \right] \times 100$$

[0130] [表4]

		実施例				比較例		
		15	16	17	18	5	6	7
架橋性フルオロエラストマー(A1-a)		70						
架橋性フルオロエラストマー(A1-c)			70	70	90		50	
架橋性フルオロエラストマー(A2-a)		30	30			30		100
架橋性フルオロエラストマー(A2-b)						70		
架橋性フルオロエラストマー(A2-d)				30				
架橋性フルオロエラストマー(A2-e)					10		50	
常態物性	硬度(shoreA)	55	57	59	57	54	52	53
	引張強さ(MPa)	17.7	12.2	12.2	10.9	14.3	10.8	20.3
	切断時伸び(%)	360	275	260	275	460	300	510
	100%Mo(MPa)	1.34	1.56	1.52	1.5	1.15	1.1	1.14
耐プラズマ性	質量減少率(%)	1.08	1.05	1.10	0.49	1.32	0.80	1.30

[0131] [実施例 19 および比較例 8]

実施例 1 において、表 5 に示す架橋性フルオロエラストマーを、表 5 に示す量で用い、S I F E L 8 0 7 0 A および B の使用量をそれぞれ 2.0 質量部、T A I C の使用量を 4.0 質量部、パーヘキサ 2 5 B の使用量を 2.0 質量部とし、さらに、ビスフェノール A F（東京化成工業（株）製）0.5 質量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして塊状のエラストマー組成物を得た。

得られた塊状のエラストマー組成物を用いて、実施例 15 と同様にして成形体を得た。

得られた成形体について、前記常態物性および前記耐プラズマ性 2 を測定した。結果を表 5 に示す。

[0132]

[表5]

		実施例19	比較例8
架橋性フルオロエラストマー(A1-c)		80	
架橋性フルオロエラストマー(A2-b)			80
架橋性フルオロエラストマー(A2-e)		20	20
常態 物性	硬度(shoreA)	57	52
	引張強さ(MPa)	12.0	11.9
	切断時伸び(%)	205	365
	100%Mo(MPa)	2.19	1.05
耐プラズマ性	質量減少率(%)	1.07	1.27

[0133] [実施例20]

架橋性フルオロエラストマー (A1-c) 70質量部および架橋性フルオロエラストマー (A2-a) 30質量部、S I F E L 3590-N 2質量部、T A I C 6質量部、および、パーヘキサ25B 0.5質量部を順次ニーダーに入れ、電流値が安定するまで混練することで塊状のエラストマー組成物を得た。

得られた塊状のエラストマー組成物を用いて、実施例15と同様にして成形体を得た。

得られた成形体について、前記常態物性および前記耐プラズマ性1を測定した。結果を表6に示す。

[0134] [実施例21]

実施例20において、S I F E L 3590-N 2質量部の代わりに、K E - 1 8 3 0 2質量部を用いた以外は実施例20と同様にして、塊状のエラストマー組成物を得た。

得られた塊状のエラストマー組成物を用いて、実施例15と同様にして成形体を得た。

得られた成形体について、前記常態物性および前記耐プラズマ性1を測定した。結果を表6に示す。

[0135] [実施例22]

実施例20において、S I F E L 3590-Nを用いなかった以外は実

施例 20 と同様にして、塊状のエラストマー組成物を得た。

得られた塊状のエラストマー組成物を用いて、実施例 15 と同様にして成形体を得た。

得られた成形体について、前記常態物性および前記耐プラズマ性 1 を測定した。結果を表 6 に示す。

[0136] [表6]

		実施例		
		20	21	22
架橋性フルオロエラストマー(A1-c)		70	70	70
架橋性フルオロエラストマー(A2-a)		30	30	30
常態 物性	硬度(shoreA)	56	59	59
	引張強さ(MPa)	11.7	14.3	11.1
	切断時伸び(%)	300	275	275
	100%Mo(MPa)	1.5	1.9	1.5
耐プラズマ性	質量減少率(%)	0.66	1.10	0.98

請求の範囲

- [請求項1] フッ素含有量が69質量%以上であるパーフルオロエラストマー以外の架橋性フルオロエラストマー（A1）と、
 フッ素含有量が55～68質量%の範囲にあるパーフルオロエラストマー以外の架橋性フルオロエラストマー（A2）と
 を含み、
 前記フルオロエラストマー（A1）および（A2）の合計100質量%に対する前記フルオロエラストマー（A1）の含有量が60～95質量%である、
 エラストマー組成物。
- [請求項2] 前記フルオロエラストマー（A1）および（A2）がパーオキサイド架橋可能なフルオロエラストマーである、請求項1に記載のエラストマー組成物。
- [請求項3] エチレン性不飽和結合を有するパーフルオロ骨格の化合物、および、エチレン性不飽和結合を有するシロキサン骨格の化合物から選ばれる少なくとも1種のエチレン性不飽和結合含有化合物（B）を含む、請求項1または2に記載のエラストマー組成物。
- [請求項4] 架橋剤を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のエラストマー組成物。
- [請求項5] 充填材の含有量が、前記フルオロエラストマー（A1）および（A2）の合計100質量部に対し、5質量部以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のエラストマー組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のエラストマー組成物から得られたシール材。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載のエラストマー組成物を架橋する工程を含む、シール材の製造方法。