



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113544160 A

(43) 申请公布日 2021. 10. 22

(21) 申请号 202080018973.1

(22) 申请日 2020.03.06

(30) 优先权数据

2019-042766 2019.03.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/009667 2020.03.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/184432 JA 2020.09.17

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 八木启介

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 210/06 (2006.01)

C08F 214/26 (2006.01)

C08F 216/12 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

交联橡胶

(57) 摘要

提供一种拉伸强度和柔软度优异的交联橡胶。本发明的交联橡胶是具有基于四氟乙烯的单元和基于丙烯的单元的共聚物的交联物,总透光率为60~100%。或者,本发明的交联橡胶是具有基于四氟乙烯的单元和基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的共聚物的交联物,总透光率为70~100%。

1. 一种交联橡胶,其特征在于,其为含氟共聚物的交联物,
所述含氟共聚物是具有基于四氟乙烯的单元和基于丙烯的单元的共聚物,
所述交联橡胶的总透光率为60~100%。
2. 根据权利要求1所述的交联橡胶,其平行光线透过率为5~100%。
3. 根据权利要求1或2所述的交联橡胶,其雾度值为0~90%。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的交联橡胶,其交联度为3~70dNm。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的交联橡胶,其拉伸强度为1~21MPa。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的交联橡胶,其100%模量为0.2~5.0MPa。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的交联橡胶,其断裂时伸长率为250~1000%。
8. 一种交联橡胶,其特征在于,其为含氟共聚物的交联物,
所述含氟共聚物是具有基于四氟乙烯的单元和基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的共聚物,
所述交联橡胶的总透光率为70~100%。
9. 根据权利要求8所述的交联橡胶,其平行光线透过率为20~100%。
10. 根据权利要求8或9所述的交联橡胶,其雾度值为0~75%。
11. 根据权利要求8~10中任一项所述的交联橡胶,其交联度为5~70dNm。
12. 根据权利要求8~11中任一项所述的交联橡胶,其拉伸强度为1~21MPa。
13. 根据权利要求8~12中任一项所述的交联橡胶,其100%模量为0.2~5.0MPa。
14. 根据权利要求8~13中任一项所述的交联橡胶,其断裂时伸长率为100~300%。

交联橡胶

技术领域

[0001] 本发明涉及交联橡胶。

背景技术

[0002] 使含氟共聚物交联而得到的交联橡胶(所谓的氟橡胶)从耐热性、耐化学品性、耐油性和耐候性等优异的观点出发,作为密封材料(例如O形环、密封填料、油封、垫片)和缓冲材料而在车辆、船舶、飞机、一般机械、建筑等领域中广泛使用。

[0003] 作为这种交联橡胶的制造方法,专利文献1公开了下述方法:将包含含氟共聚物、有机过氧化物(交联剂)和交联助剂等的组合物进行交联,从而得到交联橡胶,所述含氟共聚物具有基于四氟乙烯的单元和基于丙烯的单元。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2009/119202号

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 近年来,在各领域中寻求硬度小、即柔软的交联橡胶。例如,作为用于复杂形状的装置的密封材料而使用由柔软的交联橡胶形成的部件时,由于该部件对于装置的追随性优异,因此,能够充分发挥出作为密封材料的性能。另外,交联橡胶柔软时,也可用作生物模拟芯片中的微通道设备等的材料。这是因为:微通道设备要求用于对生物体进行重现的柔软度。

[0009] 另外,作为对交联橡胶要求的橡胶特性之一,可列举出拉伸强度优异。

[0010] 针对这种要求,本发明人对如专利文献1中那样记载的交联橡胶进行了评价,结果发现:虽然拉伸强度优异,但柔软度存在改善的余地。

[0011] 本发明是鉴于上述问题而进行的,其课题在于,提供拉伸强度和柔软度优异的交联橡胶的制造方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明人等针对上述课题进行了深入研究,结果发现:总透光率处于特定范围内的交联橡胶的拉伸强度和柔软度优异,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明人等发现:通过以下的构成能够解决上述课题。

[0015] [1]一种交联橡胶,其特征在于,其为含氟共聚物的交联物,

[0016] 前述含氟共聚物是具有基于四氟乙烯的单元和基于丙烯的单元的共聚物,

[0017] 所述交联橡胶的总透光率为60~100%。

[0018] [2]根据[1]的交联橡胶,其平行光线透过率为5~100%。

[0019] [3]根据[1]或[2]的交联橡胶,其雾度值为0~90%。

[0020] [4]根据[1]~[3]中任一项的交联橡胶,其交联度为3~70dNm。

- [0021] [5]根据[1]～[4]中任一项的交联橡胶,其拉伸强度为1～21MPa。
- [0022] [6]根据[1]～[5]中任一项的交联橡胶,其100%模量为0.2～5.0MPa。
- [0023] [7]根据[1]～[6]中任一项的交联橡胶,其断裂时伸长率为250～1000%。
- [0024] [8]一种交联橡胶,其特征在于,其为含氟共聚物的交联物,上述含氟共聚物是具有基于四氟乙烯的单元和基于全氟(烷基乙烯基醚)的单元的共聚物,所述交联橡胶的总透光率为70～100%。
- [0025] [9]根据[8]的交联橡胶,其平行光线透过率为20～100%。
- [0026] [10]根据[8]或[9]的交联橡胶,其雾度值为0～75%。
- [0027] [11]根据[8]～[10]中任一项的交联橡胶,其交联度为5～70dNm。
- [0028] [12]根据[8]～[11]中任一项的交联橡胶,其拉伸强度为1～21MPa。
- [0029] [13]根据[8]～[12]中任一项的交联橡胶,其100%模量为0.2～5.0MPa。
- [0030] [14]根据[8]～[13]中任一项的交联橡胶,其断裂时伸长率为100～300%。
- [0031] 发明的效果
- [0032] 根据本发明,可提供拉伸强度和柔软度优异的交联橡胶。

具体实施方式

- [0033] 本发明中的术语的含义如下所示。
- [0034] 共聚物中的“单元”是指:单体进行聚合而直接形成的、源自1分子上述单体的原子团和将上述原子团的一部分进行化学转换而得到的原子团的总称。以下也将“基于单体的单元”简称为“单元”。
- [0035] “橡胶”是指显示基于JIS K 6200(2008)定义的性质的橡胶,其与“树脂”相区别。
- [0036] 以下,针对本发明的交联橡胶,分实施方式地进行说明。
- [0037] [第一实施方式]
- [0038] 本发明的第一实施方式中的交联橡胶是具有基于四氟乙烯的单元和基于丙烯的单元的含氟共聚物(以下也称为“共聚物A”)的交联物,所述交联橡胶的总透光率为60～100%(以下也称为“橡胶A”)。
- [0039] 本发明人等发现:透明性高的交联橡胶、即总透光率为规定值以上的橡胶A是柔软的。
- [0040] 即,用于制造交联橡胶的含氟共聚物与硅树脂相比,存在容易因交联而部分发生结晶化的倾向。在含氟共聚物进行交联而得到的交联橡胶中,若产生微晶部分,则交联橡胶的透明性降低。因此,可以说:透明性优异的交联橡胶是微晶部分少的交联橡胶。
- [0041] 此处,微晶部分是伴随交联橡胶中的交联结构的增加而产生的。因此,如果减少交联结构,则能够得到透明性优异的交联橡胶。即,对于透明性高的交联橡胶,可以说交联橡胶中的交联结构少,因此,认为其变得柔软。
- [0042] 另外,推测:通过使用共聚物A,能够得到即便透明性高也可维持优异的拉伸强度的橡胶A。
- [0043] 橡胶A为共聚物A的交联物。橡胶A可以为仅由共聚物A的交联物形成的交联橡胶,也可以为包含除共聚物A的交联物之外的成分的交联橡胶。换言之,可以说橡胶A是包含共聚物A的交联物的交联橡胶。

[0044] 作为橡胶A中可包含的除共聚物A的交联物之外的成分的具体例,可列举出后述的在组合物A中的酸吸收剂、交联剂和交联助剂的未反应成分、以及其它成分等。

[0045] (物性)

[0046] 橡胶A的总透光率为60~100%,从橡胶A变得更柔软的观点出发,优选为70%以上、更优选为73%以上、特别优选为75%以上,另外,从橡胶A的拉伸强度更优异的观点出发,优选为99%以下、更优选为95%以下、特别优选为93%以下。如果总透光率为60%以上,则橡胶A的柔软度优异,且透明性也优异。

[0047] 此处,总透光率(%)是指:光照射到试验片时透过的光线之中,包括全部平行成分和扩散成分在内的光线的透过率。

[0048] 本发明中的橡胶A的总透光率是使用橡胶A的板状成型物(厚度2mm)并按照JIS K7361-1:1997而测得的值。

[0049] 作为除总透光率之外的表示橡胶A的柔软度的指标,可列举出平行光线透过率。平行光线透过率(%)是指:光照射到试验片并透过的光线之中,除扩散成分之外的平行成分的透过率。出于与总透光率为规定范围的情况相同的理由,可以说平行光线透过率越高,则橡胶A的柔软度越优异。

[0050] 橡胶A的平行光线透过率优选为5~100%,从橡胶A变得更柔软的观点出发,更优选为30%以上、进一步优选为40%以上、特别优选为45%以上,从橡胶A的拉伸强度更优异的观点出发,更优选为99%以下、进一步优选为95%以下、特别优选为90%以下。

[0051] 本发明中的橡胶A的平行光线透过率是使用橡胶A的板状成型物(厚度2mm)并以JIS K7361-1:1997作为参考而测得的值。

[0052] 作为除总透光率之外的表示橡胶A的柔软度的指标,可列举出雾度值。雾度值(%)是指:光照射到试验片并透过的光线之中,除平行成分之外的扩散光的透过率(扩散透过率 T_d)相对于包括全部平行成分和扩散成分在内的光线的透过率(总透光率 T_t)的比例($100 \times T_d/T_t$ [%])。雾度值表示测定对象物的浊度(雾度),可以说雾度值越小,则浊度越小、橡胶A的透明性越优异。推测浊度因交联橡胶中的微晶部位而变高,因此,出于与总透光率为规定范围的情况相同的理由,可以说雾度值越小,则橡胶A的柔软度越优异。

[0053] 橡胶A的雾度值优选为0~90%,从橡胶A变得更柔软的观点出发,更优选为65%以下、进一步优选为50%以下、特别优选为41%以下,另外,从橡胶A的拉伸强度更优异的观点出发,更优选为0.5%以上、进一步优选为0.7%以上、特别优选为1%以上。如果雾度值为90%以下,则橡胶A的柔软度更优异,且透明性也优异。

[0054] 本发明中的橡胶A的雾度值是使用橡胶A的板状成型物(厚度2mm)并按照JIS K7136:2000而测得的值。

[0055] 作为橡胶A的交联特性的指标,可列举出利用后述实施例的方法而测得的 M_H-M_L (以下也称为“交联度”)。可以说交联度的数值越大,则橡胶A的交联结构越多,越处于橡胶A中存在大量微晶部分的状态。因此,交联度的数值小时,可以说橡胶A的柔软度优异,交联度的数值大时,可以说橡胶A的橡胶特性优异(例如,拉伸强度高)。

[0056] 橡胶A的交联度优选为3~70dNm、更优选为3~50dNm、进一步优选为3~45dNm、特别优选为5~40dNm。若橡胶A的交联度为上述范围,则能够以高水准兼顾橡胶特性和柔软度。

[0057] 橡胶A的硬度 (Shore-A) 优选为40~70、更优选为40~64、特别优选为45~60。若为上述范围的下限值以上,则充分发挥出作为密封材料的性能。若为上述范围的上限值以下,则可以说柔软度优异。

[0058] 橡胶A的硬度 (Shore-A) 是使用橡胶A的板状成型物(厚度2mm)、按照JIS K6253-3:2012并使用A型硬度计而测得的值。

[0059] 橡胶A的拉伸强度优选为1~21MPa、特别优选为1~15MPa。如果橡胶A的拉伸强度在上述范围内,则橡胶A的橡胶特性和柔软度更优异。

[0060] 从橡胶特性优异的观点出发,橡胶A的100%模量优选为0.2~5.0MPa、特别优选为0.5~2.0MPa。

[0061] 从橡胶特性优异的观点出发,橡胶A的断裂时伸长率优选为250~1000%、特别优选为350~1000%。

[0062] 橡胶A的拉伸强度、100%模量和断裂时伸长率是使用将橡胶A的板状成型物(厚度2mm)用3号哑铃冲切而得的试样、并按照JIS K6251:2017而测得的值。

[0063] (橡胶A的制造方法)

[0064] 橡胶A的制造方法没有特别限定,从容易获得总透光率为60~100%的交联橡胶的观点出发,优选将后述组合物A中的共聚物A进行交联来获得。

[0065] 作为组合物A中的共聚物A的交联方法,优选为将组合物A加热的方法。

[0066] 作为加热方法的具体例,可列举出热压交联、蒸汽交联、热风交联,可考虑组合物A的形状、用途来适当选择。

[0067] 加热条件优选为100~400℃且1秒~24小时。

[0068] 可以对将组合物A加热进行一次交联而成的橡胶进一步进行加热来进行二次交联。通过进行二次交联,能够使橡胶的机械特性、压缩永久形变、其它特性稳定化或改善。

[0069] 进行二次交联时的加热条件优选为100~300℃且30分钟~48小时。

[0070] 作为除将组合物A中的共聚物A加热之外的交联方法,可列举出对组合物A照射辐射线而进行交联的方法。作为照射的辐射线的具体例,可列举出电子射线、紫外线。

[0071] (组合物A)

[0072] 组合物A是包含共聚物A、交联剂、交联助剂和酸吸收剂的组合物,上述组合物中,上述交联剂的含量相对于上述共聚物A100质量份为0.03~1.5质量份,上述组合物中,上述交联助剂的含量相对于上述共聚物A100质量份为0.1~3.5质量份。

[0073] <共聚物A>

[0074] 共聚物A是具有四氟乙烯(以下也称为“TFE”)单元和丙烯(以下也称为“P”)单元的共聚物。

[0075] 共聚物A可以具有基于除TFE和P之外的单体的单元,作为其具体例,可列举出:基于下述式(A1)所示单体的单元(以下也称为“式(A1)单元”)、基于下述式(A2)所示单体的单元(以下也称为“式(A2)单元”)、全氟(烷基乙烯基醚)(以下也称为“PAVE”)单元、偏二氟乙烯(以下也称为“VdF”)单元、六氟丙烯(以下也称为“HFP”)单元、三氟氯乙烯(以下也称为“CTFE”)单元、乙烯单元,这些之中,优选为式(A1)单元、PAVE单元、VdF单元。

[0076] 式(A1)如下所示。

[0077] $(\text{CR}^1\text{R}^2=\text{CR}^3)_a\text{R}^4$ (A1)

[0078] 式(A1)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子、氟原子或甲基; a 表示2~6的整数; R^4 表示 a 价的碳数1~10的全氟烷基或者在该全氟烷基的末端或碳-碳键之间具有醚性氧原子的基团。

[0079] a 优选为2或3、特别优选为2。

[0080] 多个 R^1 、多个 R^2 和多个 R^3 任选各自彼此相同或不同,特别优选彼此相同。

[0081] 从提高共聚物A的交联反应性和耐热性的观点出发, R^1 、 R^2 和 R^3 优选为氟原子或氢原子,更优选 R^1 、 R^2 和 R^3 均为氟原子或者它们均为氢原子,特别优选 R^1 、 R^2 和 R^3 均为氟原子。

[0082] R^4 可以为直链状、支链状、环状中的任一者,优选为直链状或支链状,特别优选为直链状。 R^4 的碳数优选为2~8、更优选为3~7、进一步优选为3~6、特别优选为3~5。另外, R^4 中的醚性氧原子的数量优选为0~3、特别优选为1或2。优选1个或2个醚性氧原子存在于全氟亚烷基的末端。若 R^4 处于这些适合的范围,则橡胶A的拉伸强度更优异,高温下的压缩永久形变小。

[0083] 作为式(A1)所示单体的具体例,可列举出:在碳数1~10的全氟亚烷基的两个末端分别借助醚性氧或不借助醚性氧而键合有乙烯基或三氟乙烯基的化合物。

[0084] 作为式(A1)所示单体的具体例,可列举出 $CF_2=CF_0(CF_2)_2OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0(CF_2)_3OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0(CF_2)_4OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0(CF_2)_6OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0(CF_2)_8OCF=CF_2$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$ 、 $CF_2=CF_0(CF_2)_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0(CF_2)_2O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0CF_2O(CF_2CF_2O)_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0(CF_2)_3O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0CF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$ 、 $CF_2=CF_0CF_2CF_2O(CF_2O)_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 。

[0085] 作为式(A1)所示单体的适合的具体例,可列举出 $CF_2=CF_0(CF_2)_3OCF=CF_2$ (以下也称为“C3DVE”)、 $CF_2=CF_0(CF_2)_4OCF=CF_2$ (以下也称为“C4DVE”或“PBDVE”)、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$ (以下也称为“C6DV”)。

[0086] 共聚物A具有基于这些单体的单元中的至少1种时,交联反应性优异,交联后的橡胶A的拉伸强度更优异,高温下的压缩永久形变更小。

[0087] 若使式(A1)所示的单体发生共聚,则聚合中存在于式(A1)所示单体的两个末端处的一部分聚合性双键发生反应,得到具有支链的共聚物A。

[0088] 式(A2)如下所示。

[0089] $CF_2=CF-O-R^f$ (A2)

[0090] 式(A2)中, R^f 表示包含碳数1~8的醚性氧原子的全氟烷基。 R^f 的碳数优选为1~6、特别优选为1~5。

[0091] 作为式(A2)所示单体的具体例,可列举出全氟(3,6-二氧杂-1-庚烯)、全氟(3,6-二氧杂-1-辛烯)、全氟(5-甲基-3,6-二氧杂-1-壬烯)。

[0092] 作为PAVE,优选为下述式(A3)所示的单体。

[0093] $CF_2=CF-O-R^{f1}$ (A3)

[0094] 式(A3)中, R^{f1} 表示碳数1~8的全氟烷基。 R^{f1} 的碳数优选为1~6、特别优选为1~5。

[0095] 作为PAVE的具体例,可列举出全氟(甲基乙烯基醚)(以下也称为“PMVE”)、全氟(乙基乙烯基醚)(以下也称为“PEVE”)、全氟(丙基乙烯基醚)(以下也称为“PPVE”),这些之中,优选为PMVE、PPVE。

[0096] TFE单元的含量相对于共聚物A的全部单元优选为30~70摩尔%、特别优选为40~

60摩尔%。

[0097] 共聚物A具有式(A1)单元时,其含量相对于共聚物A的全部单元优选为0.03~0.5摩尔%、更优选为0.05~0.4摩尔%、特别优选为0.1~0.3摩尔%。若为上述范围的下限值以上,则交联反应性优异,橡胶A的拉伸强度优异,高温下的压缩永久形变更小。若为上述范围的上限值以下,则能够维持作为交联橡胶的优异物性,且能够抑制在高温下施加折弯等应力时产生裂纹。

[0098] 共聚物A具有PAVE单元时,其含量相对于共聚物A的全部单元优选为1~40摩尔%、特别优选为10~30摩尔%。

[0099] 共聚物A具有式(A2)单元时,其含量相对于共聚物A的全部单元优选为5~50摩尔%、特别优选为10~30摩尔%。

[0100] TFE单元的含与P单元的含的合计相对于共聚物A的全部单元优选为40~100摩尔%、特别优选为60~100摩尔%。

[0101] 以下示出共聚物A中包含的各单元的适宜组合。

[0102] 组合1:TFE单元与P单元的组合;

[0103] 组合2:TFE单元、P单元与PAVE单元(优选为式(A3)单元、特别优选为PPVE单元或PMVE单元)的组合;

[0104] 组合3:TFE单元、P单元与式(A1)单元的组合;

[0105] 组合4:TFE单元、P单元、式(A1)单元与PAVE单元(优选为式(A3)单元、特别优选为PPVE单元或PMVE单元)的组合;

[0106] 组合5:TFE单元、P单元、式(A1)单元与VdF单元的组合。

[0107] 这些之中,从断裂时伸长率的观点出发,优选为组合1、组合2、组合3,特别优选为组合1、组合3。

[0108] 组合1~5中的共聚组成优选为下述摩尔比。若为下述摩尔比,则共聚物的交联反应性更优异,进而,橡胶A的机械特性、耐热性、耐化学品性、耐油性和耐候性优异。

[0109] 组合1:TFE单元/P单元=40~60/40~60(摩尔比)

[0110] 组合2:TFE单元/P单元/PAVE单元=30~60/10~40/10~40(摩尔比)

[0111] 组合3:TFE单元/P单元/式(A1)单元=40~60/40~60/0.01~2(摩尔比)

[0112] 组合4:TFE单元/P单元/式(A1)单元/PAVE单元=40~60/40~60/0.01~2/10~20(摩尔比)

[0113] 组合5:TFE单元/P单元/式(A1)单元/VdF单元=40~60/40~60/0.01~2/1~20(摩尔比)

[0114] 组合3中的共聚组成更优选为下述摩尔比。

[0115] 组合3:TFE单元/P单元/式(A1)单元=40~59/40~59/0.01~2(摩尔比)或TFE单元/P单元/式(A1)单元=40~60/40~58/0.01~2(摩尔比)

[0116] 组合4中的共聚组成更优选为下述摩尔比。

[0117] 组合4:TFE单元/P单元/式(A1)单元/PAVE单元=40~58/40~50/0.01~2/10~20(摩尔比)

[0118] 组合5中的共聚组成更优选为下述摩尔比。

[0119] 组合5:TFE单元/P单元/式(A1)单元/VdF单元=40~58/40~58/0.01~2/1~20

(摩尔比)

[0120] 共聚物A可以具有基于除上述之外的其它单体的单元。作为其它单体,可列举出含氟单体、非氟单体。

[0121] 作为含氟单体的具体例,可列举出氟乙烯、五氟丙烯、全氟环丁烯、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等(全氟烷基)乙烯类。

[0122] 作为非氟单体的具体例,可列举出异丁烯、戊烯等 α -烯烃类;甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等乙烯基醚类;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯等乙烯酯类。

[0123] 共聚物A具有基于其它单体的单元时,其含量相对于共聚物A的全部单元优选为0.001~2.0摩尔%、更优选为0.01~1.0摩尔%、特别优选为0.01~0.5摩尔%。

[0124] 作为其它单体,可以使用具有碘原子的单体。若使具有碘原子的单体发生共聚,则还容易向共聚物A的侧链导入碘原子。

[0125] 作为具有碘原子的单体的具体例,可列举出碘乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、2-碘-1,1,2,2-四氟-1-乙烯氧基乙烷、2-碘乙基乙烯基醚、烯丙基碘、1,1,2,3,3,3-六氟-2-碘-1-(全氟乙烯氧基)丙烷、3,3,4,5,5,5-六氟-4-碘戊烯、三氟碘乙烯、2-碘全氟(乙基乙烯基醚)。

[0126] 共聚物A具有基于具有碘原子的单体的单元时,其含量相对于共聚物A的全部单元优选为0.001~2.0摩尔%、更优选为0.01~1.0摩尔%、特别优选为0.01~0.5摩尔%。

[0127] 共聚物A优选具有碘原子,特别优选在共聚物A(高分子链)的末端具有碘原子。此处,末端是指共聚物A的主链末端和支链末端这两者。

[0128] 作为碘原子,可列举出源自作为后述链转移剂而发挥功能的碘化合物的碘原子、基于上述具有碘原子的单体的单元中的碘原子,优选为源自碘化合物的碘原子。

[0129] 共聚物A具有碘原子时,其含量相对于共聚物A的总质量优选为0.01~5.0质量%、更优选为0.05~2.0质量%、特别优选为0.05~1.0质量%。若碘原子的含量处于上述范围,则共聚物A的交联反应性更优异,橡胶A的机械特性更优异。

[0130] 共聚物A具有碘原子时,碘原子的含量相对于组合物A中的交联剂(后述)的含量的质量比(碘原子的含量/交联剂的含量)优选为0.20~4.0、更优选为0.40~2.5、进一步优选为0.45~1.5、特别优选为0.50~1.3。若为上述范围的下限值以上,则容易进行交联反应,若为上述范围的上限值以下,则拉伸强度更优异。

[0131] 共聚物A具有碘原子时,碘原子的含量相对于组合物A中的交联助剂(后述)的含量的质量比(碘原子的含量/交联助剂的含量)优选为0.05~2.5、更优选为0.15~1.6、进一步优选为0.20~1.5、特别优选为0.30~1.3。若为上述范围的下限值以上,则容易进行交联反应,若为上述范围的上限值以下,则拉伸强度更优异。

[0132] 共聚物A的含量相对于组合物A的总质量优选为75~99质量%、更优选为85~99质量%、进一步优选为95~99质量%、特别优选为97~99质量%。

[0133] (共聚物A的制造方法)

[0134] 作为共聚物A的制造方法的一例,可列举出在链转移剂和自由基聚合引发剂的存在下将上述单体进行共聚的方法。

[0135] 链转移剂优选为碘化合物、特别优选为式 RI_2 所示的碘化合物。上述式中,R表示优选为碳数3以上、更优选为碳数3~8的亚烷基或全氟亚烷基。

[0136] 作为式 RI_2 所示的碘化合物的具体例,可列举出1,3-二碘丙烷、1,4-二碘丁烷、1,6-二碘己烷、1,8-二碘辛烷、1,3-二碘全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷。

[0137] 作为碘化合物,优选为具有全氟亚烷基的碘化合物,特别优选为1,4-二碘全氟丁烷。

[0138] 若在这些碘化合物的存在下使上述单体共聚,则能够向共聚物A的主链末端导入碘原子。另外,本发明中,在获得具有支链的共聚物A的情况下,也能够向该支链末端同样地导入碘原子。因此,具有碘原子的高分子链末端可以为主链末端,也可以为支链末端。

[0139] 作为自由基聚合引发剂,优选为水溶性聚合引发剂、氧化还原聚合引发剂。

[0140] 作为水溶性聚合引发剂的具体例,可列举出过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸类;过氧化二琥珀酸、偶氮双异丁基脒二盐酸盐等有机系聚合引发剂类,这些之中,优选为过硫酸类、更优选为过硫酸铵。

[0141] 作为氧化还原聚合引发剂,可列举出将过硫酸类与还原剂组合而成的聚合引发剂。其中,优选能够在聚合温度为0~60℃的范围内使各单体聚合的聚合引发剂。作为构成氧化还原聚合引发剂的过硫酸盐的具体例,可列举出过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸碱金属盐,优选为过硫酸铵。作为与过硫酸类组合的还原剂的具体例,可列举出硫代硫酸盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐、羟基甲烷亚磺酸盐,优选为羟基甲烷亚磺酸盐,特别优选为羟基甲烷亚磺酸钠盐。

[0142] 关于制造共聚物A时使用的除上述之外的成分、制造方法的详情,可参照国际公开第2017/057512号第0033~0053段记载的方法。

[0143] <交联剂>

[0144] 交联剂是为了将共聚物A交联而使用的。从共聚物A的交联反应性更优异的观点出发,交联剂优选为有机过氧化物。

[0145] 作为有机过氧化物的具体例,可列举出二烷基过氧化物类、 α,α' -双(叔丁基过氧化)对二异丙基苯、 α,α' -双(叔丁基过氧化)间二异丙基苯、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧化)己烷、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物,优选为二烷基过氧化物类、 α,α' -双(叔丁基过氧化)对二异丙基苯、 α,α' -双(叔丁基过氧化)间二异丙基苯。

[0146] 作为二烷基过氧化物类的具体例,可列举出1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二羟基过氧化物、叔丁基过氧化马来酸、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-3-己炔,作为二烷基过氧化物类,优选为二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷。

[0147] 交联剂可以仅包含1种,也可以包含2种以上。

[0148] 组合物A中,交联剂的含量相对于共聚物A100质量份为0.03~1.5质量份,优选为0.03~0.7质量份、更优选为0.1~0.6质量份、特别优选为0.3~0.5质量份。如果为上述范围的下限值以上,则橡胶A的拉伸强度更优异,如果为上述范围的上限值以下,则橡胶A的柔

软度更优异。

[0149] <交联助剂>

[0150] 交联助剂是为了提高共聚物A的交联反应性而使用的。

[0151] 交联助剂优选为在同一分子内具有2个以上反应性官能团的化合物。作为反应性官能团的具体例,可列举出含有碳-碳双键的基团、卤素原子、酸酐残基、羧基、氨基、氰基、羟基。交联助剂的同一分子内存在的多个反应性官能团任选彼此相同或不同。

[0152] 作为含有碳-碳双键的基团的具体例,可列举出乙烯基、烯丙基和甲基烯丙基等烯基;丙烯酰基和甲基丙烯酰基等不饱和酰基;马来酰亚胺基。含有碳-碳双键的基团优选为碳数2~4的烯基、特别优选为烯丙基。

[0153] 作为交联助剂的具体例,可列举出氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、三甲代烯丙基异氰酸酯、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、间苯二胺双马来酰亚胺、对醌二肟、p,p'-二苯甲酰基醌二肟、对苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、N,N',N'',N'''-四烯丙基对苯二甲酰胺、含有乙烯基的硅氧烷低聚物(聚甲基乙烯基硅氧烷、聚甲基苯基乙烯基硅氧烷等)。这些之中,优选为氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、三甲代烯丙基异氰酸酯,特别优选为异氰脲酸三烯丙酯。

[0154] 交联助剂可以仅包含1种,也可以包含2种以上。

[0155] 组合物A中,交联助剂的含量相对于共聚物A100质量份为0.1~3.5质量份,优选为0.1~2.5质量份、更优选为0.1~2.0质量份、特别优选为0.15~1.5质量份。若为上述范围的下限值以上,则橡胶A的拉伸强度更优异,若为上述范围的上限值以下,则橡胶A的柔软度更优异。

[0156] 组合物A中,交联剂的含量相对于交联助剂的含量的质量比(交联剂的含量/交联助剂的含量)优选为0.01~8.5、更优选为0.4~7、进一步优选为0.4~7.0、更进一步优选为0.4~5.0、特别优选为0.5~2.0。如果为上述范围内,则难以残留未反应的交联助剂,良好地进行交联反应,因此,拉伸强度和柔软度更优异。

[0157] 组合物A中,交联剂与交联助剂的总含量相对于共聚物A100质量份优选为5.0质量份以下、更优选为2.0质量份以下、进一步优选为1.8质量份以下、特别优选为1.5质量份以下。如果为上述值以下,则橡胶A的柔软度更优异。

[0158] 组合物A中,交联剂与交联助剂的总含量相对于共聚物A100质量份优选为0.1质量份以上、特别优选为0.5质量份以上。如果为上述值以上,则橡胶A的拉伸强度更优异。

[0159] <酸吸收剂>

[0160] 酸吸收剂是为了提高共聚物A的交联反应性而使用的。

[0161] 酸吸收剂优选为1价或2价的金属氧化物、1价或2价的金属氢氧化物、或者脂肪酸金属盐。

[0162] 作为1价或2价的金属氧化物的具体例,可列举出氧化锌、氧化镁、氧化钠、氧化钙、氧化钡、铅的氧化物、铜的氧化物。

[0163] 作为1价或2价的金属氢氧化物的具体例,可列举出氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钙。

[0164] 另外,水滑石也可适合地用作酸吸收剂。

[0165] 作为脂肪酸金属盐,可列举出下述式(A4)所示的脂肪酸金属盐。

[0166] 从能够进一步提高交联反应性的观点出发,酸吸收剂优选为选自氧化锌、氧化镁和下述式(A4)所示的脂肪酸金属盐组成的组中的至少1种。

[0167] $(R^A\text{COO}^-)_n M^{n+}$ (A4)

[0168] 式中, R^A 表示碳数10~30的有机基团; n 表示2或3的整数; M 表示碱土金属、Zn、Cd、Co、Sn、Cu、Pb、Ni或Al。

[0169] R^A 所表示的有机基团可以为饱和的也可以为不饱和的,优选为脂肪族烃基,更优选为直链脂肪族烃基,特别优选为饱和的直链脂肪族烃基。 R^A 所表示的有机基团的碳数为10~30,优选为10~25、更优选为10~20、特别优选为12~18。

[0170] 作为 M ,优选为碱土金属、Zn、Pb、Al,更优选为Mg、Ba、Ca、Zn、Al,进一步优选为Ca、Al,特别优选为Ca。

[0171] 式(A4)所示的金属盐是通常作为加工助剂而已知的高级脂肪酸的金属盐。作为脂肪酸,可以为动物性脂肪酸等天然来源成分,也可以为人工合成成分。另外,还可以为2种以上的碳数的脂肪酸的混合物。

[0172] 作为式(A4)所示的金属盐的具体例,可列举出硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸铝、硬脂酸镉、硬脂酸钴、硬脂酸锡、硬脂酸铅、硬脂酸铜、硬脂酸镍、硬脂酸锂、蓖麻油酸钙、棕榈酸锌、肉豆蔻酸铝。

[0173] 其中,作为式(A4)所示的金属盐,优选为硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸钡、硬脂酸镁、硬脂酸铝,更优选为硬脂酸钙、硬脂酸铝,特别优选为硬脂酸钙。

[0174] 酸吸收剂可以仅包含1种,也可以包含2种以上。

[0175] 组合物A中,酸吸收剂的含量相对于共聚物A100质量份优选为0.01~1.5质量份,更优选为0.03~1.0质量份,特别优选为0.05~0.6质量份。若为上述范围的下限值以上,则橡胶A的拉伸强度更优异,若为上述范围的上限值以下,则橡胶A的柔软度更优异。

[0176] <其它成分>

[0177] 组合物A可以在不损害本发明效果的范围内包含除上述之外的其它成分。作为其它成分的具体例,可列举出加工助剂(例如脂肪酸酯)、填充剂和增强剂(例如炭黑、硫酸钡、偏硅酸钙、碳酸钙、氧化钛、二氧化硅、粘土、滑石)、硫化剂、焦化延迟剂(例如邻苯基苯酚、双酚A等含有酚性羟基的化合物类;对苯二酚等醌类;2,4-二(3-异丙基苯基)-4-甲基-1-戊烯等 α -甲基苯乙烯二聚物类)。

[0178] 组合物A可以包含上述其它成分,从橡胶A的柔软度更优异的观点出发,组合物A优选实质上不含其它成分。此处,“组合物A实质上不含其它成分”是指:在组合物A中,其它成分的总含量相对于共聚物A100质量份为0.1质量份以下,优选为0.01质量份以下、特别优选为0质量份。组合物A实质上不含其它成分时,容易使橡胶A的总透光率为60~100%的范围。

[0179] 其中,当将仅由上述含氟共聚物、上述交联剂、上述交联助剂和上述酸吸收剂组成的组合物a进行交联而得到的交联橡胶a的折射率与其它成分的折射率同等时,其它成分的含量可以处于上述范围之外。这是因为推测:当交联橡胶a的折射率与其它成分的折射率同等时,橡胶A的总透光率难以降低,对橡胶A的柔软度造成的影响少。

[0180] 当交联橡胶a的折射率与其它成分的折射率同等时,组合物A中的其它成分的总含量相对于共聚物A100质量份优选为20质量份以下、更优选为15质量份以下、进一步优选为10质量份、特别优选为5质量份以下。

[0181] 组合物A中,除共聚物A之外的成分、即交联剂、交联助剂、酸吸收剂和其它成分的总含量相对于共聚物A100质量份优选为0.5~20质量份、更优选为0.5~10质量份、进一步优选为0.5~1.8质量份、特别优选为0.5~1.5质量份。若为上述范围的下限值以上,则橡胶A的拉伸强度更优异,若为上述范围的上限值以下,则橡胶A的柔软度更优异。

[0182] 作为组合物A的制备方法,可列举出将上述各成分混合的方法。各成分的混合可使用辊、捏合机、班伯里密炼机或挤出机等橡胶用混合装置来实施。

[0183] 另外,在得到将上述各成分混合后的混合物后,可以对混合物进行成型。即,组合物A可以为成型物。作为混合物的成型方法的具体例,可列举出:压缩成型、注射成型、挤出成型、压延成型、或者溶解于溶剂并浸渍或涂布而成型的方法。

[0184] (用途)

[0185] 橡胶A适合于O形环、片、垫片、油封、隔膜、V形环等的材料。另外,也可以应用于耐热性耐化学品性密封材料、耐热性耐油性密封材料、电线覆盖材料、半导体装置用密封材料、耐蚀性橡胶涂料、耐脲系润滑脂用密封材料等、橡胶涂料、粘接橡胶、软管、管道、压延片(卷)、海绵、橡胶辊、石油开采用部件、散热片、溶液交联体、橡胶海绵、轴承密封(耐脲润滑脂等)、衬垫(耐化学品)、汽车用绝缘片、面向电子设备的绝缘片、面向手表的橡胶带、内窥镜用密封填料(耐胺)、波纹软管(由压延片进行加工)、热水器密封填料/阀门、护舷材料(海洋土木、船舶)、纤维/无纺布(防护服等)、基板密封材料、橡胶手套、单轴偏心螺旋泵的定子、尿素SCR系统用部件、防振剂、减振剂、密封剂、向其它材料中添加的添加剂、玩具的用途。

[0186] 橡胶A特别适合于要求柔软度的用途。作为要求柔软度的用途的具体例,可列举出生物模拟芯片中的微通道设备的通道形成用的材料。

[0187] [第二实施方式]

[0188] 本发明的第二实施方式中的交联橡胶是具有TFE单元和PAVE单元的含氟共聚物(以下也称为“共聚物B”)的交联物,所述交联橡胶的总透光率为70~100%(以下也称为“橡胶B”)。

[0189] 第二实施方式中的交联橡胶的拉伸强度和柔软度优异。其理由与第一实施方式相同。

[0190] 橡胶B为共聚物B的交联物。橡胶B可以为仅由共聚物B的交联物形成的交联橡胶,也可以为包含除共聚物B的交联物之外的成分的交联橡胶。换言之,可以说橡胶B是包含共聚物B的交联物的交联橡胶。

[0191] 作为橡胶B中可包含的除共聚物B的交联物之外的成分,可列举出后述组合物B中的酸吸收剂、交联剂和交联助剂的未反应成分、以及其它成分等。

[0192] (物性)

[0193] 对于以下示出的橡胶B的物性,总透光率、平行光线透过率、雾度值和交联度的定义、以及总透光率、平行光线透过率、雾度值、交联度、硬度、拉伸强度、100%模量和断裂时伸长率的测定方法与第一实施方式中的橡胶A的物性一项中说明的定义和测定方法相同。

[0194] 橡胶B的总透光率为70~100%,从橡胶B变得更柔软的观点出发,优选为73%以上、特别优选为75%以上,另外,从橡胶B的拉伸强度更优异的观点出发,优选为99%以下、更优选为95%以下、特别优选为93%以下。此处,如果总透光率为60%以上,则交联橡胶的

柔软度优异,由于橡胶B的总透光率为70%以上,因此,可以说橡胶B的柔软度更优异。需要说明的是,如果橡胶B的总透光率为70%以上,则交联橡胶的柔软度更优异,且透明性也更优异。

[0195] 橡胶B的平行光线透过率优选为20~100%,从橡胶B变得更柔软的观点出发,更优选为40%以上、进一步优选为50%以上、特别优选为55%以上,从橡胶B的拉伸强度更优异的观点出发,更优选为99%以下、进一步优选为95%以下、特别优选为90%以下。如果平行光线透过率为20%以上,则橡胶B的柔软度更优异,且透明性也更优异。

[0196] 橡胶B的雾度值优选为0~75%,从橡胶B变得更柔软的观点出发,更优选为63%以下、进一步优选为50%以下、特别优选为30%以下,另外,从橡胶B的拉伸强度更优异的观点出发,更优选为0.5%以上、进一步优选为0.7%以上、特别优选为1%以上。如果雾度值为75%以下,则橡胶B的柔软度更优异,且透明性也更优异。

[0197] 橡胶B的交联度优选为5~70dNm、更优选为10~60dNm、进一步优选为20~55dNm、特别优选为40~50dNm。若橡胶B的交联度为上述范围,则能够以高水准兼顾橡胶特性和柔软度。

[0198] 橡胶B的硬度(Shore-A)优选为40~70、进一步优选为45~64、特别优选为50~60。若为上述范围的下限值以上,则充分发挥出作为密封材料的性能。若为上述范围的上限值以下,则可以说柔软度优异。

[0199] 橡胶B的拉伸强度优选为1~21MPa、特别优选为5~15MPa。如果橡胶B的拉伸强度在上述范围内,则橡胶B的橡胶特性和柔软度更优异。

[0200] 从橡胶特性优异的观点出发,橡胶B的100%模量优选为0.2~5.0MPa、特别优选为0.5~2.0MPa。

[0201] 从橡胶特性优异的观点出发,橡胶B的断裂时伸长率优选为100~300%、特别优选为200~250%。

[0202] (橡胶B的制造方法)

[0203] 橡胶B的制造方法没有特别限定,从容易获得总透光率为70~100%的交联橡胶的观点出发,优选将后述组合物B中的共聚物B进行交联来获得。关于组合物B中的共聚物B的交联方法和交联条件,与第一实施方式中的组合物A中的共聚物A的交联方法和交联条件相同。

[0204] (组合物B)

[0205] 组合物B为包含共聚物B、交联剂和交联助剂的组合物,上述组合物B中,上述交联剂的含量相对于上述共聚物B100质量份为0.03~0.7质量份,上述组合物B中,上述交联助剂的含量相对于上述共聚物B100质量份为0.1~2.5质量份。

[0206] 组合物B至少在使用共聚物B来代替共聚物A的方面和不需要包含酸吸收剂的方面与第一实施方式中的组合物A不同。

[0207] <共聚物B>

[0208] 共聚物B在必须具有TFE单元和PAVE单元的方面与第一实施方式中的共聚物A不同。关于PAVE单元的具体例,如第一实施方式中的共聚物A中说明的那样。

[0209] 共聚物B优选不含P单元。

[0210] 共聚物B可以具有基于除TFE和PAVE之外的单体的单元,优选为上述式(A1)单元、

上述式 (A2) 单元。

[0211] TFE单元的含量的下限值相对于共聚物B的全部单元,优选为40摩尔%以上、更优选为50摩尔%以上、特别优选为60摩尔%以上。

[0212] TFE单元的含量的上限值相对于共聚物B的全部单元,优选为90摩尔%以下、更优选为80摩尔%以下、进一步优选小于69摩尔%、特别优选为68摩尔%以下。

[0213] PAVE单元的含量相对于共聚物B的全部单元,优选为10~60摩尔%、更优选为20~50摩尔%、进一步优选为31~50摩尔%、特别优选为32~50摩尔%、最优选为32~40摩尔%。

[0214] 共聚物B具有式 (A1) 单元时,其含量相对于共聚物B的全部单元,优选为0.03~0.5摩尔%、特别优选为0.05~0.3摩尔%。

[0215] 共聚物B具有式 (A2) 单元时,其含量相对于共聚物B的全部单元,优选为5~50摩尔%、特别优选为10~30摩尔%。

[0216] TFE单元的含量与PAVE单元的含量的合计相对于共聚物B的全部单元,优选为50~100摩尔%、进一步优选为80~100摩尔%。

[0217] 以下示出共聚物B中包含的各单元的适宜组合。

[0218] 组合6:TFE单元与PAVE单元(优选为式 (A3) 单元、特别优选为PPVE单元或PMVE单元)的组合;

[0219] 组合7:TFE单元、PAVE单元(优选为式 (A3) 单元、特别优选为PPVE单元或PMVE单元)与式 (A1) 单元的组合。

[0220] 组合6和7中的共聚组成优选为下述摩尔比。若为下述摩尔比,则共聚物的交联反应性更优异,进而,橡胶B的机械特性、耐热性、耐化学品性、耐油性和耐候性优异。

[0221] 组合6:TFE单元/PAVE单元=40~90/10~60(摩尔比)

[0222] 组合7:TFE单元/PAVE单元/式 (A1) 单元=40~90/10~60/0.03~0.5(摩尔比)

[0223] 组合6和7中的共聚组成更优选为下述摩尔比。

[0224] 组合6:TFE单元/PAVE单元=69~90/10~31(摩尔比)

[0225] 组合7:TFE单元/PAVE单元/式 (A1) 单元=40~89.5/10~59.5/0.03~0.5(摩尔比)

[0226] 共聚物B优选具有碘原子,特别优选在共聚物B(高分子链)的末端具有碘原子。

[0227] 作为碘原子,可列举出源自作为链转移剂而发挥功能的碘化合物的碘原子、基于具有碘原子的单体的单元中的碘原子,优选为源自碘化合物的碘原子。需要说明的是,碘化合物和具有碘原子的单体的具体例如第一实施方式中说明的那样。

[0228] 共聚物B具有碘原子时,其含量相对于共聚物B的总质量优选为0.01~5.0质量%、更优选为0.05~2.0质量%、特别优选为0.05~1.0质量%。若碘原子的含量处于上述范围,则共聚物B的交联反应性更优异,橡胶B的机械特性更优异。

[0229] 共聚物B具有碘原子时,碘原子的含量相对于组合物B中的交联剂(后述)的含量的质量比(碘原子的含量/交联剂的含量)优选为0.3~1.2、更优选为0.3~1.0、特别优选为0.35~0.70。若为上述范围的下限值以上,则容易进行交联反应,若为上述范围的上限值以下,则拉伸强度更优异。

[0230] 共聚物B具有碘原子时,碘原子的含量相对于组合物B中的交联助剂(后述)的含量

的质量比(碘原子的含量/交联助剂的含量)优选为0.3~1.2、更优选为0.3~1.0、特别优选为0.35~0.70。若为上述范围的下限值以上,则容易进行交联反应,若为上述范围的上限值以下,则拉伸强度更优异。

[0231] 共聚物B的含量相对于组合物B的总质量优选为75~99质量%、更优选为85~99质量%、进一步优选为96~99质量%、特别优选为97~99质量%。

[0232] (共聚物B的制造方法)

[0233] 作为共聚物B的制造方法的一例,可列举出在链转移剂和自由基聚合引发剂的存在下将上述单体进行共聚的方法。

[0234] 用于制造共聚物B的链转移剂和自由基聚合引发剂的具体例与第一实施方式中的链转移剂和自由基聚合引发剂相同。

[0235] 关于制造共聚物B时使用的除上述之外的成分、制造方法的详情,可参照国际公开第2010/082633号第0019~0034段记载的方法。

[0236] <交联剂>

[0237] 关于组合物B中的交联剂的具体例,与第一实施方式中的交联剂相同。

[0238] 组合物B中,交联剂的含量相对于共聚物B100质量份为0.03~0.7质量份,优选为0.1~0.6质量份、特别优选为0.1~0.5质量份。若为上述范围的下限值以上,则橡胶B的拉伸强度更优异,若为上述范围的上限值以下,则橡胶B的柔软度更优异。

[0239] <交联助剂>

[0240] 关于组合物B中的交联助剂的具体例,与第一实施方式中的交联助剂相同。

[0241] 组合物B中,交联助剂的含量相对于共聚物B100质量份为0.1~2.5质量份,优选为0.1~2.0质量份、特别优选为0.1~1.0质量份。若为上述范围的下限值以上,则橡胶B的拉伸强度更优异,若为上述范围的上限值以下,则橡胶的柔软度更优异。

[0242] 组合物B中,交联剂的含量相对于交联助剂的含量的质量比(交联剂的含量/交联助剂的含量)优选为0.4~7、更优选为0.4~7.0、更进一步优选为0.4~5.0、特别优选为0.5~2.0。如果在上述范围内,则难以残留未反应的交联助剂,良好地进行交联反应,因此,拉伸强度和柔软度更优异。

[0243] 组合物B中,交联剂与交联助剂的总含量相对于共聚物B100质量份优选为2.0质量份以下、更优选为1.8质量份以下、特别优选为1.5质量份以下。如果为上述值以下,则橡胶B的柔软度更优异。

[0244] 组合物B中,交联剂与交联助剂的总含量相对于共聚物B100质量份优选为0.10质量份以上、特别优选为0.15质量份以上。如果为上述值以上,则橡胶B的拉伸强度更优异。

[0245] <其它成分>

[0246] 组合物B可以在不损害本发明效果的范围内包含上述酸吸收剂或上述其它成分。作为其它成分,可以与组合物A中任选包含的成分相同。

[0247] 组合物B可以包含上述酸吸收剂和其它成分,但从橡胶B的柔软度更优异的观点出发,组合物B优选实质上不含其它成分。此处,“组合物B实质上不含酸吸收剂和其它成分”是指:在组合物B中,酸吸收剂和其它成分的总含量相对于共聚物B100质量份为0.1质量份以下,优选为0.01质量份以下、特别优选为0质量份。组合物B实质上不含酸吸收剂和其它成分时,容易使橡胶B的总透光率为70~100%的范围。

[0248] 其中,当将仅由上述含氟共聚物、上述交联剂和上述交联助剂组成的组合物b进行交联而得到的交联橡胶b的折射率与酸吸收剂和其它成分的折射率同等时,酸吸收剂和其它成分的含量可以处于上述范围之外。这是因为推测:当交联橡胶b的折射率与酸吸收剂和其它成分的折射率同等时,橡胶B的总透光率难以降低,对橡胶B的透明性和柔软度造成的影响少。

[0249] 当交联橡胶b的折射率与酸吸收剂和其它成分的折射率同等时,组合物B中的该酸吸收剂和其它成分的总含量相对于共聚物B100质量份优选为20质量份以下、更优选为15质量份以下、进一步优选为10质量份、特别优选为5质量份以下。

[0250] 组合物B中,除共聚物B之外的成分、即交联剂、交联助剂、酸吸收剂和其它成分的总含量相对于共聚物B100质量份优选为0.5~20质量份、更优选为0.5~10质量份、进一步优选为0.5~1.8质量份、特别优选为0.5~1.2质量份。若为上述范围的下限值以上,则橡胶B的拉伸强度更优异,若为上述范围的上限值以下,则橡胶B的柔软度更优异。

[0251] 作为组合物B的制备方法,与第一实施方式中的组合物A的制备方法相同。

[0252] 另外,在得到将上述各成分混合后的混合物后,可以对混合物进行成型。即,组合物B可以为成型物。成型方法的具体例如第一实施方式中说明的那样。

[0253] <用途>

[0254] 橡胶B的用途与第一实施方式中的橡胶A的用途相同。

[0255] 实施例

[0256] 以下,列举例子来详细说明本发明。例1-1~1-14和例2-1~2-3为实施例,例1-15~1-18和例2-4~2-9为比较例。然而本发明不限于这些例子。需要说明的是,后述表中的各成分的配混量表示质量基准。

[0257] [共聚组成的测定]

[0258] 通过核磁共振(NMR)分析来计算共聚物中的各单元的含量。

[0259] 另外,利用将自动试样燃烧装置离子色谱用前处理装置(三菱化学分析公司制、AQF-100型)与离子色谱组合而得到的装置,计算共聚物中的碘原子的含量。

[0260] [总透光率、平行光线透过率]

[0261] 总透光率和平行光线透过率使用交联橡胶的板状成型物(厚度2mm),按照JIS K7361-1:1997并使用雾度计(日本电色公司制、NDH5000)进行测定。

[0262] [雾度值]

[0263] 使用交联橡胶的板状成型物(厚度2mm),并按照JIS K7136:2000测定雾度值。

[0264] [交联度]

[0265] 调配成后述表中所示的成分和配混量,利用双辊磨在室温下混炼10分钟,得到混合后的组合物。

[0266] 针对所得组合物,使用交联特性测定机(Alpha-Technologies公司制、商品名“RPA2000”),在160℃、12分钟、振幅为3度的条件下测定交联特性。

[0267] 所测得的 M_H 表示转矩的最大值, M_L 表示转矩的最小值, $M_H - M_L$ (由 M_H 减去 M_L 而得到的值)表示交联度(单位:dNm)。

[0268] [拉伸强度、100%模量、断裂时伸长率、硬度]

[0269] 针对与交联度的测定同样操作而得到的组合物,利用后述表中示出的交联条件进

行热压(一次交联),得到厚度2mm的交联橡胶片。将所得交联橡胶片用3号哑铃进行冲切,制作测定试样。

[0270] 使用所得测定试样,通过基于JIS K6251:2017的方法,测定拉伸强度、100%模量和断裂时伸长率。另外,使用所得测定试样,按照JIS K6253-3:2012,使用A型硬度计测定硬度(Shore-A)。

[0271] 拉伸强度、100%模量和断裂时伸长率使用附带数据处理的拉伸试验机(Quick Leader)TS-2530(上岛制作所公司制)进行测定,硬度使用Digitest Shore A(H.WRAITH试验机公司制)进行测定。

[0272] 如果拉伸强度为1MPa以上,则可以说交联橡胶的拉伸强度优异。

[0273] 如果拉伸强度为5MPa以上,则可以说交联橡胶的拉伸强度更优异。

[0274] 如果硬度为70以下,则可以说交联橡胶的柔软度优异。

[0275] 如果硬度为60以下,则可以说交联橡胶的柔软度更优异。

[0276] [共聚物A1的制造]

[0277] 以国际公开第2017/057512号的实施例5的方法作为参考,制造共聚物A1。

[0278] 共聚物A1的共聚组成为TFE单元/P单元/C3DVE单元=56/43.8/0.2(摩尔比)。共聚物A1中的碘原子的含量为0.37质量%。

[0279] [共聚物A2的制造]

[0280] 以国际公开第2009/119202号的实施例1的方法作为参考,制造共聚物A2。

[0281] 共聚物A2的共聚组成为TFE单元/P单元=56/44(摩尔比)。共聚物A2中的碘原子的含量为0.26质量%。

[0282] [共聚物B1的制造]

[0283] 以国际公开第2010/082633号的比较例1的方法作为参考,制造共聚物B1。

[0284] 共聚物B1的共聚组成为TFE单元/PMVE单元=66/34(摩尔比)。共聚物B1中的碘原子的含量为0.20质量%。

[0285] [共聚物B2的制造]

[0286] 除了将PBDVE变更为C3DVE之外,以国际公开第2010/082633号的实施例1的方法作为参考,制造共聚物B2。

[0287] 共聚物B2的共聚组成为TFE单元/PMVE单元/C3DVE单元=65.9:34.0:0.1(摩尔比)。共聚物B2中的碘原子的含量为0.20质量%。

[0288] [例1-1~例1-18和例2-1~例2-9]

[0289] 调配成表中示出的成分和配混量,利用双辊磨在室温下混炼10分钟,得到混合后的组合物。利用后述表中示出的交联条件,对所得组合物进行热压(一次交联),得到片状的例1-1~例1-14和例2-1~例2-9的交联橡胶(交联橡胶片)。关于例1-15~例1-18的组合物,组合物未交联,得不到交联橡胶。

[0290] 使用所得组合物和交联橡胶,测定上述的各种物性。将测定结果示于表中。

[0291] 以下示出除共聚物之外的表中记载的各成分的概要。

[0292] R8200:商品名“AEROSIL(注册商标)R8200”、日本AEROSIL公司制、增强剂

[0293] Perkadox 14:商品名、化药AKZO公司制、 α, α' -双(叔丁基过氧化)对二异丙基苯、交联剂(有机过氧化物)

[0294] PERHEXA 25B: 商品名、日本油脂公司制、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷、交联剂(有机过氧化物)

[0295] TAIC: 商品名、三菱化学公司制、异氰脲酸三烯丙酯、交联助剂

[0296] 硬脂酸Ca: 硬脂酸钙、酸吸收剂

[0297] [表1]

[0298]

表1		例1-1	例1-2	例1-3	例1-4	例1-5	例1-6	例1-7	例1-8	例1-9	例1-10	例1-11	例1-12	例1-13	例1-14	例1-15	例1-16	例1-17	例1-18
含氟弹性 共聚物	共聚物 A1	100	100	100	100	0	0	100	100	100	100	100	100	0	0	100	100	0	0
	共聚物 A2	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	100	100
增强剂	R8200	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	5
交联剂	Perkadox 14	1	1	1.2	0.1	1.2	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
交联助剂	TAIC	3	3	0.15	3	0.15	3	1	1	1	1	0.5	0.3	1	0.3	1	1	1	1
酸吸收剂	硬脂酸 Ca	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.2	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
交联剂和交联助剂的 总含量 (质量份)		4	4	1.35	3.1	1.35	3.1	1.5	1.5	1.5	1.5	1	0.6	1.5	0.6	1.5	1.5	1.5	1.5
	除含氟弹性共聚物以外的 成分的总含量 (质量份)	20	5	1.45	3.2	1.45	3.2	1.55	1.7	2	1.6	1.1	0.7	1.6	0.7	1.5	6.5	1.5	6.5
交联剂含量 / 交联助剂含量		0.33	0.33	8.00	0.03	8.00	0.03	0.50	0.50	0.50	0.50	1.00	1.00	0.50	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50
	碘原子的含量 / 交联剂含量	0.37	0.37	0.31	3.70	0.22	2.60	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	1.2	0.52	0.87	0.74	0.74	0.52	0.52
碘原子的含量 / 交联助剂含量		0.12	0.12	2.47	0.12	1.73	0.09	0.37	0.37	0.37	0.37	0.74	1.2	0.26	0.87	0.37	0.37	0.26	0.26
	交联条件	160℃ 10分钟																	
物性	总透光率 (%)	65.7	65.3	64.3	64.7	73.4	74.0	76.5	80.5	77.5	81.9	81.6	83.7	76.4	76.5	—	—	—	—
	平行光线透过率 (%)	8.4	33.3	32.3	30.4	33.9	44.5	63.6	51.4	47.0	65.5	63.5	64.7	46.3	45.3	—	—	—	—
	雾度值 (%)	87.3	55.5	61.1	56.0	57.2	42.8	16.9	36.2	39.4	20.1	22.3	22.6	39.4	40.8	—	—	—	—
	交联度 (MH-ML) [dNm]	67	58	11	15	20	28	13	36	36	32	18	5	10	5	—	—	—	—
	硬度	66	63	50	52	50	52	49	50	51	50	50	49	51	49	—	—	—	—
	拉伸强度 (MPa)	20.8	16.5	2.4	4	7.5	12.4	9.1	13.4	12.3	9	7.2	6.3	6.7	1.1	—	—	—	—
	100%模量 (MPa)	3.2	2.8	0.7	0.9	0.9	1	0.9	1.1	1	0.7	1	0.8	0.8	0.7	—	—	—	—
	断裂时伸长率 (%)	297	265	1000	1000	459	395	428	359	368	505	396	560	1000	1000	—	—	—	—

[0299]

[表2]

[0300]

表2		例2-1	例2-2	例2-3	例2-4	例2-5	例2-6	例2-7	例2-8	例2-9
含氟弹性 共聚物	共聚物B1	100	0	0	100	0	100	100	0	0
	共聚物B2	0	100	100	0	100	0	0	100	100
增强剂	R8200	0	0	0	15	15	0	0	0	0
交联剂	Perkadox 14	0	0	0	1	1	1.2	0.15	1.2	0.15
	PERHEXA 25B	0.3	0.5	0.3	0	0	0	0	0	0
交联助剂	TAIC	0.3	0.5	0.3	3	3	0.15	3	0.15	3
酸吸收剂	硬脂酸 Ca	0	0	0	1	1	0	0	0	0
交联剂和交联助剂的总含量(质量份)		0.6	1	0.6	4	4	1.35	3.15	1.35	3.15
除含氟弹性共聚物以外的成分的总含量(质量份)		0.6	1	0.6	20	20	1.35	3.15	1.35	3.15
交联剂含量 / 交联助剂含量		1.00	1.00	1.00	0.33	0.33	8.00	0.05	8.00	0.05
碘原子的含量 / 交联剂含量		0.67	0.40	0.67	0.20	0.20	0.17	1.33	0.17	1.33
碘原子的含量 / 交联助剂含量		0.67	0.40	0.67	0.07	0.07	1.33	0.07	1.33	0.07
交联条件		150°C 20分钟				150°C 20分钟				
物性	总透光率(%)	92.0	79.5	89.0	67.3	68.1	13.3	9.5	12.5	9.0
	平行光线透过率(%)	84.0	59.4	76.8	8.6	8.8	0.1	0.1	0.1	0
	雾度值(%)	8.6	25.4	13.7	87.2	88.0	99.4	99.5	99.4	99.5
	交联度(MH-ML) [dNm]	45	47	44	110	120	6	89	17	83
	硬度	57	57	56	75	75	58	59	61	52
	拉伸强度(MPa)	9.9	10.7	10.7	25.4	26.5	2.7	22.4	4.1	21.8
	100%模量(MPa)	1.9	1.9	1.9	8.1	8.2	1.7	2.3	2.1	2.6
	断裂时伸长率(%)	226	221	232	200	200	170	210	274	198

[0301] 如表1所示,可确认:对于作为含氟共聚物的共聚物A(共聚物A1或共聚物A2)的交联物、且总透光率为60~100%的交联橡胶,所得交联橡胶的柔软度优异(硬度为70以下),且拉伸强度也优异(拉伸强度为1.0MPa以上)(例1-1~例1-14)。

[0302] 另外,可以认为:对于例1-8和例1-10~例1-12,与例1-7相比酸吸收剂的量较多,均匀地进行交联反应,进而,与例1-9相比酸吸收剂的量较少,难以生成微晶,因此,柔软度与例1-7和1-9相比更优异。

[0303] 与此相对,如表1所示那样,例1-15~例1-18中得不到作为含氟共聚物的共聚物A(共聚物A1或共聚物A2)的交联物,无法用作橡胶,因此,无法测定各种物性。

[0304] 如表2所示,可确认:对于作为含氟共聚物的共聚物B(共聚物B1或共聚物B2)的交联物、且总透光率为70~100%的交联橡胶(例2-1~例2-3),拉伸强度更优异(拉伸强度为5.0MPa以上),与总透光率小于70%的交联橡胶(例2-4~例2-9)相比,柔软度更优异(硬度为60以下)。

[0305] 需要说明的是,将2019年03月08日申请的日本专利申请2019-042766号的说明书、权利要求书和摘要的全部内容援引至此,作为本发明说明书的公开内容而并入。