



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116528754 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 01

(21) 申请号 202180080714.6

(22) 申请日 2021.12.03

(30) 优先权数据

2020-205068 2020.12.10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/044384 2021.12.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/124209 JA 2022.06.16

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 石井健二 田中义人 下薄拓实

小森政二 迎弘文 福岛俊行

山内昭佳 岸川洋介 青山博一

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 孟伟青 张志楠

(51) Int.Cl.

A61B 5/07 (2006.01)

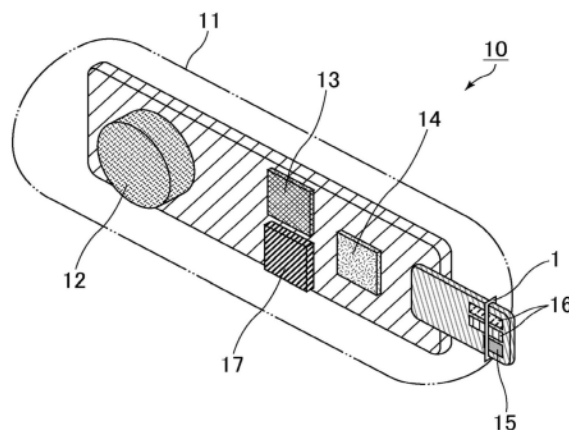
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

畜产用传感器用密封构件和畜产用传感器

(57) 摘要

提供对有机酸的耐久性以及酸的低透过性优异的畜产用传感器用密封构件。本公开涉及一种畜产用传感器用密封构件,其包含树脂或者不含氯原子的橡胶。



1. 一种畜产用传感器用密封构件,该密封构件包含:树脂或者不含氯原子的橡胶。
2. 如权利要求1所述的畜产用传感器用密封构件,其中,所述树脂为氟树脂。
3. 如权利要求2所述的畜产用传感器用密封构件,其中,所述氟树脂为选自由聚四氟乙烯、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/全氟烷基烯丙基醚共聚物以及三氟氯乙烯/四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物组成的组中的至少一种。
4. 如权利要求1~3中任一项所述的畜产用传感器用密封构件,其中,所述橡胶为含氟橡胶。
5. 如权利要求4所述的畜产用传感器用密封构件,其中,所述含氟橡胶为全氟橡胶。
6. 一种畜产用传感器,其具备权利要求1~5中任一项所述的畜产用传感器用密封构件。

畜产用传感器用密封构件和畜产用传感器

技术领域

[0001] 本公开涉及畜产用传感器用密封构件和畜产用传感器。

背景技术

[0002] 近年来,在畜产领域中,研究了在牛的体内留置传感器并对牛的健康、繁殖进行管理的技术。

[0003] 专利文献1中记载了一种用于对牛的第一个胃(瘤胃)的内部状态进行检测的检测装置,其中,该检测装置具备用于防止瘤胃液的浸入的O型环。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2010/147175号

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 本公开的目的在于提供对有机酸的耐久性以及酸的低透过性优异的畜产用传感器用密封构件、以及使用了该密封构件的畜产用传感器。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 本公开涉及一种畜产用传感器用密封构件,其包含树脂或者不含氯原子的橡胶。

[0011] 上述树脂优选为氟树脂。

[0012] 上述氟树脂优选为选自由聚四氟乙烯、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/全氟烷基烯丙基醚共聚物以及三氟氯乙烯/四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物组成的组中的至少一种。

[0013] 上述橡胶优选为含氟橡胶。

[0014] 上述含氟橡胶优选为全氟橡胶。

[0015] 本公开还涉及一种畜产用传感器,其具备上述畜产用传感器用密封构件。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本公开,能够提供对有机酸的耐久性和酸的低透过性优异的畜产用传感器用密封构件、以及使用了该密封构件的畜产用传感器。

附图说明

[0018] 图1是示出畜产用传感器的结构的一例的截面图。

[0019] 图2是调查药液透过性的试验装置的示意性截面图。

具体实施方式

[0020] 对于经口施用至家畜中(留置在家畜的体内、特别是胃内)的畜产用传感器,要求对胃酸等有机酸的耐久性。

[0021] 以往,对于这样的畜产用传感器中使用的密封构件的材质尚未进行充分研究。

[0022] 本发明人进行了深入研究,结果发现,包含特定材料的密封构件对有机酸的耐久性以及酸的低透过性优异,能够适当地用作畜产用传感器用的密封构件,从而完成了本公开的畜产用传感器用密封构件。

[0023] 以下具体说明本公开。

[0024] 本公开的畜产用传感器用密封构件包含树脂或者不含氯原子的橡胶。由此,对有机酸的耐久性以及酸的低透过性优异。将上述密封构件用于畜产用传感器时,即使与胃液等接触,密封构件也不容易腐蚀,并且胃液等不容易透过,因此能够防止胃液等向畜产用传感器内部的侵入,能够防止内部基板等的腐蚀。

[0025] 作为上述树脂,可以举出氟树脂、有机硅树脂等。从对有机酸的耐久性以及酸的低透过性更为优异的方面、比重大的方面出发,优选氟树脂。

[0026] 上述氟树脂的熔点优选为100~360℃、更优选为140~350℃、进一步优选为160~340℃。

[0027] 熔点是使用差示扫描量热计[DSC]以10℃/分钟的速度升温时的熔解热曲线中的极大值所对应的温度。

[0028] 上述氟树脂的比重优选为1.8以上。通过使比重处于上述范围内,能够提高畜产用传感器的比重,容易留置在(沉入到)胃液等体液中。上述比重更优选为1.9以上、进一步优选为2.0以上。比重的上限没有特别限定,优选为3.0以下、更优选为2.5以下。

[0029] 上述氟树脂的比重依据ASTM D-792进行测定。

[0030] 作为上述氟树脂,可以举出聚四氟乙烯[PTFE]、四氟乙烯[TFE]/全氟(烷基乙烯基醚)[PAVE]共聚物[PFA]、TFE/六氟丙烯[HFP]共聚物[FEP]、乙烯[Et]/TFE共聚物[ETFE]、Et/TFE/HFP共聚物[EFEP]、聚三氟氯乙烯[PCTFE]、三氟氯乙烯[CTFE]/TFE共聚物、CTFE/TFE/PAVE共聚物、Et/CTFE共聚物、聚氟乙烯[PVF]、聚偏二氟乙烯[PVdF]、偏二氟乙烯[VdF]/TFE共聚物、VdF/HFP共聚物、VdF/TFE/HFP共聚物、VdF/HFP/(甲基)丙烯酸共聚物、VdF/CTFE共聚物、VdF/五氟丙烯共聚物、VdF/PAVE/TFE共聚物、TFE/全氟烷基烯丙基醚共聚物等。上述全氟烷基烯丙基醚是 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-\text{Rf}^4$ (Rf^4 为碳原子数1~5的全氟烷基)所表示的单体。

[0031] 从对有机酸的耐久性以及酸的低透过性更为优异的方面出发,上述氟树脂优选为全卤聚合物。全卤聚合物是指构成聚合物主链的全部碳原子上结合有卤原子的聚合物。

[0032] 作为上述氟树脂,其中优选为选自PTFE、PFA、FEP、TFE/全氟烷基烯丙基醚共聚物和CTFE/TFE/PAVE共聚物组成的组中的至少一种,更优选为选自PTFE、PFA和CTFE/TFE/PAVE共聚物组成的组中的至少一种。

[0033] 上述PTFE可以为仅由四氟乙烯(TFE)单元构成的TFE均聚物,也可以为包含TFE单元和基于能够与TFE共聚的改性单体的改性单体单元的改性PTFE。

[0034] 作为上述改性单体,只要能够与TFE共聚就没有特别限定,例如可以举出:六氟丙烯[HFP]等全氟烯烃;三氟氯乙烯[CTFE]等氟氯烯烃;三氟乙烯、偏二氟乙烯[VdF]等含氢氟代烯烃;全氟乙烯基醚;全氟烷基烯丙基醚;(全氟烷基)乙烯;乙烯等。另外,所使用的改性单体可以为1种,也可以为2种以上。

[0035] 作为上述全氟乙烯基醚没有特别限定,例如可以举出下述通式(1)

[0036] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}$ (1)

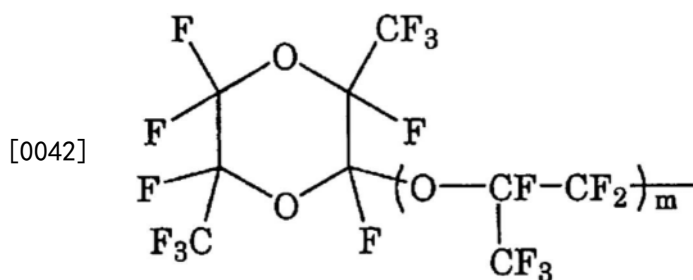
[0037] (式中, Rf表示全氟有机基团)所表示的全氟不饱和化合物等。本说明书中, 上述“全氟有机基团”是指与碳原子结合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团可以具有醚氧。

[0038] 作为上述全氟乙烯基醚, 例如可以举出上述通式(1)中的Rf表示碳原子数1~10的全氟烷基的全氟(烷基乙烯基醚) [PAVE]。上述全氟烷基的碳原子数优选为1~5。

[0039] 作为上述PAVE中的全氟烷基, 例如可以举出全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等, 优选全氟烷基为全氟丙基的全氟(丙基乙烯基醚) [PPVE]。

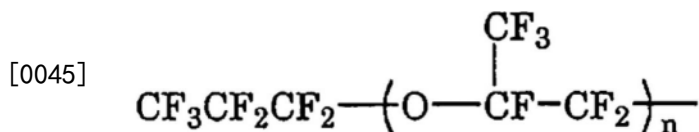
[0040] 作为上述全氟乙烯基醚, 还可以举出: 上述通式(1)中的Rf为碳原子数4~9的全氟(烷氧基烷基)的物质; Rf为下式:

[0041] [化1]



[0043] (式中, m表示0或1~4的整数)所表示的基团的物质; Rf为下式:

[0044] [化2]



[0046] (式中, n表示1~4的整数)所表示的基团的物质; 等等。

[0047] 作为(全氟烷基)乙烯没有特别限定, 例如可以举出(全氟丁基)乙烯 [PFBE]、(全氟己基)乙烯 [PFHE]、(全氟辛基)乙烯等。

[0048] 作为上述改性PTFE中的改性单体, 优选为选自由HFP、CTFE、VdF、PPVE、PFBE和乙烯组成的组中的至少一种。更优选为选自由HFP和CTFE组成的组中的至少一种。

[0049] 上述改性PTFE中, 上述改性单体单元的含量优选为0.00001~1.0质量%的范围。作为改性单体单元的含量的下限, 更优选为0.0001质量%、进一步优选为0.001质量%、进一步更优选为0.005质量%、尤其进一步优选为0.010质量%、特别优选为0.030质量%。作为改性单体单元的含量的上限, 优选为0.90质量%、更优选为0.50质量%、进一步优选为0.40质量%、进一步更优选为0.30质量%。

[0050] 本说明书中, 上述改性单体单元是指作为改性PTFE的分子结构的一部分的、来自改性单体的部分, 全部单体单元是指改性PTFE的分子结构中的来自全部单体的部分。

[0051] 上述PTFE的熔点优选为324~360℃。上述PTFE的熔点是指第一熔点。上述第一熔点是对于没有经历过加热到300℃以上的温度的加热历程的PTFE使用差示扫描量热计 [DSC] 以10℃/分钟的速度进行了升温时的溶解热曲线中的极大值所对应的温度。

[0052] 上述PTFE的标准比重 (SSG) 优选为2.130~2.280。上述标准比重更优选为2.220以下、进一步优选为2.200以下。另外, 优选为2.140以上、进一步优选为2.150以上。上述SSG使

用依据ASTM D 4895-89成型出的样品通过依据ASTM D-792的水置换法进行测定。

[0053] 上述PTFE优选具有非熔融二次加工性。上述非熔融二次加工性是指,依据ASTM D-1238和D-2116,在高于结晶化熔点的温度下无法测定熔体流动速率的性质。

[0054] 作为上述PFA没有特别限定,优选TFE单元与PAVE单元的摩尔比(TFE单元/PAVE单元)为70/30以上且小于99/1的共聚物。更优选的摩尔比为70/30以上98.9/1.1以下,进一步优选的摩尔比为80/20以上98.9/1.1以下。上述PFA还优选为来自能够与TFE和PAVE共聚的单体的单体单元为0.1~10摩尔%(TFE单元和PAVE单元合计为90~99.9摩尔%)、更优选为0.1~5摩尔%、特别优选为0.2~4摩尔%的共聚物。

[0055] 作为能够与TFE和PAVE共聚的单体,可以举出HFP、式(I): $CZ^1Z^2=CZ^3(CF_2)_nZ^4$ (式中, Z^1 、 Z^2 和 Z^3 相同或不同,表示氢原子或氟原子, Z^4 表示氢原子、氟原子或氯原子, n 表示2~10的整数)所表示的乙烯基单体、以及式(II): $CF_2=CF-OCH_2-Rf^1$ (式中, Rf^1 表示碳原子数1~5的全氟烷基)所表示的烷基全氟乙烯基醚衍生物、式(X): $CZ^5Z^6=CZ^7-CZ^8Z^9-O-Rf^4$ (式中, Z^5 、 Z^6 和 Z^7 相同或不同,表示氢原子、氯原子或氟原子, Z^8 和 Z^9 表示氢原子或氟原子, Rf^4 表示碳原子数1~5的全氟烷基)所表示的烯丙基醚单体等。作为上述烯丙基醚单体,优选可以举出 $CH_2=CFCF_2-O-Rf^4$ 、 $CF_2=CFCF_2-O-Rf^4$ (全氟烷基烯丙基醚)、 $CF_2=CFCH_2-O-Rf^4$ 、 $CH_2=CHCF_2-O-Rf^4$ (式中, Rf^4 与上述式(X)相同)等。

[0056] 另外,作为能够与TFE和PAVE共聚的单体,进而还可以举出衣康酸、衣康酸酐、柠康酸酐以及5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、不饱和二羧酸的酸酐等。

[0057] 上述PFA的熔点优选为180~小于324℃、更优选为230~320℃、进一步优选为280~320℃。

[0058] 作为上述FEP没有特别限定,优选为TFE单元与HFP单元的摩尔比(TFE单元/HFP单元)为70/30以上且小于99/1的共聚物。更优选的摩尔比为70/30以上98.9/1.1以下、进一步优选的摩尔比为80/20以上98.9/1.1以下。上述FEP还优选为来自能够与TFE和HFP共聚的单体的单体单元为0.1~10摩尔%(TFE单元和HFP单元合计为90~99.9摩尔%)、更优选为0.1~5摩尔%、特别优选为0.2~4摩尔%的共聚物。

[0059] 作为能够与TFE和HFP共聚的单体,可以举出PAVE、式(X)所表示的单体、式(II)所表示的烷基全氟乙烯基醚衍生物等。

[0060] 另外,作为能够与TFE和HFP共聚的单体,进而还可以举出衣康酸、衣康酸酐、柠康酸酐以及5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐等不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、不饱和二羧酸的酸酐等。

[0061] 上述FEP的熔点优选为150~小于324℃、更优选为200~320℃、进一步优选为240~320℃。

[0062] 上述CTFE/TFE/PAVE共聚物[CPT]是指实质上仅由CTFE、TFE和PAVE构成的共聚物。

[0063] 上述CTFE/TFE/PAVE共聚物中,作为上述PAVE,可以举出全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)、全氟(丁基乙烯基醚)等,其中优选为选自由PMVE、PEVE和PPVE组成的组中的至少一种。

[0064] 上述CTFE/TFE/PAVE共聚物中,PAVE单元优选为全部单体单元的0.5摩尔%以上、优选为5摩尔%以下。

[0065] CTFE单元等结构单元是通过进行 ^{19}F -NMR分析而得到的值。

[0066] 上述CTFE/TFE/PAVE共聚物的熔点优选为 $160\sim 270^{\circ}\text{C}$ 。

[0067] 上述聚合物的各单体单元的含量可以通过根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适宜地组合而计算出。

[0068] 上述氟树脂还优选为可熔融加工的氟树脂。上述氟树脂可熔融加工时,加工性提高。

[0069] 本说明书中,可熔融加工是指能够使用挤出机和注射成型机等现有的加工设备将聚合物熔融而进行加工。

[0070] 上述可熔融加工的氟树脂的熔体流动速率(MFR)优选为 $0.1\sim 100\text{g}/10\text{分钟}$ 、更优选为 $0.5\sim 50\text{g}/10\text{分钟}$ 。

[0071] 本说明书中,MFR是如下得到的值:依据ASTM D1238,使用熔体流动指数测定仪,在根据含氟聚合物的种类确定的测定温度(例如在PFA、FEP的情况下为 372°C ,在CPT、ETFE的情况下为 297°C)、负荷(例如在PFA、FEP、CPT和ETFE的情况下为 5kg)下,求出每10分钟从内径 2mm 、长度 8mm 的喷嘴中流出的聚合物的质量($\text{g}/10\text{分钟}$),将所得到的值作为MFR。

[0072] 作为上述可熔融加工的氟树脂,可以举出上述的PFA、FEP、ETFE、EFEP、PCTFE、CTFE/TFE/PAVE共聚物、PVdF等,优选为选自由PFA、FEP和CTFE/TFE/PAVE共聚物组成的组中的至少一种。

[0073] 上述不含氯原子的橡胶优选为非晶态。“非晶态”是指在DSC测定(升温温度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$)中出现的熔解峰(ΔH)的大小为 2.0J/g 以下。

[0074] 作为上述不含氯原子的橡胶,可以举出氟橡胶、氟硅酮橡胶等含氟橡胶(包含氯原子的橡胶除外)、不含氯原子的非含氟橡胶等。

[0075] 作为上述氟橡胶,可以举出部分氟化橡胶和全氟橡胶。从对有机酸的耐久性以及酸的低透过性更为优异的方面出发,优选全氟橡胶。

[0076] 作为上述部分氟化橡胶,可以举出偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯(Pr)系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)/四氟乙烯(TFE)系氟橡胶等。其中,优选为选自由偏二氟乙烯系氟橡胶和四氟乙烯/丙烯系氟橡胶组成的组中的至少一种。

[0077] 上述偏二氟乙烯系氟橡胶优选为由 $45\sim 85\%$ 的偏二氟乙烯、以及 $55\sim 15\%$ 的能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体构成的共聚物。优选为由 $50\sim 80\%$ 的偏二氟乙烯、以及 $50\sim 20\%$ 的能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体构成的共聚物。

[0078] 本说明书中,构成含氟聚合物的各单体的含量可以通过将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析根据单体的种类适宜地组合而计算出。

[0079] 作为上述能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体,可以举出四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、氟代烷基乙烯基醚、三氟乙烯、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、氟乙烯、全氟烷基烯丙基醚、通式(6): $\text{CH}_2=\text{CFRf}^{61}$ (式中, Rf^{61} 为碳原子数 $1\sim 12$ 的直链或带支链的氟代烷基)所表示的氟单体、通式(7): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}^2$ (式中, X^2 为H或F, n 为 $3\sim 10$ 的整数)所表示的氟单体、提供交联部位的单体等单体;乙烯、丙烯、烷基乙

烯基醚等非氟化单体。它们分别可以单独使用,或者可以任意组合使用。这些之中,优选使用选自TFE、HFP和氟代烷基乙烯基醚组成的组中的至少一种。

[0080] 作为氟代烷基乙烯基醚,优选为选自自由

[0081] 通式(8): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^{81}$

[0082] (式中, Rf^{81} 表示碳原子数1~8的全氟烷基)所表示的氟单体、

[0083] 通式(9): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{91}$

[0084] (式中, Rf^{91} 为碳原子数1~6的直链或支链状全氟烷基、碳原子数5~6的环式全氟烷基、包含1~3个氧原子的碳原子数2~6的直链或支链状全氟氧烷基)所表示的氟单体、以及

[0085] 通式(10): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{10})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

[0086] (式中, Y^{10} 表示氟原子或三氟甲基。 m 为1~4的整数。 n 为1~4的整数)所表示的氟单体

[0087] 组成的组中的至少一种,更优选为通式(8)所表示的氟单体。

[0088] 作为上述全氟烷基烯丙基醚,优选

[0089] 通式(11): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{ORf}^{111}$

[0090] (式中, Rf^{111} 表示碳原子数1~5的全氟烷基)所表示的氟单体。

[0091] 作为偏二氟乙烯系氟橡胶的具体例,可以举出VdF/HFP系橡胶、VdF/HFP/TFE系橡胶、VdF/通式(6)所表示的氟单体系橡胶、VdF/通式(6)所表示的氟单体/TFE系橡胶、VdF/全氟(甲基乙烯基醚)[PMVE]系橡胶、VdF/PMVE/TFE系橡胶、VdF/PMVE/TFE/HFP系橡胶等。作为VdF/通式(6)所表示的氟单体系橡胶,优选VdF/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶,作为VdF/通式(6)所表示的氟单体/TFE系橡胶,优选VdF/TFE/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶。

[0092] 上述VdF/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶优选为由40~99.5摩尔%的VdF以及0.5~60摩尔%的 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 构成的共聚物,更优选为由50~85摩尔%的VdF以及20~50摩尔%的 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 构成的共聚物。

[0093] 上述四氟乙烯/丙烯系氟橡胶优选为由45~70摩尔%的四氟乙烯、55~30摩尔%的丙烯以及0~5摩尔%的提供交联部位的氟单体构成的共聚物。

[0094] 作为上述全氟橡胶,优选为包含TFE的全氟橡胶,例如选自自由TFE/通式(8)、(9)或(10)所表示的氟单体共聚物以及TFE/通式(8)、(9)或(10)所表示的氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0095] 关于其组成,在TFE/PMVE共聚物的情况下,优选为45~90/10~55(摩尔%)、更优选为55~80/20~45、进一步优选为55~70/30~45。

[0096] 在TFE/PMVE/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为45~89.9/10~54.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为55~77.9/20~49.9/0.1~3.5、进一步优选为55~69.8/30~44.8/0.2~3。

[0097] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(8)、(9)或(10)所表示的氟单体共聚物的情况下,优选为50~90/10~50(摩尔%)、更优选为60~88/12~40、进一步优选为65~85/15~35。

[0098] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(8)、(9)或(10)所表示的氟单体/提供交联部位的单体共聚物的情况下,优选为50~89.9/10~49.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为60~87.9/12~39.9/0.1~3.5、进一步优选为65~84.8/15~34.8/0.2~3。

[0099] 若处于这些组成的范围之外,则具有丧失作为橡胶弹性体的性质、呈现接近树脂的性质的倾向。

[0100] 作为上述全氟橡胶,优选为选自由TFE/通式(10)所表示的氟单体/提供交联部位的氟单体共聚物、TFE/通式(10)所表示的全氟乙烯基醚共聚物、TFE/通式(8)所表示的氟单体共聚物、以及TFE/通式(8)所表示的氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0101] 作为上述全氟橡胶,还可以举出国际公开第97/24381号、日本特公昭61-57324号公报、日本特公平4-81608号公报、日本特公平5-13961号公报等中记载的全氟橡胶。

[0102] 提供交联部位的单体是对含氟聚合物提供用于通过交联剂形成交联的交联部位的、具有交联性基团的单体(硫化点单体)。

[0103] 作为提供交联部位的单体,优选为选自由下述单体组成的组中的至少一种:

[0104] 通式(12): $CX^3_2 = CX^3 - R_f^{121}CHR^{121}X^4$

[0105] (式中, X^3 为氢原子、氟原子或 CH_3 , R_f^{121} 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟(聚)氧亚烷基或全氟(聚)氧亚烷基, R^{121} 为氢原子或 CH_3 , X^4 为碘原子或溴原子)所表示的氟单体;

[0106] 通式(13): $CX^3_2 = CX^3 - R_f^{131}X^4$

[0107] (式中, X^3 为氢原子、氟原子或 CH_3 , R_f^{131} 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代聚氧亚烷基或全氟聚氧亚烷基, X^4 为碘原子或溴原子)所表示的氟单体;

[0108] 通式(14): $CF_2 = CFO(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n - X^5$

[0109] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数, X^5 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-CH_2I$)所表示的氟单体;以及

[0110] 通式(15): $CH_2 = CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n - X^6$

[0111] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数, X^6 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或者 $-CH_2OH$)所表示的氟单体;以及、

[0112] 通式(16): $CR^{162}R^{163} = CR^{164} - Z - CR^{165} = CR^{166}R^{167}$

[0113] (式中, R^{162} 、 R^{163} 、 R^{164} 、 R^{165} 、 R^{166} 和 R^{167} 相同或不同,为氢原子或碳原子数1~5的烷基。 Z 为直链或支链状且可以具有氧原子的碳原子数1~18的亚烷基、碳原子数3~18的环亚烷基、至少部分氟化的碳原子数1~10的亚烷基或氧化亚烷基、或者由

[0114] $-(Q)_p - CF_2O - (CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n - CF_2 - (Q)_p -$

[0115] (式中, Q 为亚烷基或氧化亚烷基。 p 为0或1。 m/n 为0.2~5)所表示且分子量为500~10000(全)氟聚氧亚烷基)所表示的单体。

[0116] X^3 优选为氟原子。 R_f^{121} 和 R_f^{131} 优选为碳原子数为1~5的全氟亚烷基。 R^{121} 优选为氢原子。 X^5 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或 $-CH_2I$ 。 X^6 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或 $-CH_2OH$ 。

[0117] 作为提供交联部位的单体,优选为选自由 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CH_2 = CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ 、 $CH_2 = CHCF_2CF_2I$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_2CH = CH_2$ 、 $CH_2 = CH(CF_2)_6CH = CH_2$ 以及 $CF_2 = CFO(CF_2)_5CN$ 组成的组中的至少一种,更优选为选自由 $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 和 $CF_2 = CFOCF_2CF_2CH_2I$ 组成的组中的至少一种。

[0118] 上述氟橡胶中,从高温下的压缩永久变形特性优异的方面出发,玻璃化转变温度优选为-70℃以上、更优选为-60℃以上、进一步优选为-50℃以上。另外,从耐寒性良好的方面出发,优选为5℃以下、更优选为0℃以下、进一步优选为-3℃以下。

[0119] 上述玻璃化转变温度可以如下求出:使用差示扫描量热计(Mettler Toredon公司制造、DSC822e),通过将10mg试样以10℃/min升温而得到DSC曲线,求出表示DSC曲线的二级相变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线的两个交点的中点的温度,将其作为该玻璃化转变温度。

[0120] 上述氟橡胶中,从耐热性良好的方面出发,170℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为150以下、更优选为120以下、进一步优选为110以下。

[0121] 上述氟橡胶中,从耐热性良好的方面出发,140℃的门尼粘度ML(1+20)优选为30以上、更优选为40以上、进一步优选为50以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为180以下、更优选为150以下、进一步优选为110以下。

[0122] 上述氟橡胶中,从耐热性良好的方面出发,100℃的门尼粘度ML(1+10)优选为10以上、更优选为20以上、进一步优选为30以上。另外,从加工性良好的方面出发,优选为120以下、更优选为100以下、进一步优选为80以下。

[0123] 上述门尼粘度可以使用ALPHA TECHNOLOGIES公司制造的门尼粘度计MV2000E型在170℃或140℃、100℃下依据JIS K6300进行测定。

[0124] 作为上述不含氯原子的非含氟橡胶,可以举出丁腈橡胶、氢化丁腈橡胶、苯乙烯·丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、天然橡胶、异戊二烯橡胶、乙烯- α -烯烃橡胶、乙烯- α -烯烃-非共轭二烯橡胶、丙烯酸类橡胶、乙烯系丙烯酸类橡胶、硅酮橡胶、丁基橡胶、乙烯-乙烯基酯橡胶以及乙烯-甲基丙烯酸酯橡胶等。其中优选丁腈橡胶、硅酮橡胶。

[0125] 作为上述不含氯原子的橡胶,从对有机酸的耐久性以及酸的低透过性更为优异、并且比重大的方面出发,优选含氟橡胶,更优选氟橡胶,进一步优选全氟橡胶。

[0126] 本公开的密封构件可以进一步包含除上述树脂和橡胶以外的其他成分。作为上述其他成分,例如可以混配填充剂(炭黑、硫酸钡等)、酸性接受剂、加工助剂(蜡等)、增塑剂、着色剂、稳定剂、粘接助剂、离型剂、导电性赋予剂、导热性赋予剂、表面非粘附剂、柔软性赋予剂、耐热性改善剂、阻燃剂等各种添加剂。相对于上述树脂或橡胶100质量份,上述其他成分的含量优选为0~50质量份、更优选为0~20质量份、进一步优选为0~10质量份。

[0127] 本公开的密封构件可以通过将上述树脂利用切削加工、注射成型、挤出成型、压缩成型等公知的成型方法进行成型而制造。另外,也可以通过将包含上述橡胶和交联剂(以及必要时的交联助剂)的橡胶组合物利用公知的方法进行交联成型而制造。

[0128] 本公开的密封构件在畜产用传感器中是为了防止流体(液体或气体)或异物、优选流体从外部侵入而使用的。作为上述流体,优选液体,更优选家畜的包含有机酸的体液,进一步优选家畜的胃液,特别优选家畜的第一个胃(瘤胃)液。

[0129] 上述密封构件优选防止流体或异物侵入到畜产用传感器的收容检测部或基板的空间内。

[0130] 上述密封构件的形态没有特别限定,可以根据应用部位来决定。例如可以举出密封垫、O型环、垫片等。

[0131] 应用本公开的密封构件的畜产用传感器是留置在家畜的体内并对家畜的状态(pH、温度、运动量(加速度)等)进行检测的传感器。上述畜产用传感器优选按照能够经口施用至家畜中的方式来构成。另外,上述畜产用传感器优选为能够将所获取的数据通过无线进行发送的无线传输式传感器。

[0132] 本公开还涉及具备上述本公开的密封构件的畜产用传感器。本公开的畜产用传感器通过具备本公开的密封构件,即使与胃液等接触也不容易发生劣化,并且胃液等不容易透过,因此能够防止胃液等向内部的侵入,能够防止内部基板等的腐蚀。

[0133] 上述畜产用传感器优选具备壳体。上述壳体优选为能够在内部收容检测部及其他必需部件的构件。另外,本公开的壳体可以按照能够将其一部分进行分离的方式(例如按照主体和盖体的方式)来构成。

[0134] 构成上述壳体的材料没有特别限定,可以使用氟树脂、非氟树脂等树脂;不锈钢等金属等。可以将金属壳体的外表面用树脂被覆。

[0135] 上述壳体的形状没有特别限定,例如可以采用筒状(圆筒状、方筒状等)、瓶状、有底圆筒状、有底方筒状等能够在内部收容检测部及其他必需部件的任意形状。其中优选筒状、瓶状、有底圆筒状、有底方筒状,更优选圆筒状、有底圆筒状。

[0136] 上述畜产用传感器优选具备收容在上述壳体的内部的检测部。作为上述检测部,可以举出pH传感器、温度传感器、压电传感器、加速度传感器、位置传感器等。

[0137] 作为上述家畜,优选反刍动物,可以举出牛(乳牛、肉牛)、羊、山羊等。其中优选牛。

[0138] 上述畜产用传感器优选留置在家畜的内脏内,更优选留置在胃内,进一步优选留置在第一个胃(瘤胃)内,特别优选留置在第一个胃(瘤胃)液内。

[0139] 上述畜产用传感器在家畜体内优选留置1个月以上、更优选留置6个月以上、进一步优选留置1年以上、特别优选留置3年以上。

[0140] 上述畜产用传感器的比重优选为1.8以上、更优选为2.0以上。通过使比重处于上述范围内,容易留置在(沉入到)胃液等体液中。

[0141] 关于上述畜产用传感器的大小,只要能够经口施用至家畜中就没有特别限定,在为圆筒状的情况下,例如可以为直径10~35mm、长度40~150mm。

[0142] 图1中示出了本公开的畜产用传感器的结构的一例,但本公开的畜产用传感器并不限于此。

[0143] 图1中,畜产用传感器10具备壳体11。

[0144] 在壳体11的内部收容有与电池12连接的信号处理电路13。在信号处理电路13中设有加速度传感器14和无线发送机17。另外,温度传感器15和固定型pH传感器16与信号处理电路13电连接。

[0145] 温度传感器15和固定型pH传感器16的一部分在壳体11外露出,以使其与瘤胃液接触。

[0146] 在壳体11设有密封垫1,以使得瘤胃液不会流入到收容有信号处理电路13的空间内。上述密封垫1相当于本公开的密封构件。

[0147] 实施例

[0148] 接着举出实施例更详细地说明本公开,但本公开并不仅限于这些实施例。

[0149] 各实验例中使用的材料如下所示。

- [0150] PTFE:TFE均聚物(熔点:327℃、SSG:2.2)
- [0151] PFA:TFE/PPVE共聚物(熔点:306℃、MFR:14g/10分钟)
- [0152] CPT:CTFE/TFE/PPVE共聚物(熔点:248℃、MFR:30g/10分钟)
- [0153] FEP:TFE/HFP共聚物(熔点:265℃、MFR:7g/10分钟)
- [0154] 全氟橡胶(FFKM):TFE/PMVE共聚物
- [0155] 硅酮橡胶:信越化学公司制造KE-136Y-U
- [0156] 氯丁橡胶(CR):Denka株式会社制造Denka Chloroprene M-40
- [0157] 氯磺化聚乙烯橡胶(CSM):杜邦公司制造Hypalon 40
- [0158] 实施例1~6和比较例1~2
- [0159] 使用各材料,通过使用热压的压缩成型制作出厚度0.2mm、120mmφ的片。对于PTFE,在比熔点高50~70℃的温度下以5MPa的压力进行成型。对于其他树脂,在比熔点高40℃的温度下以3MPa的压力进行成型。对于各橡胶,在100~200℃的温度下通过加压硫化进行交联成型。
- [0160] 使用所得到的片,通过以下的方法对耐化学药品长期耐久性以及药液透过性进行评价。将结果示于表1。
- [0161] <耐化学药品(耐有机酸)长期耐久性>
- [0162] 将试验片(上述片)在乙酸80%水溶液中在50℃下浸渍1个月后,对外观进行观察,按下述基准进行评价。
- [0163] ○:外观无变化(在变色、溶胀、裂纹等外观方面无变化)
- [0164] △:外观稍有变化(在变色、溶胀、裂纹等外观方面稍有变化)
- [0165] ×:外观有显著变化(在变色、溶胀、裂纹等外观方面有显著变化)
- [0166] <药液透过性>
- [0167] 使用氟橡胶制造的O型环20将样品片18(上述片)夹入到图2所示的2个玻璃容器19a和19b(容量均为200ml)的中央。在片的一侧的容器19a中加入200ml的35质量%浓度的盐酸或60质量%浓度的硝酸,在另一侧的容器19b中加入200ml的纯水,置于25℃的恒温槽内(使样品片18的接液面为70mmφ)。在该状态下放置,40天后从纯水侧的容器19b的采样口21进行1ml左右的采样,使用离子色谱(横河电机株式会社制造,IC7000-E)对该纯水中包含的盐酸根离子浓度或硝酸根离子浓度(Yppm)进行定量。使用下式计算出盐酸透过量、硝酸透过量($Xg \cdot cm/cm^2$),求出盐酸的透过系数、硝酸的透过系数。
- [0168] $X=Y \times 200 \times 0.02 \times 10^{-6} / (3.5 \times 3.5 \times 3.14)$
- [0169] [表1]

[0170]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1	比较例 2
材料	PTFE	PFA	CPT	FFKM	FEP	硅酮橡胶	CR	CSM
评价项目								
①耐化学药品长期耐久性	○	○	○	○	○	△	×	×
②药液透过性 35%HCl	7.5×10^{-11}	1.5×10^{-11}	0.3×10^{-11}	4.0×10^{-11}	1.4×10^{-11}	$>1.0 \times 10^{-9}$	$>1.0 \times 10^{-9}$	$>1.0 \times 10^{-9}$
(g·cm/cm ² ·sec) 60%HNO ₃	5.7×10^{-12}	1.5×10^{-12}	0.4×10^{-12}	5.0×10^{-12}	1.3×10^{-12}	$>1.0 \times 10^{-10}$	$>1.0 \times 10^{-10}$	$>1.0 \times 10^{-10}$
综合评价	○	○	○	○	○	△	×	×

[0171] 符号的说明

[0172] 1:密封垫

[0173] 10:畜产用传感器

[0174] 11:壳体

[0175] 12:电池

[0176] 13:信号处理电路

[0177] 14:加速度传感器

[0178] 15:温度传感器

[0179] 16:固定型pH传感器

[0180] 17:无线送信机

[0181] 18:样品片

[0182] 19a和19b:玻璃容器

[0183] 20:O型环

[0184] 21:采样口

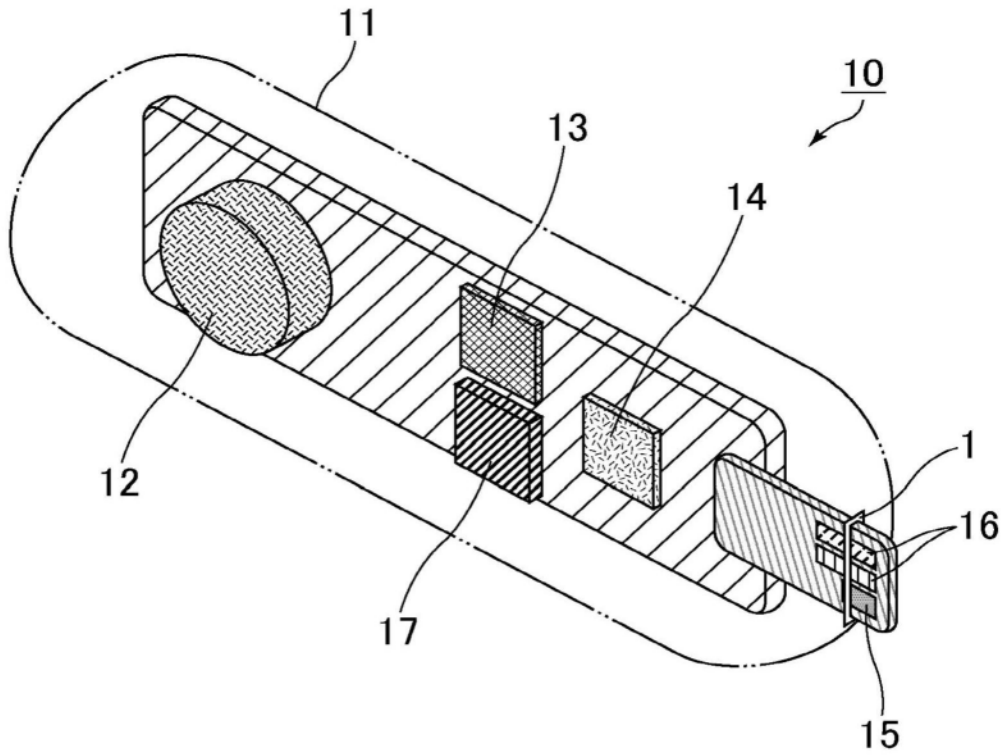


图1

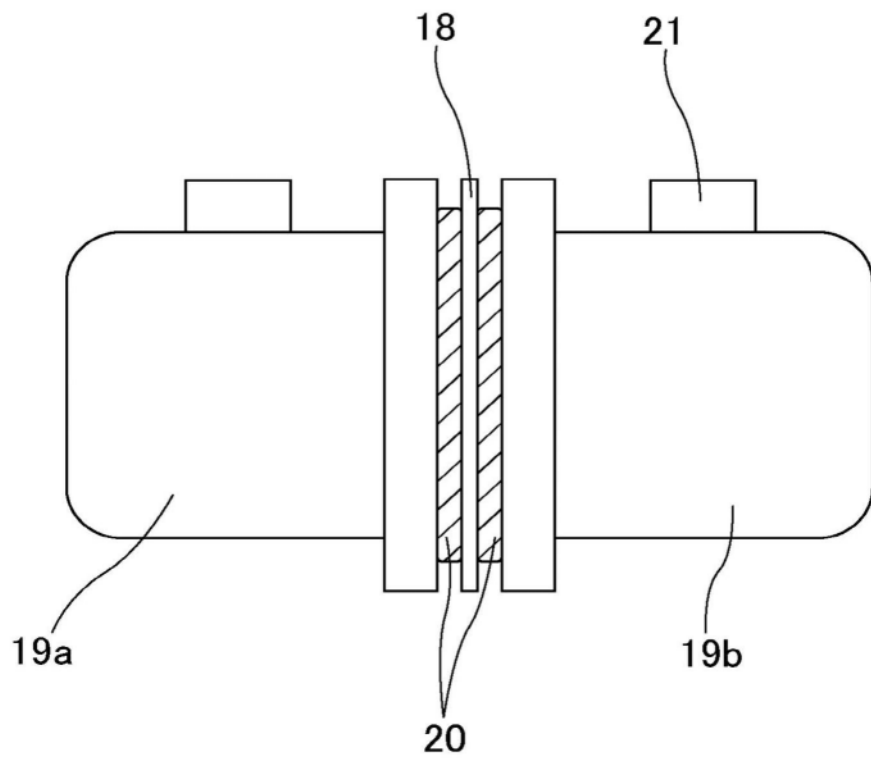


图2