



---

(21)申請案號：112151528

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 29 日

(51)Int. Cl.：

*C08F214/26 (2006.01)*

*C08F216/14 (2006.01)*

*C08L27/12 (2006.01)*

*C08L27/18 (2006.01)*

*C08L29/10 (2006.01)*

*C08K5/18 (2006.01)*

*C08J3/00 (2006.01)*

(30)優先權：2023/01/04

日本

2023-000312

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：矢野遼一 YANO, RYOUICHI (JP)；小西智久 KONISHI, TOMOHISA (JP)；太田大

助 OTA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 70 頁

---

(54)名稱

聚合體混合物、交聯性組成物及物品

(57)摘要

提供一種聚合體混合物，其含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b)，氟彈性體 (a) 含有四氟乙烯單元、氟烷基乙烯基醚單元、及含氮交聯部位，結晶性氟聚合物 (b) 含有四氟乙烯單元、及含氮交聯部位；上述聚合體混合物之熔點為 310 ~ 320°C，上述聚合體混合物中之結晶性氟聚合物 (b) 之含量為：相對於氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之合計質量，為 4.0 ~ 15.0 質量%。

無

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚合體混合物、交聯性組成物及物品

【英文發明名稱】 無

### 【中文】

提供一種聚合體混合物，其含有氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b），氟彈性體（a）含有四氟乙烯單元、氟烷基乙烯基醚單元、及含氮交聯部位，結晶性氟聚合物（b）含有四氟乙烯單元、及含氮交聯部位；上述聚合體混合物之熔點為310~320°C，上述聚合體混合物中之結晶性氟聚合物（b）之含量為：相對於氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）之合計質量，為4.0~15.0質量%。

### 【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚合體混合物、交聯性組成物及物品

【英文發明名稱】 無

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於聚合體混合物、交聯性組成物及物品。

### 【先前技術】

【0002】 專利文獻1中記載一種乳狀液混合物，其係含有下述1)之組成物之微乳狀液及、下述2)之微乳狀液而成者，該1)之組成物之微乳狀液係含有「基本上由四氟乙烯(TFE)、全氟烷基乙基醚(PAVE)及全氟氰基醚(CNVE)單體單元構成之交聯性氟彈性體三元共聚物」而成者，該2)之微乳狀液係含有官能化聚四氟乙烯(PTFE)聚合物而成者，該官能化聚四氟乙烯係含有0.1至3莫耳%之全氟氰基醚(CNVE)而成者；且，上述官能化PTFE聚合物之粒徑為約10nm至100nm。

【0003】 進而，於專利文獻1中記載一種交聯性複合材，其係含有下述1)之組成物及下述2)之組成物而成者，該1)之組成物係含有「基本上由四氟乙烯(TFE)、全氟甲基乙基醚(PMVE)及全氟氰基醚(CNVE)構成之交聯性氟彈性體三元共聚物」而成者，該2)之組成物係含有官能化聚四氟乙烯(PTFE)聚合物而成者，該官能化聚四氟乙烯係粒徑為10nm至100nm且含有交聯性部分而成者，上述交聯性氟彈性體三元共聚物具有未達約3000ppb之金屬含量，進而，於使上述PTFE及氟彈性體三元共聚物交聯而形成交聯之複合材之情形時，於150°C進行測試時，經交聯之上述複合材具有未達50%之壓縮永久變形。

[先前技術文獻]

## [專利文獻]

【0004】 [專利文獻1]日本特表2009-500459號公報

## 【發明內容】

## [發明所欲解決之課題]

【0005】 於本發明中，目的在於提供一種聚合體混合物，其含有氟彈性體及結晶性氟聚合物，且可得到「具有適當的硬度、於高溫時之壓縮永久變形較小，進而，即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大」之物品。

## [解決課題之技術手段]

【0006】 根據本發明，可提供一種聚合體混合物，其含有氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b），氟彈性體（a）含有四氟乙烯單元、氟烷基乙基醚單元、及含氮交聯部位，結晶性氟聚合物（b）含有四氟乙烯單元、及含氮交聯部位；上述聚合體混合物之熔點為310~320°C，上述聚合體混合物中之結晶性氟聚合物（b）之含量為：相對於氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）之合計質量，為4.0~15.0質量%。

## [發明之效果]

【0007】 根據本發明，可提供一種聚合體混合物，其含有氟彈性體及結晶性氟聚合物，且可得到「具有適當的硬度、於高溫時之壓縮永久變形較小，進而，即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大」之物品。

## 【圖式簡單說明】

無

## 【實施方式】

【0008】 以下，對本發明之具體之實施形態詳細地進行說明，但本發明並不限於以下之實施形態。

【0009】 本發明之聚合體混合物含有氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)。

【0010】 專利文獻1中記載有：藉由使用上述交聯性複合材，可得到於150°C進行測試時具有未達50%之壓縮永久變形之複合材。然而，現已明白，此種以往之複合材存在「即便在使用前壓縮永久變形較小之情形時，若於嚴苛的條件下使用，則壓縮永久變形容易變大」之問題。

【0011】 對此，本發明之聚合體混合物由於具備上述構成，因此藉由使用本發明之聚合體混合物，不僅可得到具有適當的硬度且於高溫時之壓縮永久變形較小之物品，還可以得到即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大之物品。雖然尚未明瞭其理由，但推測是由於：不僅在聚合體混合物中氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)兩者皆具有含氮交聯部位，並且將聚合體混合物之熔點及結晶性氟聚合物(b)之含量適當地進行調整，藉此，在聚合體混合物中氟彈性體(a)所具有之含氮交聯部位與結晶性氟聚合物(b)所具有之含氮交聯部位進行共交聯，並以適當的比例在物品中形成共交聯結構。

【0012】 (氟彈性體(a))

本發明之聚合體混合物含有氟彈性體(a)。

【0013】 於本發明中，氟彈性體係指非晶質含氟聚合物。「非晶質」係指含氟聚合物之於示差掃描熱量測定〔DSC〕(升溫速度10°C/分鐘)或者示差熱分析〔DTA〕(升溫速度10°C/分鐘)中呈現之溶解峰( $\Delta H$ )之大小為4.5J/g以下。氟彈性體藉由進行交聯而顯示彈性體特性。彈性體特性意指下述特性，即：可將聚合物延伸，當不再施加對於將聚合物延伸所必須之力時，還能保持其原本之長度。

【0014】 作為氟彈性體，可為部分氟化彈性體，亦可為全氟彈性體，全氟

彈性體因為可得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品，因此較佳。

【0015】 於本發明中，部分氟化彈性體係含有氟單體單元，全氟單體單元之含量相對於總單體單元為未達90莫耳%之含氟聚合物，且係具有20°C以下之玻璃轉移溫度，具有4.5J/g以下之溶解峰 ( $\Delta H$ ) 大小之含氟聚合物。

【0016】 於本發明中，全氟彈性體係指全氟單體單元之含量相對於總單體單元為90莫耳%以上、較佳為91莫耳%以上之氟聚合物，且為具有20°C以下之玻璃轉移溫度，具有4.5J/g以下之溶解峰 ( $\Delta H$ ) 之大小的氟聚合物，進而為氟聚合物所含之氟原子之濃度為71質量%以上、較佳為71.5質量%以上之聚合物。於本發明中，關於氟聚合物所含之氟原子之濃度，係根據構成氟聚合物之各單體之種類與含量，藉由計算求出氟聚合物所含之氟原子之濃度 (質量%)。

【0017】 於本發明中，全氟單體係指於分子中不含碳原子-氫原子鍵之單體。上述全氟單體可為除碳原子及氟原子以外，與碳原子鍵結之幾個氟原子被氫原子取代之單體，亦可為除碳原子以外還具有氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、硼原子或矽原子者。作為上述全氟單體，較佳為全部氫原子被氟原子取代之單體。上述全氟單體不包括賦予交聯部位之單體。

【0018】 賦予交聯部位之單體係指具有「將用以形成交聯之交聯部位賦予氟聚合物之交聯性基」的單體 (硬化點單體 (cure site monomer))。

【0019】 於本發明中，構成氟彈性體 (a)、結晶性氟聚合物 (b) 及聚合體混合物之各單體之含量可藉由根據單體之種類適當組合NMR、FT-IR、元素分析、螢光X射線分析、其他公知之方法而算出。

【0020】 關於氟彈性體 (a) 之於170°C之孟納黏度ML (1+20)，就可賦予物品適當的硬度，得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品的方面而言，較佳

為30以上，更佳為50以上，進而較佳為60以上，再更佳為70以上，較佳為150以下，更佳為130以下，進而較佳為120以下。

【0021】 氟彈性體 (a) 之孟納黏度可藉由調整構成氟彈性體 (a) 之單體之組成、分子量等，來調整至上述範圍。

【0022】 孟納黏度可使用ALPHA TECHNOLOGIES公司製造之孟納黏度計MV2000E型，於170°C，根據JIS K6300來進行測定。

【0023】 關於氟彈性體 (a) 之玻璃轉移溫度，就可賦予物品適當的硬度，得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品的方面而言，較佳為-30°C以上，更佳為-20°C以上，進而較佳為-10°C以上，較佳為10°C以下，更佳為5°C以下，進而較佳為0°C以下。

【0024】 玻璃轉移溫度能夠以下述方式求出：使用示差掃描熱量計 (Hitachi High-Tech Science公司製造，X-DSC7000)，並以20°C/min使3mg試樣升溫，藉此獲得DSC曲線，將表示「DSC曲線之二次轉移前後之基準線的延長線與DSC曲線之反曲點處之切線的2個交點之中點」之溫度作為玻璃轉移溫度而求出。

【0025】 本發明之聚合體混合物所含有之氟彈性體 (a) 含有四氟乙烯 (TFE) 單元、氟烷基乙烯基醚 (FAVE) 單元、及含氮交聯部位。

【0026】 作為形成FAVE單元之FAVE，就可得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品的方面而言，較佳為選自由下述通式所表示之氟單體所組成之群中的至少1種，即：



(式中，Rf<sup>13</sup>表示碳數1~8之全氟烷基) 所表示之氟單體、

通式 (12):  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{14}$

(式中,  $\text{Rf}^{14}$ 係碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀全氟烷基、碳數5~6之環式全氟烷基、包含1~3個氧原子之碳數2~6之直鏈狀或支鏈狀全氟氧烷基)所表示之氟單體、及

通式 (13):  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{15})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

(式中,  $\text{Y}^{15}$ 表示氟原子或三氟甲基。m係1~4之整數。n係1~4之整數)所表示之氟單體。

【0027】 其中,作為FAVE,較佳為通式(11)所表示之氟單體,更佳為選自由 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_3$ (全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE))、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 所組成之群中之至少1種,進而較佳為 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_3$ 。

【0028】 本發明之聚合體混合物所含有之氟彈性體(a)含有含氮交聯部位。含氮交聯部位係含有至少1個氮原子之部位,且係氟彈性體(a)用於形成交聯之部位。

【0029】 作為含氮交聯部位,較佳為含氮交聯性基。作為含氮交聯性基,只要含有至少1個氮原子,且為賦予氟聚合物用於形成交聯之交聯部位之交聯性基,則無特別限定,例如可例舉:氰基、疊氮基、磺醯疊氮基、羰基疊氮基、脘基等。作為含氮交聯性基,就可得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品,進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品之方面而言,較佳為氰基。

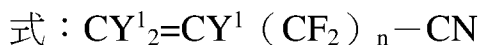
【0030】 於氟彈性體(a)具有氰基作為含氮交聯部位之情形時,氰基可藉由環化三聚化來形成三吡環而進行交聯,或將四胺化合物作為交聯劑來形成咪唑環而進行交聯。藉由如此般形成交聯,可賦予物品適當的硬度及優異的壓縮永久變形特性。

【0031】 含氮交聯部位例如可於製造氟彈性體時,藉由使具有含氮交聯性

基之單體進行共聚，而導入至氟彈性體中。又，含氮交聯部位例如可於製造氟彈性體時，在含氮鏈轉移劑之存在下使單體聚合，藉此導入至氟彈性體中。作為含氮鏈轉移劑，可例舉 $I(CF_2)_nCN$  ( $n$ 係1~15之整數)所表示之化合物。進而，含氮交聯部位例如可於製造氟彈性體後，藉由使生成在氟彈性體之末端的官能基(例如， $-COF$ 、 $-COOH$ 等)與氮反應，而導入至氟彈性體中。

**【0032】** 於氟彈性體(a)之一實施形態中，含有具有含氮交聯性基之單體單元。

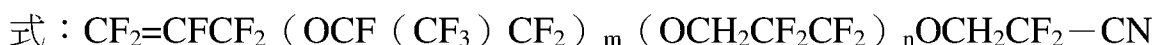
**【0033】** 作為具有含氮交聯性基之單體，較佳為具有氰基之單體。作為具有氰基( $-CN$ 基)之單體，例如可例舉下述式所表示之單體等：



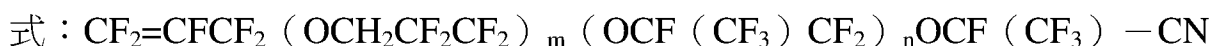
(式中， $Y^1$ 分別獨立，為氫原子或氟原子， $n$ 為1~8之整數)



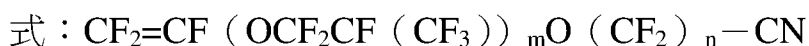
(式中， $Rf^8$ 為 $-(OCF_2)_n-$ 或 $-(OCF(CF_3))_n-$ ， $n$ 為0~5之整數)



(式中， $m$ 為0~5之整數， $n$ 為0~5之整數)



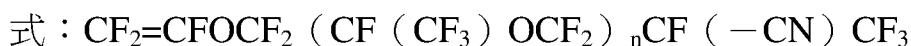
(式中， $m$ 為0~5之整數， $n$ 為0~5之整數)



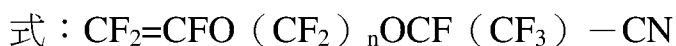
(式中， $m$ 為0~5之整數， $n$ 為1~8之整數)



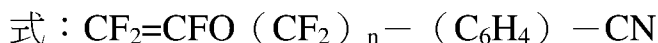
(式中， $m$ 為1~5之整數)



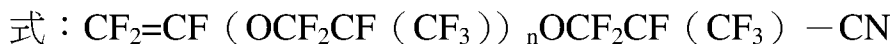
(式中， $n$ 為1~4之整數)



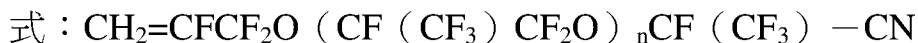
(式中，n為2~5之整數)



(式中，n為1~6之整數)



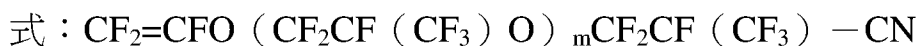
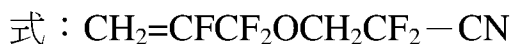
(式中，n為1~2之整數)



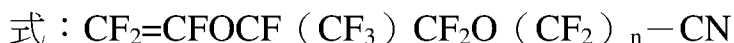
(式中，n為0~5之整數)、



(式中，m為0~5之整數，n為1~3之整數)



(式中，m為0以上之整數)

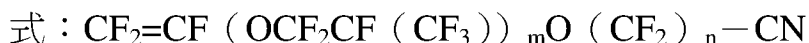


(式中，n為1以上之整數)



，其等可分別單獨使用，或可任意組合使用。

**【0034】** 於上述之中，較佳為



(式中，m為0~5之整數，n為1~8之整數)所表示之單體，更佳為  
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 。

**【0035】** 關於氟彈性體(a)中之含氮交聯部位之含量，於將構成氟彈性

體 (a) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0036】 含氮交聯部位之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0037】 關於氟彈性體 (a) 中之含氮交聯性基之含量，於將構成氟彈性體 (a) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0038】 含氮交聯性基之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0039】 關於氟彈性體 (a) 中之氰基之含量，於將構成氟彈性體 (a) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0040】 氰基之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0041】 關於氟彈性體 (a) 中之具有含氮交聯性基之單體單元之含量，於將構成氟彈性體 (a) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0042】 具有含氮交聯性基之單體單元之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0043】 關於氟彈性體 (a) 中之具有氰基之單體單元之含量，於將構成氟彈性體 (a) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0044】 具有氰基之單體單元之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0045】 作為氟彈性體 (a)，較佳為含有TFE單元、FAVE單元及具有含氮交聯性基之單體單元之共聚體，更佳為含有TFE單元、FAVE單元及具有氰基之單體單元之共聚體，進而較佳為含有TFE單元、PMVE單元及具有氰基之單體單

元之共聚體。

【0046】 關於氟彈性體 (a) 中之TFE單元及FAVE單元之含量，於將構成氟彈性體 (a) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為97.0~99.5莫耳%，更佳為98.0莫耳%以上，進而較佳為98.5莫耳%以上。

【0047】 於含有TFE單元、FAVE單元及具有含氮交聯性基之單體單元之共聚體中，TFE單元/FAVE單元/具有含氮交聯性基之單體單元之含有比例(莫耳%)較佳為44.0~89.9/9.6~54.9/0.5~3.0，更佳為50.0~78.0/20.0~49.5/0.5~2.0，進而較佳為55.0~69.5/30.0~44.5/0.5~1.5。

【0048】 (結晶性氟聚合物 (b))

本發明之聚合體混合物含有結晶性氟聚合物 (b)。

【0049】 於本發明中，結晶性氟聚合物係指部分結晶性含氟聚合物，係氟塑膠。結晶性氟聚合物具有熔點，具有熱塑性，可為熔融加工性，亦可為非熔融加工性。於本發明中，熔融加工性係意指可使用押出機及射出成形機等以往之加工機器，將聚合物熔融並進行加工。

【0050】 結晶性氟聚合物 (b) 之熔點為310~320°C。熔點較佳為311°C以上，更佳為312°C以上，進而較佳為313°C以上，較佳為319°C以下，更佳為318°C以下。

【0051】 若結晶性氟聚合物 (b) 之熔點過低，則有變得難以得到於高溫時之壓縮永久變形較小之物品之虞。若結晶性氟聚合物 (b) 之熔點過高，則有變得難以得到即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大之物品之虞。

【0052】 結晶性氟聚合物 (b) 之熔點例如可藉由調整構成結晶性氟聚合物 (b) 之單體之組成，而調整至上述範圍。若使四氟乙烯單元之含量增加，則有結晶性氟聚合物 (b) 之熔點變高之傾向，若使四氟乙烯單元之含量減少，則

有結晶性氟聚合物 (b) 之熔點變低之傾向。

【0053】 關於結晶性氟聚合物 (b) 之熔點，能以下述方式進行測定，即：準確秤量約10mg沒有加熱至300°C以上之溫度的履歷的結晶性氟聚合物 (b)，並收納至專門之鋁盤，使用TG/DTA (示差熱重量同時測定裝置) 進行測定。在大氣環境下，將鋁盤於25°C至600°C之溫度範圍以10°C/分鐘之條件使其升溫，藉此得到DTA曲線，將所得到之DTA曲線中之波峰所對應的溫度界定為聚合體混合物之熔點。

【0054】 關於結晶性氟聚合物 (b) 之熔點，於在聚合體混合物中顯示熔點之物質僅為結晶性氟聚合物 (b) 之情形時，可視作和聚合體混合物之熔點相同。因此，藉由測定聚合體混合物之熔點，亦可掌握結晶性氟聚合物 (b) 之熔點。

【0055】 本發明之聚合體混合物所含有之結晶性氟聚合物 (b) 含有四氟乙烯 (TFE) 單元、及含氮交聯部位。

【0056】 結晶性氟聚合物 (b) 亦可含有藉由可和TFE共聚之其他單體形成之其它單體單元 (其中，不包含TFE單元及具有含氮交聯性基之單體單元)。

【0057】 作為其它單體 (其中，不包含TFE及具有含氮交聯性基之單體)，只要是可和TFE共聚者，則無特別限定，例如可例舉：六氟丙烯[HFP]等全氟烯烴；三氟氯乙烯[CTFE]等氯氟烯烴；三氟乙烯、偏二氟乙烯[VDF]等含氫之氟烯烴；全氟乙基醚；全氟烷基乙烯：乙烯等。

【0058】 關於結晶性氟聚合物 (b) 中之其它單體單元之含量，相對於構成結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元，較佳為0~0.10莫耳%，更佳為0.06莫耳%以下，進而較佳為0.02莫耳%以下，亦可為0莫耳%。

【0059】 本發明之聚合體混合物所含有之結晶性氟聚合物 (b) 含有含氮交聯部位。含氮交聯部位係含有至少1個氮原子之部位，且係結晶性氟聚合物 (b)

用於形成交聯之部位。

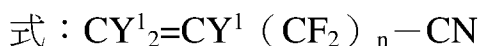
【0060】 作為含氮交聯部位，較佳為含氮交聯性基。作為含氮交聯性基，只要含有至少1個氮原子，為可賦予氟聚合物用於形成交聯之交聯部位之交聯性基，則無特別限定，例如可例舉：氰基、疊氮基、磺醯疊氮基、羰基疊氮基、脒基等。作為含氮交聯性基，就可得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品之方面而言，較佳為氰基。

【0061】 於氟彈性體 (b) 具有氰基作為含氮交聯部位之情形時，氰基可藉由環化三聚化來形成三吡環而進行交聯，或將四胺化合物作為交聯劑來形成咪唑環而進行交聯。藉由如此般形成交聯，可賦予物品適當的硬度及優異的壓縮永久變形特性。

【0062】 含氮交聯部位例如可於製造結晶性氟聚合物時，藉由使具有含氮交聯性基之單體進行共聚，而導入至結晶性氟聚合物中。又，含氮交聯部位例如可於製造結晶性氟聚合物時，在含氮鏈轉移劑之存在下使單體聚合，藉此導入至結晶性氟聚合物中。作為含氮鏈轉移劑，可例舉 $I(CF_2)_nCN$  (n係1~15之整數) 所表示之化合物。進而，含氮交聯部位例如可於製造結晶性氟聚合物後，藉由使生成在結晶性氟聚合物之末端的官能基 (例如， $-COF$ 、 $-COOH$ 等) 與氮反應，而導入至結晶性氟聚合物中。

【0063】 於結晶性氟聚合物 (b) 之一實施形態中，含有具有含氮交聯性基之單體單元。

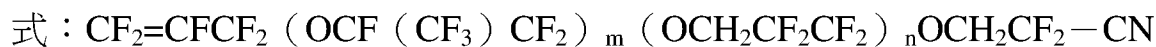
【0064】 作為具有含氮交聯性基之單體，較佳為具有氰基之單體。作為具有氰基 ( $-CN$ 基) 之單體，例如可例舉下述式所表示之單體等：



(式中， $Y^1$ 分別獨立，為氫原子或氟原子，n為1~8之整數)



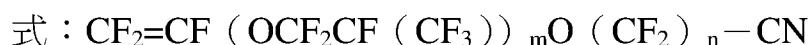
(式中，Rf<sup>8</sup>為—(OCF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—或—(OCF(CF<sub>3</sub>))<sub>n</sub>—，n為0~5之整數)



(式中，m為0~5之整數，n為0~5之整數)



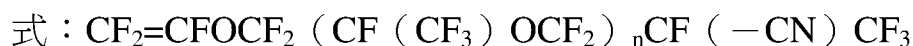
(式中，m為0~5之整數，n為0~5之整數)



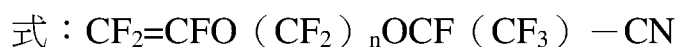
(式中，m為0~5之整數，n為1~8之整數)



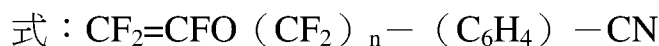
(式中，m為1~5之整數)



(式中，n為1~4之整數)



(式中，n為2~5之整數)



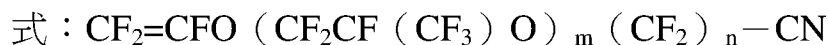
(式中，n為1~6之整數)



(式中，n為1~2之整數)

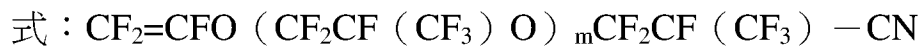


(式中，n為0~5之整數)

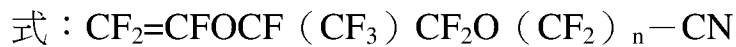


(式中，m為0~5之整數，n為1~3之整數)





(式中， $m$ 為0以上之整數)



(式中， $n$ 為1以上之整數)



，其等可分別單獨使用，或可任意組合使用。

**【0065】** 於上述之中，較佳為



(式中， $m$ 為0~5之整數， $n$ 為1~8之整數)所表示之單體，更佳為  
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 。

**【0066】** 關於結晶性氟聚合物(b)中之含氮交聯部位之含量，於將構成結晶性氟聚合物(b)之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

**【0067】** 含氮交聯部位之含量可藉由紅外線光譜法(IR)來進行測定。

**【0068】** 關於結晶性氟聚合物(b)中之含氮交聯性基之含量，於將構成結晶性氟聚合物(b)之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

**【0069】** 含氮交聯性基之含量可藉由紅外線光譜法(IR)來進行測定。

**【0070】** 關於結晶性氟聚合物(b)中之氟基之含量，於將構成結晶性氟聚合物(b)之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

**【0071】** 氟基之含量可藉由紅外線光譜法(IR)來進行測定。

【0072】 關於結晶性氟聚合物 (b) 中之具有含氮交聯性基之單體單元之含量，於將構成結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0073】 具有含氮交聯性基之單體單元之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0074】 關於結晶性氟聚合物 (b) 中之具有氰基之單體單元之含量，於將構成結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0075】 具有氰基之單體單元之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0076】 作為結晶性氟聚合物 (b)，較佳為含有TFE單元及具有含氮交聯性基之單體單元之共聚體，更佳為含有TFE單元及具有氰基之單體單元之共聚體。

【0077】 關於結晶性氟聚合物 (b) 中之TFE單元之含量，於將構成結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為97.0~99.5莫耳%，更佳為98.0莫耳%以上，進而較佳為98.5莫耳%以上。

【0078】 (聚合體混合物)

本發明之聚合體混合物具有310~320°C之熔點。聚合體混合物之熔點較佳為311°C以上，更佳為312°C以上，進而較佳為313°C以上，較佳為319°C以下，更佳為318°C以下。

【0079】 若聚合體混合物之熔點過低，則有變得難以得到於高溫時之壓縮永久變形較小之物品之虞。若聚合體混合物之熔點過高，則有變得難以得到即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大之物品之虞。若使用不顯示明確之熔點的聚合體混合物，則有變得難以得到具有適當的硬度之物品之虞。

【0080】 聚合體混合物之熔點例如可藉由調整結晶性氟聚合物 (b) 之熔點及結晶性氟聚合物 (b) 之含量來調整至上述範圍。

【0081】 關於聚合體混合物之熔點，能以下述方式進行測定，即：準確秤量約10mg沒有加熱至300°C以上之溫度的履歷的聚合體混合物，並收納至專門之鋁盤，使用TG/DTA (示差熱重量同時測定裝置) 進行測定。在大氣環境下，將鋁盤於25°C至600°C之溫度範圍以10°C/分鐘之條件使其升溫，藉此得到DTA曲線，將所得到之DTA曲線中之波峰所對應的溫度界定為聚合體混合物之熔點。

【0082】 關於聚合體混合物之於170°C之孟納黏度ML (1+20)，就可賦予物品適當的硬度，得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品的方面而言，較佳為30~150，更佳為50以上，進而較佳為60以上，再更佳為70以上，更佳為130以下，進而較佳為120以下。

【0083】 聚合體混合物之孟納黏度例如可藉由調整氟彈性體 (a) 之孟納黏度及氟彈性體 (a) 之含量，來調整至上述範圍。

【0084】 孟納黏度可使用ALPHA TECHNOLOGIES公司製造之孟納黏度計MV2000E型，於170°C，根據JIS K6300來進行測定。

【0085】 關於聚合體混合物之玻璃轉移溫度，就可賦予物品適當的硬度，得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品的方面而言，較佳為-30°C以上，更佳為-20°C以上，進而較佳為-10°C以上，較佳為10°C以下，更佳為5°C以下，進而較佳為0°C以下。

【0086】 玻璃轉移溫度能夠以下述方式求出：使用示差掃描熱量計 (Hitachi High-Tech Science公司製造，X-DSC7000)，並以20°C/min使3mg試樣升溫，藉此獲得DSC曲線，將表示「DSC曲線之二次轉移前後之基準線的延長

線與DSC曲線之反曲點處之切線的2個交點之中點」之溫度作為玻璃轉移溫度而求出。

【0087】 本發明之聚合體混合物含有氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)。關於聚合體混合物中之結晶性氟聚合物(b)之含量，相對於氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)之合計質量，為4.0~15.0質量%。

【0088】 關於聚合體混合物中之結晶性氟聚合物(b)之含量，較佳為4.2質量%以上，更佳為4.4質量%以上，進而較佳為4.6質量%以上，較佳為14.0質量%以下，更佳為13.0質量%以下，進而較佳為12.0質量%以下。

【0089】 若聚合體混合物中之結晶性氟聚合物(b)之含量過少，則變得難以賦予物品適當的硬度。若聚合體混合物中之結晶性氟聚合物(b)之含量過多，則物品之硬度變得過高，或是變得難以得到於高溫時之壓縮永久變形較小之物品，或是變得難以得到即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大之物品。

【0090】 關於聚合體混合物中之結晶性氟聚合物(b)之含量，能以下述方式進行測定，即：準確秤量約10mg沒有加熱至300°C以上之溫度的履歷的聚合體混合物，並收納至專門之鋁盤，使用TG/DTA(示差熱重量同時測定裝置)進行測定。在大氣環境下，將鋁盤於25°C至600°C之溫度範圍以10°C/分鐘之條件使其升溫，藉此得到TG曲線，根據所得到之TG曲線算出重量減少率，藉此來進行界定。通常，聚合體混合物中之氟彈性體(a)在比結晶性氟聚合物(b)更低的溫度熱分解，因此可根據TG曲線分別掌握氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)各自熱分解所導致之重量減少率。

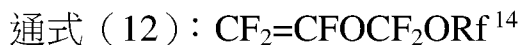
【0091】 又，關於聚合體混合物中之結晶性氟聚合物(b)之含量，於可掌握聚合體混合物之製造條件時，可根據原料之使用量並藉由計算而求出聚合體混合物中之結晶性氟聚合物(b)之含量。

【0092】 本發明之聚合體混合物含有氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)。進而，氟彈性體(a)含有四氟乙烯單元、氟烷基乙基基醚單元、及含氮交聯部位，結晶性氟聚合物(b)含有四氟乙烯單元、及含氮交聯部位。

【0093】 作為形成FAVE單元之FAVE，就可得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品的方面而言，較佳為選自由下述通式所表示之氟單體所組成之群中的至少1種，即：



(式中，Rf<sup>13</sup>表示碳數1~8之全氟烷基)所表示之氟單體、



(式中，Rf<sup>14</sup>係碳數1~6之直鏈狀或支鏈狀全氟烷基、碳數5~6之環式全氟烷基、含有1~3個氧原子之碳數2~6之直鏈狀或支鏈狀全氟氧烷基)所表示之氟單體、及



(式中，Y<sup>15</sup>表示氟原子或三氟甲基。m為1~4之整數。n為1~4之整數)所表示之氟單體。

【0094】 其中，作為FAVE，較佳為通式(11)所表示之氟單體，更佳為選自由CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>3</sub>(全氟(甲基乙基基醚)(PMVE))、CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>及CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>所組成之群中的至少1種，進而較佳為CF<sub>2</sub>=CF-O-CF<sub>3</sub>。

【0095】 關於聚合體混合物中之四氟乙烯單元與氟烷基乙基基醚單元之含有比例，以莫耳比(四氟乙烯單元/氟烷基乙基基醚單元)計，較佳為50/50~70/30，更佳為51/49以上，進而較佳為52/48以上，進而較佳為53/47以上，更佳為69/31以下，進而較佳為68/32以下。又，關於聚合體混合物中之四氟乙烯單元與氟烷基乙基基醚單元之含有比例，以莫耳比(四氟乙烯單元/氟烷基乙

烯基醚單元)計,可為54/46以上,亦可為65/35以下或60/40以下。

【0096】 若莫耳比(四氟乙烯單元/氟烷基乙基醚單元)過高,則有變得難以賦予物品適當的硬度之虞。若莫耳比過低,則有物品之硬度變得過高,變得難以得到於高溫時之壓縮永久變形較小之物品,或是變得難以得到即便於嚴苛的條件下使用後,壓縮永久變形亦不易變大之物品之虞。

【0097】 氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)含有含氮交聯部位。含氮交聯部位係含有至少1個氮原子之部位,且係聚合體混合物中之氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)用於形成交聯之部位。

【0098】 作為含氮交聯部位,較佳為含氮交聯性基。作為含氮交聯性基,只要含有至少1個氮原子,為可賦予氟聚合物用於形成交聯之交聯部位的交聯性基,則無特別限定,例如可例舉:氰基、疊氮基、磺醯疊氮基、羰基疊氮基、脞基等。作為含氮交聯性基,就可得到於高溫時之壓縮永久變形更小之物品,進而可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品的方面而言,較佳為氰基。

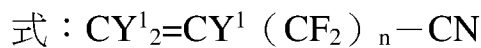
【0099】 於氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)具有氰基作為含氮交聯部位之情形時,氰基可藉由環化三聚化來形成三吡環而進行交聯,或將四胺化合物作為交聯劑來形成咪唑環而進行交聯。藉由如此般形成交聯,可賦予物品適當的硬度及優異的壓縮永久變形特性。

【0100】 含氮交聯部位例如可於製造氟彈性體及結晶性氟聚合物時,藉由使具有含氮交聯性基之單體進行共聚,而導入至結晶性氟聚合物中。又,含氮交聯部位例如可於製造氟彈性體及結晶性氟聚合物時,在含氮鏈轉移劑之存在下使單體聚合,藉此導入至氟彈性體及結晶性氟聚合物中。作為含氮鏈轉移劑,可例舉 $I(CF_2)_nCN$ (n係1~15之整數)所表示之化合物。進而,含氮交聯部位例如可於製造氟彈性體及結晶性氟聚合物後,藉由使生成在氟彈性體及結晶性氟

聚合物之末端的官能基（例如， $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 等）與氮反應，而導入至氟彈性體及結晶性氟聚合物中。

【0101】 於氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）之一實施形態中，含有具有含氮交聯性基之單體單元。

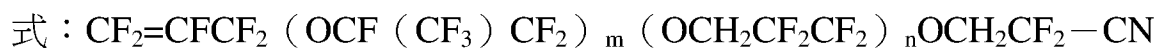
【0102】 作為具有含氮交聯性基之單體，較佳為具有氰基之單體。作為具有氰基（ $-\text{CN}$ 基）之單體，例如可例舉下述式所表示之單體等：



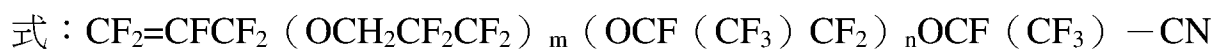
（式中， $\text{Y}^1$ 分別獨立，為氫原子或氟原子， $n$ 為1~8之整數）



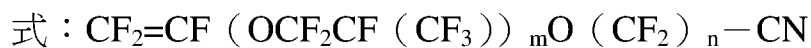
（式中， $\text{Rf}^8$ 為 $-(\text{OCF}_2)_n-$ 或 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_n-$ ， $n$ 為0~5之整數）



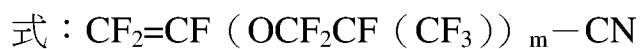
（式中， $m$ 為0~5之整數， $n$ 為0~5之整數）



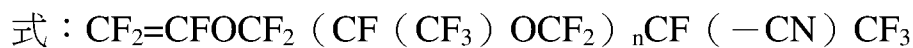
（式中， $m$ 為0~5之整數， $n$ 為0~5之整數）



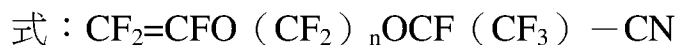
（式中， $m$ 為0~5之整數， $n$ 為1~8之整數）



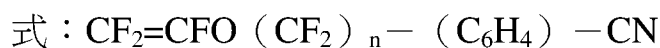
（式中， $m$ 為1~5之整數）



（式中， $n$ 為1~4之整數）



（式中， $n$ 為2~5之整數）



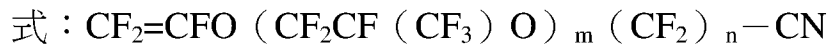
（式中， $n$ 為1~6之整數）



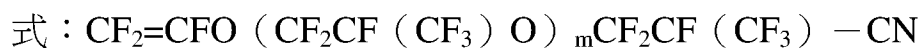
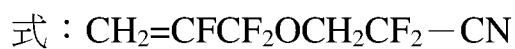
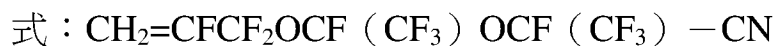
(式中，n為1~2之整數)



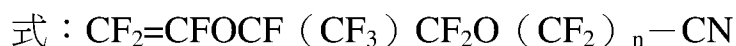
(式中，n為0~5之整數)



(式中，m為0~5之整數，n為1~3之整數)



(式中，m為0以上之整數)

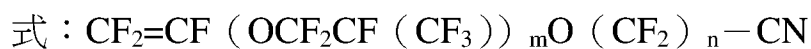


(式中，n為1以上之整數)



，其等可分別單獨使用，或可任意組合使用。

**【0103】** 於上述之中，較佳為



(式中，m為0~5之整數，n為1~8之整數)所表示之單體，更佳為  
 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 。

**【0104】** 關於聚合體混合物中之含氮交聯部位之含量，於將構成氟彈性體

(a)及結晶性氟聚合物(b)之總單體單元設為100莫耳%時，為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

**【0105】** 含氮交聯部位之含量可藉由紅外線光譜法(IR)來進行測定。

【0106】 關於聚合體混合物中之含氮交聯性基之含量，於將構成氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0107】 含氮交聯性基之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0108】 關於聚合體混合物中之氟基之含量，於將構成氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0109】 氟基之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0110】 關於聚合體混合物中之具有含氮交聯性基之單體單元之含量，於將構成氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0111】 具有含氮交聯性基之單體單元之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0112】 關於聚合體混合物中之具有氟基之單體單元之含量，於將構成氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為0.5~3.0莫耳%，更佳為2.0莫耳%以下，進而較佳為1.5莫耳%以下。

【0113】 具有氟基之單體單元之含量可藉由紅外線光譜法 (IR) 來進行測定。

【0114】 關於聚合體混合物中之TFE單元及FAVE單元之含量，於將構成氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，較佳為97.0~99.5莫耳%，更佳為98.0莫耳%以上，進而較佳為98.5莫耳%以上。

【0115】 (聚合體混合物之製造方法)

本發明之聚合體混合物可藉由將氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 混合之製造方法、利用二段聚合來製作氟彈性體 (a) 與結晶性氟聚合物 (b) 之製造

方法等來製造。

**【0116】** 本發明之聚合體混合物較佳為藉由下述方法來製造，即：製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，使水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集。

**【0117】** 於使用藉由混合氟彈性體 (a) 之固形物及結晶性氟聚合物 (b) 之固形物的製造方法而得到之聚合體混合物時，可得到具有適當的硬度，於高溫時之壓縮永久變形較小，進而，即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大之物品。然而，現今已明瞭，藉由使水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集之製造方法而得到之聚合體混合物，比起藉由混合氟彈性體 (a) 之固形物及結晶性氟聚合物 (b) 之固形物的製造方法而得到之聚合體混合物，可得到於高溫時之壓縮永久變形更小，進而於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形增加進一步受到抑制之物品。其理由尚未明瞭，但推測是因為氟彈性體 (a) 所具有之含氮交聯部位與結晶性氟聚合物 (b) 所具有之含氮交聯部位形成共交聯結構之反應順利地進行所致。

**【0118】** 作為製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液之方法，可例舉：混合含有氟彈性體 (a) 之水性分散液與含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液之方法、混合氟彈性體 (a) 之粉末與含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液之方法、混合含有氟彈性體 (a) 之水性分散液與結晶性氟聚合物 (b) 之粉末之方法等。其中，較佳為混合含有氟彈性體 (a) 之水性分散液與含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液之方法。

**【0119】** 作為使水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集之方法，可例舉：混合水性分散液與凝集劑之方法或使水性分散液凍結之方法。作為凝集劑，可使用酸等公知之凝集劑，例如可例舉：鋁鹽、鈣鹽、或鎂鹽，作為有機系凝集劑，可例舉：乙酸銨、碳酸銨等，作為無機酸凝集劑，可例舉：

鹽酸、硝酸、氫氟酸、硫酸、三氟乙酸等。

【0120】 亦可利用水將進行凝集而得之凝集物洗淨，去除凝集物內所存在之少量緩衝液或鹽等雜質後，利用熱風爐或真空乾燥機等使洗淨之凝集物乾燥，藉此製備聚合體混合物。

【0121】 凝集後所得到之聚合體混合物之形態並無特別限定，可為樹膠（gum）、屑粒（crumb）、粉末、顆粒等，較佳為樹膠或屑粒。樹膠（gum）係由聚合體混合物構成之粒狀的小塊，屑粒（crumb）係指聚合體混合物中之氟彈性體（a）在室溫無法以樹膠的形式維持小粒狀的形狀而互相黏著，結果形成無固定形狀之塊狀形態者。

【0122】 本發明之聚合體混合物之製造方法中，作為混合氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）之製造方法，較佳為以下製造方法，即：

（1-1）在水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體（a）之水性分散液，

（1-2）在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物（b）之水性分散液，

（1-3）將含有氟彈性體（a）之水性分散液與含有結晶性氟聚合物（b）之水性分散液混合，藉此製備含有氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）之水性分散液，

（1-4）使水性分散液中之氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）凝集，藉此得到聚合體混合物。

【0123】 含有氟彈性體（a）之水性分散液及含有結晶性氟聚合物（b）之水性分散液之製備可藉由公知之聚合方法來進行。

【0124】 本發明之聚合體混合物之製造方法中，作為利用二段聚合來製作氟彈性體（a）與結晶性氟聚合物（b）之製造方法，較佳為以下製造方法，即：

(2-1) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，然後，

(2-2) 在結晶性氟聚合物 (b) 及水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙烯基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(2-3) 使水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集。

**【0125】** 於上述製造方法中，步驟 (2-1) 中之聚合及步驟 (2-2) 中之聚合可在同一反應容器內進行，亦可在不同反應容器內進行。又，於在同一反應容器內進行時，可在使步驟 (2-1) 中之聚合停止後，開始步驟 (2-2) 中之聚合，亦可在不使步驟 (2-1) 中之聚合停止之情形下，開始步驟 (2-2) 中之聚合。

**【0126】** 於上述製造方法之一實施形態中，

(2-1) 於反應容器內，製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液後，

(2-2) 一邊使上述反應容器內之聚合反應持續進行，一邊將氟烷基乙烯基醚投入上述反應容器內，使四氟乙烯、氟烷基乙烯基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合。

**【0127】** 如此般利用連續聚合反應來製造聚合體混合物，藉此可得到可賦予物品適當的硬度，於高溫時之壓縮永久變形更小之物品，進而可製造可得到於嚴苛的條件下使用後之壓縮永久變形之增加更加受到抑制之物品之聚合體混合物。

**【0128】** 步驟 (2-1) 中之聚合及步驟 (2-2) 中之聚合可使用適當的乳化聚合法來進行。於一實施形態中，在聚合起始劑、界面活性劑及水性介質之存在下進行聚合。

**【0129】** 作為聚合起始劑，可例舉：油溶性自由基聚合起始劑或水溶性自

由基起始劑。

**【0130】** 作為油溶性自由基聚合起始劑，可為公知之油溶性過氧化物，例如可例舉：過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二第二丁酯等過氧化碳酸二烷基酯類；過氧化異丁酸第三丁酯、過氧化特戊酸第三丁酯等過氧化酯類；二第三丁基過氧化物等二烷基過氧化物類等，又，可例舉下述之代表性者：二（ $\omega$ -氫-全氟己醯基）過氧化物、二（ $\omega$ -氫-十二氟庚醯基）過氧化物、二（ $\omega$ -氫-十四氟辛醯基）過氧化物、二（ $\omega$ -氫-十六氟壬醯基）過氧化物、二（全氟丁醯基）過氧化物、二（全氟戊醯基）過氧化物、二（全氟己醯基）過氧化物、二（全氟庚醯基）過氧化物、二（全氟辛醯基）過氧化物、二（全氟壬醯基）過氧化物、二（ $\omega$ -氫-六氟丁醯基）過氧化物、二（ $\omega$ -氫-十氟己醯基）過氧化物、二（ $\omega$ -氫-十四氟辛醯基）過氧化物、 $\omega$ -氫-十二氟庚醯基- $\omega$ -氫十六氟壬醯基-過氧化物、 $\omega$ -氫-六氟丁醯基- $\omega$ -氫-十氟己醯基-過氧化物、 $\omega$ -氫-十二氟庚醯基-全氟丁醯基-過氧化物、二（二氫五氟丁醯基）過氧化物、二（三氫八氟己醯基）過氧化物、二（四氫十一氟辛醯基）過氧化物、二（五氫十四氟癸醯基）過氧化物、二（十一氫三十二氟二十二醯基）過氧化物等二[全氟（或氟氫）醯基]過氧化物類等。

**【0131】** 作為水溶性自由基聚合起始劑，可為公知之水溶性過氧化物，例如可例舉：過硫酸、過硼酸、過氯酸、過磷酸、過碳酸等之銨鹽、鉀鹽、鈉鹽、過順丁烯二酸第三丁酯（t-butyl permaleate）、氫過氧化第三丁酯等。亦可一併包含如亞硫酸鹽類之還原劑，其使用量可相對於過氧化物為0.1~20倍。

**【0132】** 聚合起始劑之添加量並無特別限定，只要於聚合初期一次性地、或逐次地、或連續地添加聚合速度不會顯著降低之程度之量（例如，數ppm之相對於水之濃度）以上即可。上限為能夠自裝置面去除聚合反應熱之範圍。

**【0133】** 作為界面活性劑，可使用非離子性界面活性劑、陰離子性界面活

性劑、陽離子性界面活性劑等，亦可使用如國際公開第2000／029479號，或美國專利申請案公開第2007／0015865號說明書、日本特開2014－540475中所使用之氟系界面活性劑。添加量（相對於溶劑）較佳為10質量ppm～20質量%，更佳為10質量ppm～10質量%，進而較佳為10質量ppm～7質量%，尤佳為50質量ppm～5質量%。

【0134】 又，可使用反應性乳化劑作為界面活性劑。反應性乳化劑只要為各具有1個以上之不飽和鍵結及親水基之化合物，則無特別限定，例如可例舉： $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 。添加量（相對於溶劑）較佳為10～5000質量ppm，更佳為50～5000質量ppm。

【0135】 又，亦可使用各具有1個以上之不飽和鍵結及親水基之化合物之聚合體來取代界面活性劑。作為此種聚合體，例如可例舉： $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COONH}_4$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$ 等之化合物之均聚物。添加量（相對於溶劑）較佳為10質量ppm～10質量%，更佳為50質量ppm～5質量%，進而較佳為50質量ppm～2質量%。

【0136】 作為水性介質，較佳為不帶有鏈轉移性之介質。作為水性介質，可例舉：水、水與水溶性有機溶劑之混合物、或水與非水溶性有機溶劑之混合物。

【0137】 又，可在鏈轉移劑之存在下進行聚合。作為鏈轉移劑，除了上述含氮鏈轉移劑以外，亦可使用碘化合物或溴化合物。作為使用碘化合物或溴化合物進行之聚合方法，例如可例舉：於實質上無氧狀態下，於碘化合物或溴化合物之存在下，加壓並同時於水介質中進行乳化聚合之方法（碘轉移聚合法）。作為使用之碘化合物或溴化合物之代表例，例如可例舉通式：



(式中， $x$ 及 $y$ 分別為 $0\sim 2$ 之整數，且滿足 $1\leq x+y\leq 2$ ， $R^{21}$ 為碳數 $1\sim 16$ 之飽和或不飽和之氟烴基或氯氟烴基、或碳數 $1\sim 3$ 之烴基，亦可包含氧原子)所表示之化合物。藉由使用碘化合物或溴化合物，而將碘原子或溴原子導入至聚合物，從而作為交聯點發揮功能。

**【0138】** 作為碘化合物及溴化合物，例如可例舉：1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘-正丙烷、 $CF_2Br_2$ 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFCIBr_2$ 、 $BrCF_2CFCIBr$ 、 $CFBrClCFCIBr$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟丁烯-1、2-溴-4-碘全氟丁烯-1、苯之單碘單溴取代體、二碘單溴取代體、以及(2-碘乙基)及(2-溴乙基)取代體等，該等化合物可單獨使用，亦可相互組合使用。

**【0139】** 其等之中，就聚合反應性、交聯反應性、獲得容易性等方面而言，較佳為使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

**【0140】** 聚合溫度、聚合壓力及聚合時間視溶劑或聚合起始劑之種類而不同，可為 $-15\sim 150^\circ C$ 、大氣壓 $\sim 12MPa$ 、 $1\sim 24$ 小時。作為聚合起始劑，於使用油性自由基聚合起始劑之情形時，較佳為聚合溫度為 $30\sim 95^\circ C$ 。於使用水性自由基聚合起始劑作為聚合起始劑時，聚合溫度較佳為 $0\sim 100^\circ C$ ，更佳為 $10\sim 95^\circ C$ 。

**【0141】** (交聯性組成物)

藉由將上述聚合體混合物與選自由無機氮化物、有機錫化合物、產生氮之化合物及交聯劑所組成之群中的至少1種進行混合，可製備交聯性組成物。使含有

上述聚合體混合物、以及選自由無機氮化物、有機錫化合物、產生氮之化合物及交聯劑所組成之群中的至少1種之交聯性組成物交聯，可得到物品（交聯物）。

【0142】 作為無機氮化物，並無特別限定，可例舉：氮化矽（ $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）、氮化鋰、氮化鈦、氮化鋁、氮化硼、氮化鈮、氮化鈳等。其等之中，就可供給奈米尺寸之微粒子之方面而言，較佳為氮化矽。

【0143】 作為有機錫化合物，可例舉：四苯基錫、三苯基錫等。

【0144】 作為產生氮之化合物，較佳為於 $40\sim 330^\circ\text{C}$ 產生氮之化合物。

【0145】 作為氮產生化合物，較佳為脲或其衍生物、銨鹽，更佳為脲或銨鹽，進而較佳為脲。作為銨鹽，可為有機銨鹽，亦可為無機銨鹽。又，作為氮產生化合物，亦可為與微量之水反應而產生氮者。

【0146】 作為脲之衍生物，可例舉：聯二脲（biurea）、硫脲、脲鹽酸鹽、縮二脲等。

【0147】 作為有機銨鹽，可例舉：苯甲酸銨、己二酸銨、鄰苯二甲酸銨等非氟系之羧酸或磺酸之銨鹽。

【0148】 作為無機銨鹽，可例舉：日本特開平9-111081號公報中所記載之化合物，例如硫酸銨、碳酸銨、硝酸銨、磷酸銨等。

【0149】 又，作為氮產生化合物，亦可例舉：乙醛氮、六亞甲基四胺、甲脒、甲脒鹽酸鹽、甲脒乙酸鹽、胺基甲酸第三丁酯、胺基甲酸苄酯、鄰苯二甲醯胺等。

【0150】 作為上述交聯劑，可例舉：於過氧化物交聯、多元醇交聯、聚胺交聯、三吡交聯、嘔唑交聯、咪唑交聯、及噻唑交聯中所使用之交聯劑。

【0151】 於過氧化物交聯中使用之交聯劑，只要為於熱或氧化還原系統之存在下可容易地產生過氧自由基的有機過氧化物即可，具體而言，例如可例舉：1,1-雙（第三丁基過氧基）-3,5,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二

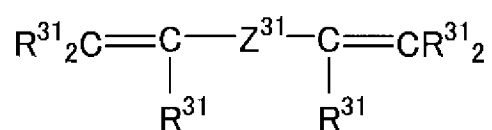
氫過氧化物、二第三丁基過氧化物 (PERBUTYLD)、第三丁基異丙苯基過氧化物(PERBUTYLC)、二異丙苯基過氧化物(Percumyl D、Percumyl D-40、Percumyl D-40MB (T))、 $\alpha,\alpha$ -雙(第三丁基過氧基)-對二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)己烷(Perhexa 25B、Perhexa 25B-40)、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)-己炔-3(Perhexyne 25B、Perhexyne 25B-40)、苯甲醯過氧化物、第三丁基過氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷(Perhexa 25Z)、過氧化順丁烯二酸第三丁酯(t-Butyl MA)、過氧化異丙基碳酸第三丁酯(PERBUTYL I-75)、甲基乙基酮過氧化物(Permek D (DR)、Permek H (HR、HY)、Permek N (NR、NY)、Permek S (SR)、Permek F (FR)、Permek G (GR、GY))、環己酮過氧化物(Perhexa H)、乙醯丙酮過氧化物(Percure AH、AL)、1,1-二(第三己基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷(Perhexa TMH)、1,1-二(第三己基過氧基)環己烷(Perhexa HC)、1,1-二(第三丁基過氧基)-2-甲基環己烷(Perhexa MC)、1,1-二(第三丁基過氧基)環己烷(Perhexa C-80 (S)、Perhexa C-75 (EB)、Perhexa C (C)、Perhexa C-40、Perhexa C-40MB (S))、2,2-二(第三丁基過氧基)丁烷(Perhexa 22)、4,4-二-(第三丁基過氧基)戊酸丁酯(Perhexa V、Perhexa V-40 (F))、2,2-二(4,4-二-(第三丁基過氧基)環己基)丙烷(PERTETRA A)、對薄荷烷氫過氧化物(PERMENTA H)、二異丙基苯氫過氧化物(Percumyl P)、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物(PEROCTA H)、異丙苯氫過氧化物(Percumyl H-80)、第三丁基氫過氧化物(PERBUTYL H-69)、二(2-第三丁基過氧基異丙基)苯(PERBUTYLP、PERBUTYLP-40、Peroxymon F-40、PERBUTYLP-40MB (K))、二第三己基過氧化物(Perhexyl D)、二異丁醯基過氧化物(PEROYL IB)、二(3,5,5-三甲基己醯基)過氧化物(PEROYL 355 (S))、二月桂醯基過氧化物(PEROYL L)、二琥珀酸過氧化物(PEROYL SA)、二-(3-甲基苯甲醯基)

過氧化物、苯甲醯基（3-甲基苯甲醯基）過氧化物、及二苯甲醯基過氧化物之聚合體混合物(Nyper BMT-K40、Nyper BMT-M)、二苯甲醯基過氧化物(Nyper BW、Nyper BO、Nyper FF、Nyper BS、Nyper E、Nyper NS)、二(4-甲基苯甲醯基)過氧化物(Nyper PMB)、過氧化二碳酸二正丙酯(PEROYL NPP-50M)、過氧化二碳酸二異丙酯(PEROYL IPP-50、PEROYL IPP-27)、過氧化二碳酸二(4-第三丁基環己基)酯(PEROYL TCP)、過氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(PEROYL OPP)、過氧化二碳酸二第二丁酯(PEROYL SBP)、過氧化新癸酸異丙苯酯(Percumyl ND、Percumyl ND-50E)、過氧化新癸酸1,1,3,3-四甲基丁酯(PEROCTA ND、PEROCTA ND-50E)、過氧化新癸酸第三己酯(PERHEXYL ND、PERHEXYL ND-50E)、過氧化新癸酸第三丁酯(PERBUTYL ND、PERBUTYL ND-50E)、過氧化新庚酸第三丁酯(PERBUTYL NHP)、過氧化特戊酸第三己酯(PERHEXYL PV、PERHEXYL PV-50E)、過氧化特戊酸第三丁酯(PERBUTYL PV、PERBUTYL PV-40E)、過氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯(PEROCTA O)、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己醯基過氧基)己烷(Perhexa 250)、過氧化2-乙基己酸第三己酯(PERHEXYL O、Percure HO(N))、過氧化2-乙基己酸第三丁酯(PERBUTYL O、Percure O)、過氧化異丙基單碳酸第三己酯(PERHEXYL I)、過氧化-3,5,5-三甲基己酸第三丁酯(PERBUTYL 355)、過氧化月桂酸第三丁酯(PERBUTYLL)、過氧化-2-乙基己基單碳酸第三丁酯(PERBUTYLE)、過氧化苯甲酸第三己酯(PERHEXYL Z)、過氧化乙酸第三丁酯(PERBUTYL A)、過氧化-3-甲基苯甲酸第三丁酯及過氧化苯甲酸第三丁酯之聚合體混合物(PERBUTYL ZT)、過氧化苯甲酸第三丁酯(PERBUTYL Z)、過氧化烯丙基單碳酸第三丁酯(Peromer AC)、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧基羰基)二苯甲酮(BTTB-25)、2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷(Nofmer BC-90)等。其中，較佳為二烷基類型。進而，特佳為2,5-二甲基

—2,5—二(第三丁基過氧基)己烷。通常考慮到活性—O—O—之量、分解溫度等來選擇有機過氧化物之種類以及使用量。

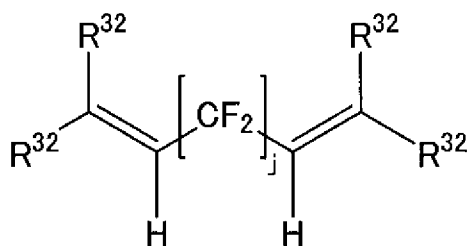
【0152】 又，作為可用於該情形之交聯助劑，只要為對過氧自由基與聚合物自由基具有反應活性之化合物即可，例如可例舉：具有—CH=CH<sub>2</sub>、—CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>、—CF=CF<sub>2</sub>、—C(CF<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>、—C(CH<sub>3</sub>)=CF<sub>2</sub>、—CF=CF(CF<sub>3</sub>)、—CF=CF(CH<sub>3</sub>)、—C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=CF<sub>2</sub>、—CF=CF(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)、—CH=CF<sub>2</sub>、—CF=CHF、—C(CF<sub>3</sub>)=CHF、—CF=CH(CF<sub>3</sub>)、—CH=CF(CF<sub>3</sub>)等官能基之多官能性化合物(各式中之「C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>」表示苯基)。具體而言，例如可例舉：氰尿酸三烯丙酯、異氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、三丙烯醯基縮甲醛、偏苯三酸三烯丙酯、N,N'—正伸苯基雙馬來醯亞胺、對苯二甲酸二丙炔酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、對苯二甲酸四烯丙酯醯胺、磷酸三烯丙酯、雙馬來醯亞胺、氟化異氰尿酸三烯丙酯(1,3,5—參(2,3,3—三氟—2—丙烯基)—1,3,5—三吡啶2,4,6—三酮)、參(二烯丙基胺)—S—三吡啶、亞磷酸三烯丙酯、N,N—二烯丙基丙烯醯胺、1,6—二乙基十二氟己烷等。

【0153】 又，作為與過氧化物交聯劑一併使用之交聯助劑，可例舉：通式(31)：

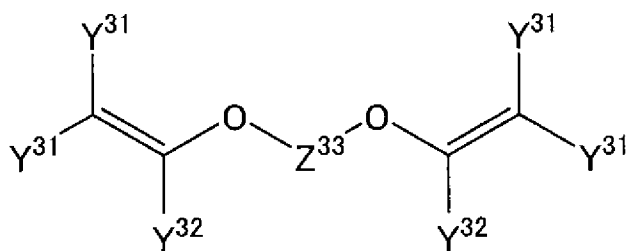


(式中，6個R<sup>31</sup>分別獨立，為H、鹵素原子、或可插入醚鍵之任意選擇性地經鹵化之具有1~5個碳原子的基，Z<sup>31</sup>為任意選擇性地含有雜原子之線狀或支鏈狀的碳數1~18之任意選擇性地經鹵化之伸烷基、伸環烷基、或(全)氟聚氧伸烷基)所表示之化合物。

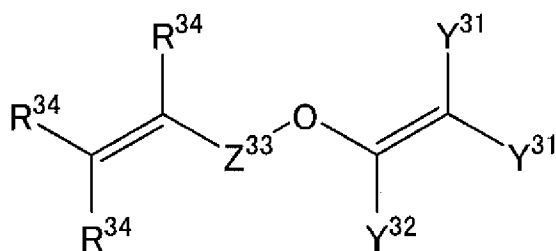
【0154】 作為通式(31)所表示之化合物，可例舉：通式(32)：



(式中,  $j$  為 2~10 之整數, 較佳為 4~8 之整數, 4 個  $\text{R}^{32}$  分別獨立, 為 H、F 或碳數 1~5 之烷基或 (全) 氟烷基) 所表示之化合物、通式 (33):

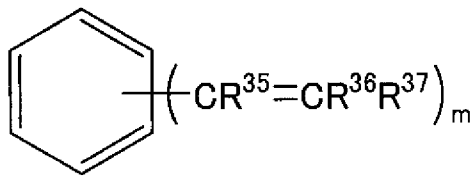


(式中,  $\text{Y}^{31}$  分別獨立, 為 F、Cl 或 H,  $\text{Y}^{32}$  分別獨立, 為 F、Cl、H 或  $\text{OR}^{33}$  (此處,  $\text{R}^{33}$  為可部分地實質上或完全氟化或氯化之支鏈或直鏈之烷基),  $\text{Z}^{33}$  為可插入醚鍵之任意選擇性地經氟化之具有 2~10 個碳原子的二價基, 較佳為  $\text{Z}^{33}$  為  $m$  為 3~5 之整數之  $-(\text{CF}_2)_m-$  基, 通式 (33) 所表示之化合物較佳為  $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_5-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ ) 所表示之化合物、通式 (34):



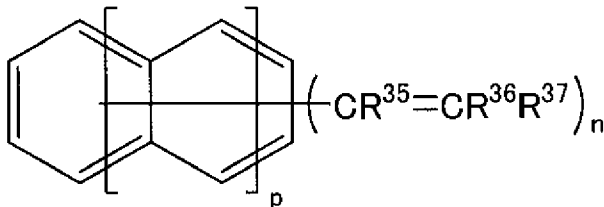
(式中,  $\text{Y}^{31}$ 、 $\text{Y}^{32}$  及  $\text{Z}^{33}$  如上所述,  $\text{R}^{34}$  分別獨立, 為 H、F 或碳數 1~5 之烷基或 (全) 氟烷基) 所表示之化合物等。

**【0155】** 作為與交聯劑、或過氧化物交聯劑一併使用之交聯助劑, 可例舉具有至少 1 個通式 (35):

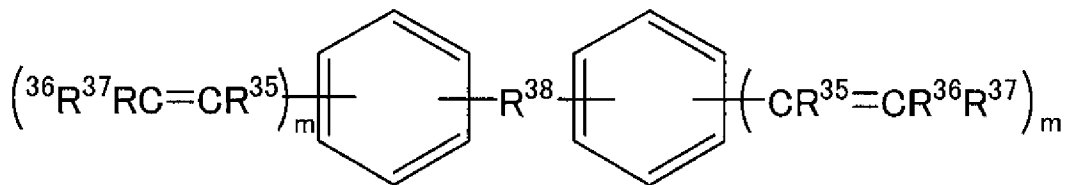


【0156】 (式中， $R^{35} \sim R^{37}$ 分別獨立，為氫原子、氟原子、烷基、氟化烷基、或經取代或未經取代之芳基， $R^{35} \sim R^{37}$ 中之至少1個為氟原子或包含氟原子之基。 $m$ 為1~5之整數。於 $m$ 為2以上之情形時， $m$ 個 $R^{35} \sim R^{37}$ 各自可相同，亦可不同。苯環之氫原子可經取代) 所表示之結構之化合物。於 $m$ 為1之情形時，較佳為具有2個以上之該結構。

【0157】 作為具有通式(36)所表示之結構之化合物，可例舉：通式(36)：



【0158】 (式中， $R^{35} \sim R^{37}$ 如上所述。 $p$ 為0~2之整數， $n$ 為2~6之整數) 所表示之化合物、通式(37)：



【0159】 (式中， $R^{35} \sim R^{37}$ 如上所述。 $R^{38}$ 為單鍵結鍵、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、含雜原子基、經取代或未經取代之伸烷基、經取代或未經取代之伸環烷基、或是經取代或未經取代之伸芳基。 $m$ 為1~5之整數。該等基可一部分或全部氟化) 所表示之化合物等。

【0160】 作為含雜原子基，只要為含有雜原子之二價基，則無特別限定。作為雜原子，可例示：氧原子、氮原子、硫原子、硼原子、磷原子。

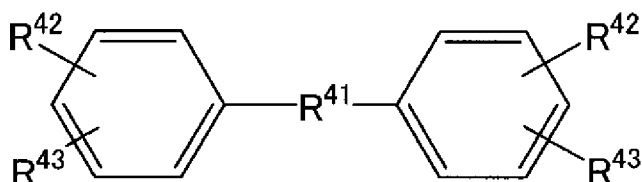
【0161】 作為用於多元醇交聯之交聯劑，可例舉雙酚A、雙酚AF等多元醇

化合物。

【0162】 作為用於聚胺交聯之交聯劑，可例舉：六亞甲基二胺胺基甲酸酯、N,N'-二苯亞烯丙基-1,6-己二胺、4,4'-雙(胺基環己基)甲烷胺基甲酸酯等多元胺化合物。

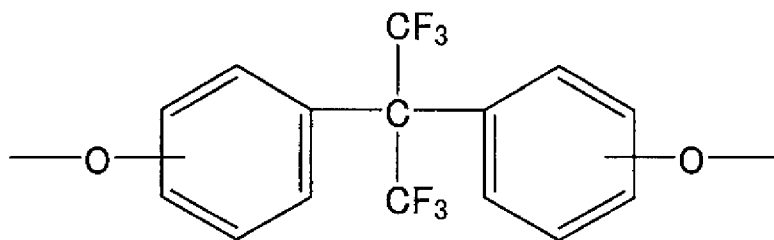
【0163】 作為用於嘮唑交聯、咪唑交聯、噻唑交聯之交聯劑，例如可例舉：  
通式(41)：

【0164】



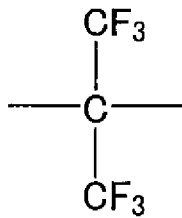
【0165】 (式中， $R^{41}$  為  $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、碳數1~6之伸烷基、碳數1~10之全氟伸烷基或單鍵結鍵、或

【0166】



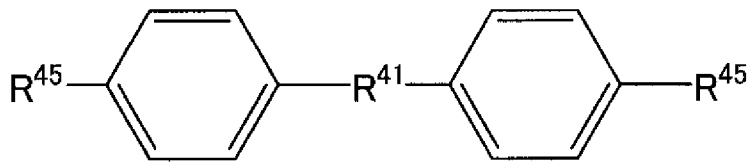
【0167】 所表示之基， $R^{42}$ 及 $R^{43}$ 中之一個為 $-NH_2$ ，另一個為 $-NHR^{44}$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-SH$ ， $R^{44}$ 為氫原子、氟原子或一價之有機基，較佳為 $R^{42}$ 為 $-NH_2$ 且 $R^{43}$ 為 $-NHR^{44}$ 。作為碳數1~6之伸烷基之較佳具體例，可例舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基等，作為碳數1~10之全氟伸烷基，可例舉：

【0168】

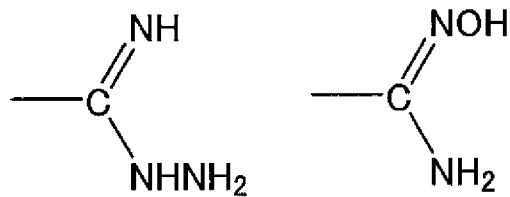


【0169】 等。再者，該等化合物於日本特公平2-59177號公報、日本特開平8-120146號公報等中已知為雙二胺基苯基化合物之例示) 所表示之雙二胺基苯基系交聯劑、雙胺基苯酚系交聯劑、雙胺基苯硫酚系交聯劑；通式(42)：

【0170】

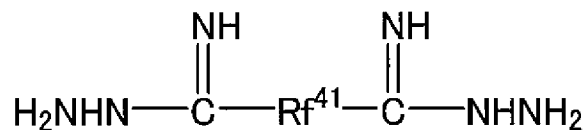


(R<sup>41</sup>如上所述，R<sup>45</sup>分別獨立，為以下基中之任一者)



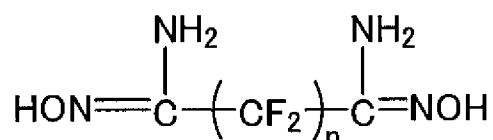
【0171】 所表示之雙脒脞(bisamidrazone)系交聯劑；通式(43)：

【0172】



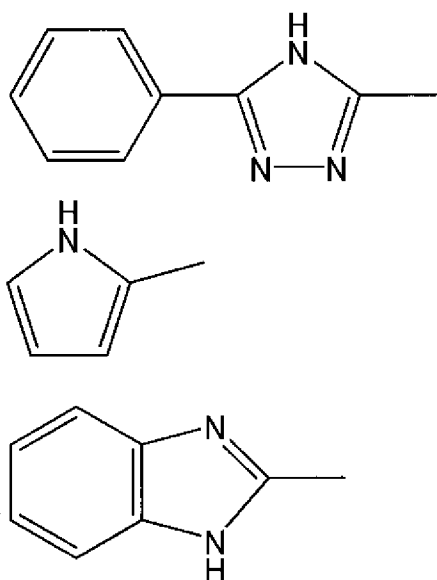
【0173】 (式中，Rf<sup>41</sup>為碳數1~10之全氟伸烷基) 所表示之脒脞系交聯劑；或通式(44)：

【0174】



【0175】 (式中， $n$ 為1~10之整數)所表示之雙胺肟 (bisamidoxime) 系交聯劑；及通式 (45):  $\text{HN}=\text{CR}^{45}\text{R}^{46}$

(式中， $\text{R}^{45}$ 選自由H、 $\text{NH}_2$ 、及 $\text{NHR}^{47}$ 所組成之群， $\text{R}^{46}$ 選自由Ph、 $\text{SO}_2\text{H}$ 、 $\text{NR}^{48}\text{R}^{49}$ 、2-吡啶、及 $\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 所組成之群， $\text{R}^{47}$ 選自由Ph、 $\text{NH}_2$ 、及CN所組成之群， $\text{R}^{48}$ 選自由H、 $\text{NPh}$ 、 $\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 、碳數1~8之直鏈烷基、及碳數1~8之分枝烷基所組成之群，且 $\text{R}^{49}$ 選自由Ph、 $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CSNH}_2$ 、 $\text{CNHNH}_3^+\text{Cl}^-$ 、對苯基CN、



及 $\text{COPh}$ 所組成之群)所表示之化合物等。

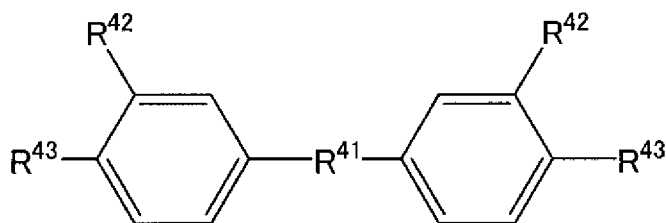
【0176】 又，作為交聯劑，亦可例舉通式 (46):  $\text{X}^{41}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^{50}-(\text{CH}_2)_m-\text{X}^{41}$  (式中， $\text{X}^{41}$ 分別獨立，為炔基、腓基或 $\text{Y}^{41}\text{pN}_3$  ( $\text{Y}^{41}$ 為 $\text{SO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4$ 或 $\text{CO}$ ， $p$ 為0或1)， $n$ 、 $m$ 獨立地為1~4之整數， $\text{R}^{50}$ 選自由

- i) 碳數3~10之氟伸烷基、
- ii) 碳數3~10之氟伸烷氧基、
- iii) 經取代之伸芳基、

iv) 包含偏二氟乙烯及全氟(甲基乙烯基醚)之共聚合單元之低聚物、  
 v) 包含偏二氟乙烯及六氟丙烯之共聚合單元之低聚物、  
 vi) 包含四氟乙烯及全氟(甲基乙烯基醚)之共聚合單元之低聚物、及  
 vii) 包含四氟乙烯及烴烯烴之共聚合單元之低聚物所組成之群)所表示之交  
 聯劑。

【0177】 作為特佳之交聯劑,可例舉:具有複數個3-胺基-4-羥基苯基、  
 或3-胺基-4-巰基苯基之化合物、或通式(47):

【0178】



【0179】 (式中,  $R^{41}$ 、 $R^{42}$ 及 $R^{43}$ 如上所述)所表示之化合物,具體而言,  
 例如為:2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷(通用名稱:雙(胺基苯  
 酚)AF)、2,2-雙(3-胺基-4-巰基苯基)六氟丙烷、四胺基苯、雙-3,4-  
 二胺基苯基甲烷、雙-3,4-二胺基苯基醚、2,2-雙(3,4-二胺基苯基)六氟丙  
 烷、2,2-雙[3-胺基-4-(N-苯基胺基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[3-胺基-  
 4-(N-甲基胺基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[3-胺基-4-(N-乙基胺基)苯  
 基]六氟丙烷、2,2-雙[3-胺基-4-(N-丙基胺基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[3-  
 胺基-4-(N-全氟苯基胺基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[3-胺基-4-(N-  
 苄基胺基)苯基]六氟丙烷等。

【0180】 其等之中,作為交聯劑,就耐熱性、耐蒸氣性、耐胺性、良好之  
 交聯性之方面而言,較佳為2,2-雙[3-胺基-4-(N-苯基胺基)苯基]六氟丙  
 烷。

【0181】 關於選自由無機氮化物、有機錫化合物、產生氨之化合物及交聯劑所組成之群中之至少1種的含量，相對於聚合體混合物100質量份，較佳為0.05質量份以上，更佳為0.1質量份以上，進而較佳為0.2質量份以上，尤佳為0.3質量份以上，且較佳為10質量份以下，更佳為5.0質量份以下，進而較佳為2.0質量份以下，尤佳為1.0質量份以下。

【0182】 (其他成分)

交聯性組成物亦可含有交聯劑以外之其他成分。

【0183】 作為其他成分，例如可例舉填料。

【0184】 作為填料，可例舉：聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺等具有醯亞胺結構之醯亞胺系填料；聚芳酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚醯酮、聚醯酮、聚氧基苯甲酸酯 (polyoxybenzoate) 等工程塑膠製之有機填料；氧化矽、氧化鋁、氧化鈮等金屬氧化物填料；碳化矽、碳化鋁等金屬碳化物；氮化矽、氮化鋁等金屬氮化物填料；碳黑、氟化鋁、氟化碳等無機填料。

【0185】 其等之中，就各種電漿之遮蔽效果之方面而言，較佳為碳黑、氧化鋁、氧化矽、氧化鈮、碳化矽、氮化矽、聚醯亞胺、氟化碳。

【0186】 又，上述無機填料、有機填料可單獨地摻合，或亦可組合兩種以上摻合。

【0187】 特別是於不需要高純度且無污染性之領域中，可視需要摻合於組成物中摻合之通常之添加物，例如加工助劑、塑化劑、著色劑等，亦可摻合1種或1種以上與上述者不同之常用之交聯劑或交聯助劑。

【0188】 交聯性組成物亦可含有有機鹼性化合物。作為有機鹼性化合物，可例舉：

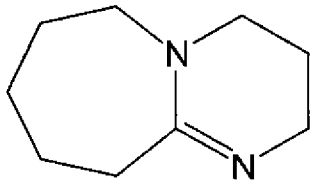
式： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ 之十八胺；

式： $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 之芥酸醯胺；

式： $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 之油醯胺；

式： $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ 之六亞甲基二胺；

式：



之1,8-二氮雜雙環十一烷-7-烯 (DBU) 等。

**【0189】** 上述交聯性組成物可藉由將聚合體混合物及交聯劑等其他成分混合來進行製備。混合可使用通常之聚合物用加工機械、例如開放式滾筒 (open roll)、班布里混合機、捏合機、密閉式混合機等進行。

**【0190】** 上述交聯性組成物可較佳地用作用以進行交聯成形而獲得物品之成形材料。

**【0191】** (物品)

本發明之物品可藉由使上述交聯性組成物交聯而得到。本發明之物品具有適當的硬度，於高溫時之壓縮永久變形較小，進而即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大。

**【0192】** 又，根據本發明，可提供一種物品，其於 $300^\circ\text{C}$ 放置70小時後測定之壓縮永久變形為50%以下，於 $200^\circ\text{C}$ 放置70小時後並於 $70^\circ\text{C}$ 放置70小時後測定之壓縮永久變形為未達50%，根據ASTM D2240測定之硬度為65以上。本發明之物品具有適當的硬度，於高溫時之壓縮永久變形較小，進而即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大。被賦予壓縮永久變形及硬度之特徵的本發明之物品較佳為含有聚合物。作為聚合物，較佳為上述聚合體混合物。

**【0193】** 以下針對藉由使上述交聯性組成物交聯而得之物品、以及被賦予壓縮永久變形及硬度之特徵的物品兩者進行說明。

**【0194】** 物品之硬度 (ShoreA, 峰值) 較佳為65以上，更佳為67以上。硬

度之上限並無特別限定，可為90以下，可為80以下。物品之硬度可根據JIS K6253來進行測定。

**【0195】** 如上所述，本發明之物品具有適當的硬度。因此，例如於將本發明之物品用作密封材時，即便在強力地封緊之情形，物品亦不易崩壞，即便於高溫使用之情形，亦不易產生龜裂。若物品之硬度過低，則變得難以強力地封緊，或是變得於高溫使用之情形時容易產生龜裂。若硬度過高，則變得難以壓縮物品，因此有變得難以得到優異的密封性之虞。

**【0196】** 於300°C放置70小時後測定之物品之壓縮永久變形(300°C)較佳為50%以下，更佳為45%以下，進而較佳為40%以下，再更佳為35%以下。壓縮永久變形(300°C)可藉由下述方式算出：將物品於以25%之壓縮率進行了壓縮之狀態下，於300°C放置70小時後，解除壓縮，並於23°C放置30分鐘後，測定壓縮前後之物品之厚度，從而算出壓縮永久變形。

**【0197】** 如上所述，本發明之物品即便於在超過300°C這樣的高溫使用之情形時，壓縮永久變形亦較小。

**【0198】** 於200°C放置70小時後並於70°C放置70小時後測定之物品之壓縮永久變形(200°C)較佳為未達50%，更佳為45%以下，進而較佳為40%以下。壓縮永久變形(200°C)可藉由下述方式算出：將物品於以25%之壓縮率進行了壓縮之狀態下，於200°C放置70小時，進而，於70°C放置70小時後，解除壓縮，並於20°C放置30分鐘後，測定壓縮後之物品之厚度，從而算出壓縮永久變形。

**【0199】** 如此，本發明之物品即便於嚴苛的條件下使用後，壓縮永久變形亦不易變大。例如，於將本發明之物品用作半導體製造裝置之密封材之情形，在半導體製造裝置運轉時，有密封材於被壓縮之狀態下並於200°C以上之溫度使用之情況。之後，若停止半導體製造裝置之運轉，則密封材保持在被壓縮之狀態，緩慢地冷卻至室溫後，在室溫下放置。因此，密封材被要求可承受在此種嚴苛的

條件下使用之特性。本發明之物品不管是高溫密封性、或是低溫密封性皆優異，可承受在此種嚴苛的條件下使用。

**【0200】** 作為自交聯性組成物獲得物品之方法，可例舉下述方法：藉由將交聯性組成物作為成形材料來進行成形而獲得預成形體後，使預成形體交聯。自組成物獲得預成形體之方法可為通常之方法，可藉由下述公知之方法進行，即：利用模具進行加熱壓縮之方法、壓入至已加熱之模具之方法、利用擠出機進行擠出之方法等。於軟管或電線等擠出製品之情形時，可藉由於擠出後利用蒸氣等進行加熱交聯而獲得物品。

**【0201】** 上述交聯被稱為一次交聯，能以一次交聯、二次交聯之順序來進行。一次交聯較佳為於150~250°C進行5~120分鐘，更佳為於170~200°C進行5~60分鐘。作為交聯手段，只要使用公知之交聯手段即可，例如可例舉加壓交聯等。

**【0202】** 二次交聯較佳為於250~320°C進行2~48小時，更佳為於280~310°C進行5~24小時。又，二次交聯亦可於180~320°C進行2~24小時，亦可於190~310°C進行5~20小時。亦可使溫度變化保持在該溫度範圍。作為交聯手段，只要使用公知之交聯手段即可，例如可例舉烘箱交聯等。關於交聯，例如可於空氣環境下或氮氣環境下進行。

**【0203】** 本發明之物品可適宜用作特別需要耐熱性之半導體製造裝置之密封材、特別是要進行高密度電漿照射之半導體製造裝置之密封材。作為上述密封材，可例舉：O形環、角形環、墊片、襯墊、油封、軸承封、端頭密封等。

此外，亦可用作半導體製造裝置中使用之各種聚合物製品，例如隔膜、管、軟管、各種橡膠輥、帶等。又，亦可用作塗佈用材料、襯裏用材料。

**【0204】** 再者，本發明中所謂半導體製造裝置並不特別限於用以製造半導體之裝置，其廣泛地包含用以製造液晶面板或電漿面板之裝置等、於需要高度潔

淨度之半導體領域中所使用之製造裝置整體，例如可例舉如下所述者。

【0205】 (1) 蝕刻裝置

乾式蝕刻裝置

電漿蝕刻裝置

反應性離子蝕刻裝置

反應性離子束蝕刻裝置

濺鍍蝕刻裝置

離子束蝕刻裝置

濕式蝕刻裝置

灰化裝置

(2) 清洗裝置乾式蝕刻清洗裝置

UV/O<sub>3</sub>清洗裝置

離子束清洗裝置

雷射光束清洗裝置

電漿清洗裝置

氣體蝕刻清洗裝置

萃取清洗裝置

索氏萃取清洗裝置

高溫高壓萃取清洗裝置

微波萃取清洗裝置

超臨界萃取清洗裝置

(3) 曝光裝置

步進機

塗佈機、顯影機

(4) 研磨裝置

CMP裝置

(5) 成膜裝置

CVD裝置

濺鍍裝置

(6) 擴散、離子注入裝置

氧化擴散裝置

離子注入裝置

【0206】 本發明之物品例如作為CVD裝置、電漿蝕刻裝置、反應性離子蝕刻裝置、灰化裝置或準分子雷射曝光機之密封材發揮優異性能。

【0207】 以上，對實施形態進行了說明，但應理解能夠於不脫離申請專利範圍之主旨及範圍而進行形態或詳細內容之多種變更。

【0208】 <1>根據本發明之第1觀點，可提供一種聚合體混合物，

其含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b)，

氟彈性體 (a) 含有四氟乙烯單元、氟烷基乙烯基醚單元、及含氮交聯部位，

結晶性氟聚合物 (b) 含有四氟乙烯單元、及含氮交聯部位；

上述聚合體混合物之熔點為310~320°C，

上述聚合體混合物中之結晶性氟聚合物 (b) 之含量為：相對於氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之合計質量，為4.0~15.0質量%。

<2>根據本發明之第2觀點，可提供如第1觀點之聚合體混合物，其中，

上述聚合體混合物於170°C之孟納黏度為70~120。

<3>根據本發明之第3觀點，可提供如第1或第2觀點之聚合體混合物，其中，

於將構成氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，上述聚合體混合物中之含氮交聯部位之含量為0.5~3.0莫耳%。

<4>根據本發明之第4觀點，可提供如第1至第3中任一觀點之聚合體混合物，其中，

上述聚合體混合物中之四氟乙烯單元與氟烷基乙炔基醚單元之含有比例，以莫耳比（四氟乙烯單元／氟烷基乙炔基醚單元）計，為50／50～70／30。

<5>根據本發明之第5觀點，可提供如第1至第4中任一觀點之聚合體混合物，其中，

氟彈性體（a）中之上述氟烷基乙炔基醚單元係全氟（甲基乙炔基醚）單元。

<6>根據本發明之第6觀點，可提供如第1至第5中任一觀點之聚合體混合物，其中，

氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）含有具有含氮交聯性基之單體單元。

<7>根據本發明之第7觀點，可提供如第1至第6中任一觀點之聚合體混合物，其係藉由下述製造方法來得到，該製造方法係：製備含有氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）之水性分散液，並使上述水性分散液中之氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）凝集。

<8>根據本發明之第8觀點，可提供如第1至第7中任一觀點之聚合體混合物，其係藉由下述製造方法來得到，該製造方法係：

（1-1）在水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙炔基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體（a）之水性分散液，

（1-2）在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物（b）之水性分散液，

（1-3）將含有氟彈性體（a）之水性分散液與含有結晶性氟聚合物（b）之水性分散液混合，藉此製備含有氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）之水性分散液，

（1-4）使上述水性分散液中之氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）凝集，

藉此得到上述聚合體混合物。

<9>根據本發明之第9觀點，可提供如第1至第8中任一觀點之聚合體混合物，其中，

於將構成氟彈性體 (a) 之總單體單元設為100莫耳%時，氟彈性體 (a) 中之含氮交聯部位之含量為0.5~3.0莫耳%。

<10>根據本發明之第10觀點，可提供如第1至第9中任一觀點之聚合體混合物，其中，

於將構成結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，結晶性氟聚合物 (b) 中之含氮交聯部位之含量為0.5~3.0莫耳%。

<11>根據本發明之第11觀點，可提供如第1至第7中任一觀點之聚合體混合物，其係藉由下述製造方法來得到，該製造方法係：

(2-1) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，然後，

(2-2) 在結晶性氟聚合物 (b) 及水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙烯基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(2-3) 使上述水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集。

<12>根據本發明之第12觀點，可提供一種交聯性組成物，其含有

第1至第11中任一觀點之聚合體混合物、以及選自由無機氮化物、有機錫化合物、產生氮之化合物及交聯劑所組成之群中的至少1種。

<13>根據本發明之第13觀點，可提供一種藉由使交聯性組成物交聯而得到之物品，

上述交聯性組成物係第12觀點之交聯性組成物。

<14>根據本發明之第14觀點，可提供如第13觀點之物品，

其於300°C放置70小時後測定之壓縮永久變形為50%以下，

於200°C放置70小時後並於70°C放置70小時後測定之壓縮永久變形為未達50%，

根據ASTM D2240測定之硬度為65以上。

<15>根據本發明之第15觀點，可提供一種第1至第10中任一觀點之聚合體混合物之製造方法，其包含下述步驟：

(1-1) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙烯基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 之水性分散液，

(1-2) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(1-3) 將含有氟彈性體 (a) 之水性分散液與含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液混合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(1-4) 使上述水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集，藉此得到上述聚合體混合物。

<16>根據本發明之第16觀點，可提供一種第1至第7及第11中任一觀點之聚合體混合物之製造方法，其包含下述步驟：

(2-1) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，然後，

(2-2) 在結晶性氟聚合物 (b) 及水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙烯基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(2-3) 使上述水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集，藉此得到上述聚合體混合物。

<17>根據本發明之第17觀點，可提供如第16觀點之製造方法，其中，

(2-1) 於反應容器內，製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液後，

(2-2) 一邊使上述反應容器內之聚合反應持續進行，一邊將氟烷基乙烯基醚投入上述反應容器內，使四氟乙烯、氟烷基乙烯基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合。

<18>根據本發明之第18觀點，可提供一種具有下述特性之物品，

其於300°C放置70小時後測定之壓縮永久變形為50%以下，

於200°C放置70小時後並於70°C放置70小時後測定之壓縮永久變形為未達50%，

根據ASTM D2240測定之硬度為65以上。

#### [實施例]

【0209】 繼而，舉出實施例對本發明之實施形態進行說明，但本發明並不僅限於相關實施例。

【0210】 實施例之各數值係藉由以下之方法測得。

【0211】 (孟納黏度)

聚合體混合物及氟彈性體之孟納黏度 (ML (1+20)) 係使用 ALPHA TECHNOLOGIES公司製造之孟納黏度計MV2000E型，於170°C根據JIS K6300來進行測定。

【0212】 (單體組成)

聚合體混合物、氟彈性體及結晶性氟聚合物之單體組成係利用<sup>19</sup>F-NMR分析來求出。其中，關於含氟基單體單元係利用下述方法 (IR) 來求出含量。

【0213】 (氟基含量及含氟基單體單元之含量)

聚合體混合物、氟彈性體及結晶性氟聚合物之氟基含量及含氟基單體單元

之含量係利用紅外線光譜法（IR）來進行測定。

**【0214】** （玻璃轉移溫度）

聚合體混合物之玻璃轉移溫度能夠以下述方式求出：使用示差掃描熱量計（Hitachi High-Tech Science公司製造，X-DSC7000），並以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 使3mg試樣升溫，藉此獲得DSC曲線，將表示「DSC曲線之二次轉移前後之基準線的延長線與DSC曲線之反曲點處之切線的2個交點之中點」之溫度作為玻璃轉移溫度而求出。

**【0215】** （結晶性氟聚合物（b）之含量）

關於聚合體混合物中之結晶性氟聚合物（b）之含量，能以下述方式進行測定，即：準確秤量約10mg沒有加熱至 $300^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度的履歷的聚合體混合物，並收納至專門之鋁盤，使用TG/DTA（示差熱重量同時測定裝置）進行測定。在大氣環境下，將鋁盤於 $25^{\circ}\text{C}$ 至 $600^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之條件使其升溫，藉此得到TG曲線，根據所得到之TG曲線算出重量減少率，藉此來進行界定。

將聚合體混合物中之結晶性氟聚合物（b）相對於氟彈性體（a）及結晶性氟聚合物（b）之合計質量的含量示於表1。

**【0216】** （熔點）

關於聚合體混合物之熔點，能以下述方式進行測定，即：準確秤量約10mg沒有加熱至 $300^{\circ}\text{C}$ 以上之溫度的履歷的聚合體混合物，並收納至專門之鋁盤，使用TG/DTA（示差熱重量同時測定裝置）進行測定。在大氣環境下，將鋁盤於 $25^{\circ}\text{C}$ 至 $600^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之條件使其升溫，藉此得到DTA曲線，將所得到之DTA曲線中之波峰對應於的溫度界定為聚合體混合物之熔點。針對氟彈性體有無熔點，亦使用聚合體混合物之熔點之測定方法來進行確認。表1中，「N.D」係表示在DTA曲線無法確認到明確的波峰。

**【0217】** （硬度（ShoreA） Peak）

使用厚度2mm之物品，根據JIS－K6253測定硬度（Shore A）（峰值）。

**【0218】** （壓縮永久變形（300°C））

壓縮永久變形係依據ASTM D395或JIS K6262所記載之方法測得。使用壓縮裝置，於常溫，將實施例及比較例中所製作之O形環壓縮至壓縮率25%（將厚度（線徑）3.5mm之O形環壓縮至厚度2.625mm）。

繼而，將固定有被壓縮之O形環之壓縮裝置靜置於電爐內，以300°C放置70小時後，自電爐卸除壓縮裝置。自壓縮裝置卸除O形環，將卸除之O形環於恆溫室中以23°C放置30分鐘，測定O形環之厚度（ $t_2$ ）。藉由下述式，求出壓縮永久變形。再者，壓縮永久變形越接近0%，則意味著物品之壓縮永久變形特性越優異。

$$\text{壓縮永久變形 (\%)} = (t_0 - t_2) / (t_0 - t_1) \times 100$$

$t_0$ ：O形環之原先之厚度（mm）

$t_1$ ：隔片之厚度（mm）

$t_2$ ：壓縮試驗後之O形環之厚度（mm）

於上述之試驗中， $t_0=3.5\text{mm}$ ， $t_1=2.625\text{mm}$ 。

**【0219】** （壓縮永久變形（200°C→70°C））

壓縮永久變形係依據ASTM D395或JIS K6262所記載之方法測得。使用壓縮裝置，於常溫，將實施例及比較例中所製作之O形環壓縮至壓縮率25%（將厚度（線徑）3.5mm之O形環壓縮至厚度2.625mm）。

繼而，將固定有被壓縮之O形環之壓縮裝置靜置於電爐內，以200°C放置70小時後，自電爐卸除壓縮裝置。然後，將固定有被壓縮之O形環之壓縮裝置靜置於其他電爐中，於70°C放置70小時。自壓縮裝置卸除O形環，將卸除之O形環於恆溫室中以23°C放置30分鐘，測定O形環之厚度（ $t_2$ ）。藉由下述式，求出壓縮永久變形。

$$\text{壓縮永久變形 (\%)} = (t_0 - t_2) / (t_0 - t_1) \times 100$$

$t_0$ ：O形環之原先之厚度（mm）

$t_1$ ：隔片之厚度（mm）

$t_2$ ：壓縮試驗後之O形環之厚度（mm）

於上述之試驗中， $t_0 = 3.5\text{mm}$ ， $t_1 = 2.625\text{mm}$ 。

#### 【0220】 實施例1

將43g之全氟己酸銨鹽及0.08g之碳酸銨加入內容積2L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水790g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至 $54.5^\circ\text{C}$ ，加入0.33g之 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ （CNVE）後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入3.0g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.27g之CNVE直至追加25.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入40.4g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE/PMVE=56.0/44.0mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入185.0g之TFE/PMVE=56.0/44.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計4.7g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在 $70^\circ\text{C}$ 真空乾燥24小時，得到218g之聚合體混合物。

【0221】 所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為 $317.7^\circ\text{C}$ ，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物（b）之含量為10.6wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為 $-4.6^\circ\text{C}$ 。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=55.2/44.8mol%，根據IR分析可知CNVE為0.57mol%。又，孟納黏度為72。

#### 【0222】 實施例2

將43g之全氟己酸銨鹽及0.08g之碳酸銨加入內容積2L之SUS製高壓釜後，加

入去離子脫氣水790g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.16g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入1.6g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.38g之CNVE直至追加20.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入40.4g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE/PMVE=54.0/46.0mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入185.0g之TFE/PMVE=54.0/46.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計4.7g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到213g之聚合體混合物。

【0223】 所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為316.5°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物（b）之含量為9.4wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.0°C。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=53.5/46.5mol%，根據IR分析可知CNVE為0.56mol%。又，孟納黏度為86。

### 【0224】 實施例3

將145g之全氟己酸銨鹽及0.26g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.65g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入8.5g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.65g之CNVE直至追加34.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入145g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE/PMVE=58.0/42.0mol%

之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入660g之TFE/PMVE=58.0/42.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計14.3g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到718g之聚合體混合物。

【0225】 所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為313.7°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物(b)之含量為5.5wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.3°C。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=58.6/41.4mol%，根據IR分析可知CNVE為0.55mol%。又，孟納黏度為90。

#### 【0226】 實施例4

將145g之全氟己酸銨鹽及0.26g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.54g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入5.4g之過硫酸銨(APS)來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.65g之CNVE直至追加34.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入145g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE/PMVE=58.0/42.0mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入660g之TFE/PMVE=58.0/42.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計14.3g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到700g之聚合體混合物。

【0227】 所得到之聚合體混合物進行TG／DTA測定之結果，熔點顯示為314.3°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物（b）之含量為5.0wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.3°C。又，根據NMR分析，TFE／PMVE=58.9／41.1mol%，根據IR分析可知CNVE為0.57mol%。又，孟納黏度為115。

#### 【0228】 實施例5

將145g之全氟己酸銨鹽及0.26g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.54g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入9.2g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.97g之CNVE直至追加51.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入145g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE／PMVE=58.0／42.0mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入660g之TFE／PMVE=58.0／42.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計14.3g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到730g之聚合體混合物。

【0229】 所得到之聚合體混合物進行TG／DTA測定之結果，熔點顯示為314.4°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物（b）之含量為7.6wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.5°C。又，根據NMR分析，TFE／PMVE=58.1／41.9mol%，根據IR分析可知CNVE為0.53mol%。又，孟納黏度為87。

#### 【0230】 實施例6

將145g之全氟己酸銨鹽及0.26g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，

加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.54g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入7.2g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.97g之CNVE直至追加51.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入124g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE/PMVE=62.5/37.5mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入720g之TFE/PMVE=62.5/37.5mol%之追加氣體。同時，連續加入總計14.3g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到700g之聚合體混合物。

【0231】 所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為312.9°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物（b）之含量為5.9wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-4.1°C。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=63.5/36.5mol%，根據IR分析可知CNVE為0.55mol%。又，孟納黏度為111。

#### 【0232】 實施例7

將145g之全氟己酸銨鹽及0.26g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至67.5°C，加入0.54g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.36MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入1.1g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.36MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.45g之CNVE直至追加42.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.26MPa，然後加入115g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE/PMVE=64.5/35.5mol%

之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入724g之TFE/PMVE=64.5/35.5mol%之追加氣體。同時，連續加入總計17.4g之CNVE。又，在聚合速度開始降低時，適當加入APS之2質量%水溶液。聚合開始後所加入之APS之2質量%水溶液合計為20mL。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到730g之聚合體混合物。

【0233】 所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為317.5°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物(b)之含量為5.2wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-2.6°C。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=66.2/33.8mol%，根據IR分析可知CNVE為0.61mol%。又，孟納黏度為111。

#### 【0234】 實施例8

將145g之全氟己酸銨鹽及0.26g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至67.5°C，加入0.54g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.36MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入1.1g之過硫酸銨(APS)來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.36MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.97g之CNVE直至追加51.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.26MPa，然後加入115g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE/PMVE=64.5/35.5mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入724g之TFE/PMVE=64.5/35.5mol%之追加氣體。同時，連續加入總計17.4g之CNVE。又，在聚合速度開始降低時，適當加入APS之2質量%水溶液。聚合開始後所加入之APS之2質量%水溶液合計為20mL。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，

並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到742g之聚合體混合物。

【0235】 所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為316.2°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物 (b) 之含量為7.2wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-2.8°C。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=66.6/33.4mol%，根據IR分析可知CNVE為0.59mol%。又，孟納黏度為108。

#### 【0236】 比較例1

將43g之全氟己酸銨鹽及0.08g之碳酸銨加入內容積2L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水790g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.16g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入1.6g之過硫酸銨 (APS) 來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.19g之CNVE直至追加10.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入40.4g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE/PMVE=54.0/46.0mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入198.0g之TFE/PMVE=54.0/46.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計5.0g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到213g之聚合體混合物。

【0237】 所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，無法進行觀測，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物 (b) 之含量為3.6wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.4°C。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=54.4/45.6mol%，根據IR分析可知CNVE為0.56mol%。又，孟納黏度為96。

**【0238】 比較例2**

將155g之全氟己酸銨鹽及0.28g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2880g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入2.24g之CNVE後，添加TFE / PMVE=24.0 / 76.0mol%之混合氣體使壓力至0.85MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入15.0g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以反應壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入810g之TFE / PMVE=58.0 / 42.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計25.6g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到828g之聚合體混合物。

**【0239】** 所得到之聚合體混合物進行TG / DTA測定之結果，無法觀測到熔點，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物（b）之含量為0wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.2°C。又，根據NMR分析，TFE / PMVE=58.0 / 42.0mol%，根據IR分析可知CNVE為1.20mol%。又，孟納黏度為80。

**【0240】 比較例3**

將43g之全氟己酸銨鹽及0.08g之碳酸銨加入內容積2L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水790g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.64g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入2.2g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.49g之CNVE直至追加17.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入40.4g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE / PMVE=58.0 / 42.0mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入198.0g之TFE / PMVE=58.0 / 42.0mol%之追加氣

體。同時，連續加入總計4.7g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到217g之聚合體混合物。

【0241】 所得到之聚合體混合物進行TG／DTA測定之結果，熔點顯示為304.0°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物（b）之含量為8.0wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.0°C。又，根據NMR分析，TFE／PMVE=58.0／42.0mol%，根據IR分析可知CNVE為0.58mol%。又，孟納黏度為92。

#### 【0242】 比較例4

將43g之全氟己酸銨鹽及0.08g之碳酸銨加入內容積2L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水790g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.16g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入1.8g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.08g之CNVE直至追加22.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後加入40.4g之PMVE。加入PMVE後，降壓至0.735MPa，然後將TFE／PMVE=58.0／42.0mol%之追加氣體導入反應容器內，並以壓力成為0.85MPa之方式導入。然後，以壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入188.0g之TFE／PMVE=58.0／42.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計4.8g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到213g之聚合體混合物。

【0243】 所得到之聚合體混合物進行TG／DTA測定之結果，熔點顯示為328.0°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物（b）之含量為10.0wt%。又，根

據DSC測定，玻璃轉移溫度為 $-5.0^{\circ}\text{C}$ 。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=58.0/42.0mol%，根據IR分析可知CNVE為0.58mol%。又，孟納黏度為86。

**【0244】 氟彈性體 (a) 之合成例**

將155g之全氟己酸銨鹽及0.28g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2880g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至 $54.5^{\circ}\text{C}$ ，加入1.21g之CNVE後，添加TFE/PMVE=24.0/76.0mol%之混合氣體使壓力至0.85MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入15.0g之過硫酸銨 (APS) 來作為聚合起始劑。以反應壓力恆定在0.85MPa之方式繼續導入810g之TFE/PMVE=58.0/42.0mol%之追加氣體。同時，連續加入總計19.8g之CNVE。當加入所有追加氣體及CNVE時，停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之水性分散液之一部分以硝酸水凝集後，進行水洗，在 $70^{\circ}\text{C}$ 真空乾燥24小時。

**【0245】** 所得到之氟彈性體 (a) 進行TG/DTA測定之結果，未觀測到熔點，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物 (b) 之含量為0wt%。又，根據NMR分析，TFE/PMVE=58.0/42.0mol%，根據IR分析可知CNVE為0.60mol%。又，孟納黏度為74。

**【0246】 結晶性氟聚合物 (b1) 之合成例**

將145g之全氟己酸銨鹽及0.26g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至 $54.5^{\circ}\text{C}$ ，加入0.54g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入5.4g之過硫酸銨 (APS) 來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.65g之CNVE直至追加34.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得

到之分散液之一部分以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時。

【0247】 所得到之結晶性氟聚合物（b1）根據IR分析可知CNVE為0.90mol%。

【0248】 結晶性氟聚合物（b2）之合成例

將145g之全氟己酸銨鹽及0.26g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.1g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入5.4g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計0.04g之CNVE直至追加34.0g之TFE。最後加入TFE完成後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之分散液之一部分以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時。

【0249】 所得到之結晶性氟聚合物（b2）從IR分析可知CNVE為0.10mol%。

【0250】 結晶性氟聚合物（b3）之合成例

將145g之全氟己酸銨鹽及2.16g之碳酸銨加入內容積6L之SUS製高壓釜後，加入去離子脫氣水2660g。將反應容器密封，系統內部以氮進行置換而去除氧。將反應容器升溫至54.5°C，加入0.54g之CNVE後，添加TFE使壓力至0.29MPa，並維持壓力與槽內溫度。加入5.4g之過硫酸銨（APS）來作為聚合起始劑。以使反應壓力恆定在0.29MPa之方式添加TFE，並連續添加總計1.71g之CNVE直至追加34.0g之TFE。最後加入TFE後，將槽內壓力降壓至0.19MPa，然後停止攪拌，將反應容器減壓至成為大氣壓力，並將水性分散液從反應容器取出並冷卻。將得到之分散液之一部分以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時。

【0251】 所得到之結晶性氟聚合物（b3）根據IR分析可知CNVE為3.20mol%。

**【0252】 實施例9**

將995g之氟彈性體 (a) 之水性分散液與846g之氟聚合物 (b1) 之水性分散液預先導入攪拌機之容器，製成混合水性分散液。將製成之混合水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到220g之聚合體混合物。所得之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為318°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物 (b) 之含量為4.7wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.0°C。又，孟納黏度為86。

**【0253】 實施例10**

將942g之氟彈性體 (a) 之水性分散液與1692g之氟聚合物 (b1) 之水性分散液預先導入攪拌機之容器，製成混合水性分散液。將製成之混合水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到220g之聚合體混合物。所得之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為318°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物 (b) 之含量為11.2wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-5.0°C。又，孟納黏度為92。

**【0254】 比較例5**

將890g之氟彈性體 (a) 之水性分散液與2538g之氟聚合物 (b1) 之水性分散液預先導入攪拌機之容器，製成混合水性分散液。將製成之混合水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到220g之聚合體混合物。所得之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為318°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物 (b) 之含量為15.7wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-4.8°C。又，孟納黏度為92。

**【0255】 比較例6**

將953g之氟彈性體 (a) 之水性分散液與1523g之氟聚合物 (b2) 之水性分散液預先導入攪拌機之容器，製成混合水性分散液。將製成之混合水性分散液以

硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到220g之聚合體混合物。所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為328°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物(b)之含量為10.2wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-4.8°C。又，孟納黏度為82。

#### 【0256】 比較例7

將963g之氟彈性體(a)之水性分散液與1353g之氟聚合物(b2)之水性分散液預先導入攪拌機之容器，製成混合水性分散液。將製成之混合水性分散液以硝酸水凝集後，進行水洗，在70°C真空乾燥24小時，得到220g之聚合體混合物。所得到之聚合體混合物進行TG/DTA測定之結果，熔點顯示為299°C，根據重量減少率可知結晶性氟聚合物(b)之含量為8.2wt%。又，根據DSC測定，玻璃轉移溫度為-4.9°C。又，孟納黏度為87。

【0257】 相對於實施例及比較例中製成之聚合體混合物中之氟彈性體(a) 100質量份，導入0.9質量份之交聯劑2,2-雙[3-胺基-4-(N-苯基胺基)苯基]六氟丙烷，使用開放式滾筒進行混練，以180°C壓製30分鐘而進行交聯，進而在290°C之空氣烘箱中進行烘箱交聯18小時，以製成厚度2mm之片材及P24尺寸之O形環。使用所得到之片材實施硬度之測定，使用所得到之O形環進行壓縮永久變形之測定。將結果示於表1~3。

【0258】 [表1]

	實施例								比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	
聚合體混合物													
孟納黏度	72	86	90	115	87	111	111	108	96	80	92	86	
單體組成 (莫耳%)	TFE	54.9	53.2	58.2	58.5	57.8	63.2	65.9	66.2	54.1	57.7	57.7	57.7
	PMVE	44.5	46.2	41.2	40.9	41.6	36.4	33.6	33.2	45.4	41.7	41.7	41.7
	TFE/PMVE (莫耳比)	55.2/4 4.8	53.5/4 6.5	58.6/41 .4	58.9/4 1.1	58.1/4 1.9	63.5/3 6.5	66.2/3 3.8	66.6/3 3.4	54.4/4 5.6	58.0/4 2.0	58.0/4 2.0	58.0/4 2.0
氟基含量 (莫耳%)	0.57	0.56	0.55	0.57	0.53	0.55	0.61	0.59	0.56	1.20	0.58	0.58	
玻璃轉移溫度 (°C)	-4.6	-5.0	-5.3	-5.3	-5.5	-4.1	-2.6	-2.8	-5.4	-5.2	-5.0	-5.0	
結晶性氟聚合物(b)之含量 (質量%)	10.6	9.4	5.5	5.0	7.6	5.9	5.2	7.2	3.6	0	8.0	10.0	
熔點 (°C)	317.7	316.5	313.7	314.3	314.4	312.9	317.5	316.2	N.D	N.D	304.0	328.0	
物品													
硬度(峰值)	75	72	68	67	69	69	71	73	64	62	70	74	
壓縮永久變形 (300°C) (%)	35	34	24	23	34	21	22	23	22	22	54	26	
壓縮永久變形 (200°C→70°C) (%)	40	36	28	32	39	35	34	35	29	22	26	50	

【0259】 [表2-1]

表2-1 氟彈性體 (a) 之組成

單體組成 (莫耳%)	TFE	57.7
	PMVE	41.7
	CNVE	0.60

【0260】 [表2-2]

表2-2 結晶性氟聚合物 (b) 之組成

		(b1)	(b2)	(b3)
單體組成 (莫耳%)	TFE	99.10	99.90	96.80
	CNVE	0.90	0.10	3.20

【0261】 [表3]

		實施例		比較例		
		9	10	5	6	7
重量分率 (質量 %)	氟彈性體 (a)	95.3	88.8	84.3	89.8	91.8
	結晶性氟聚合物 (b1)	4.7	11.2	15.7	—	—
	結晶性氟聚合物 (b2)	—	—	—	10.2	—
	結晶性氟聚合物 (b3)	—	—	—	—	8.2
聚合體混 合物之物 性	孟納黏度	86	92	92	82	87
	熔點 (°C)	318			328	299
	玻璃轉移溫度 (°C)	-5.0	-5.0	-4.8	-4.8	-4.9
	硬度 (峰值)	69	78	84	73	75
	壓縮永久變形 (300°C) (%)	28	39	51	35	52
	壓縮永久變形 (200°C→70°C) (%)	36	43	47	51	33

## 【符號說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚合體混合物，其含有氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)，  
氟彈性體(a)含有四氟乙烯單元、氟烷基乙基醚單元、及含氮交聯部位，  
結晶性氟聚合物(b)含有四氟乙烯單元、及含氮交聯部位；

上述聚合體混合物之熔點為310~320°C，

上述聚合體混合物中之結晶性氟聚合物(b)之含量為：相對於氟彈性體(a)  
及結晶性氟聚合物(b)之合計質量，為4.0~15.0質量%。

【請求項2】如請求項1之聚合體混合物，其中，上述聚合體混合物於170°C  
之孟納黏度為70~120。

【請求項3】如請求項1或2之聚合體混合物，其中，於將構成氟彈性體(a)  
及結晶性氟聚合物(b)之總單體單元設為100莫耳%時，上述聚合體混合物中之  
含氮交聯部位之含量為0.5~3.0莫耳%。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之聚合體混合物，其中，上述聚合體混  
合物中之四氟乙烯單元與氟烷基乙基醚單元之含有比例，以莫耳比(四氟乙烯  
單元/氟烷基乙基醚單元)計，為50/50~70/30。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之聚合體混合物，其中，氟彈性體(a)  
中之上述氟烷基乙基醚單元係全氟(甲基乙基醚)單元。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之聚合體混合物，其中，氟彈性體(a)  
及結晶性氟聚合物(b)含有具有含氮交聯性基之單體單元。

【請求項7】如請求項1至6中任一項之聚合體混合物，其係藉由下述製造方  
法來得到，該製造方法係：製備含有氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)之水  
性分散液，並使上述水性分散液中之氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)凝集。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之聚合體混合物，其係藉由下述製造方  
法來得到，該製造方法係：

(1-1) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 之水性分散液，

(1-2) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(1-3) 將含有氟彈性體 (a) 之水性分散液與含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液混合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(1-4) 使上述水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集，藉此得到上述聚合體混合物。

**【請求項9】** 如請求項1至8中任一項之聚合體混合物，其中，於將構成氟彈性體 (a) 之總單體單元設為100莫耳%時，氟彈性體 (a) 中之含氮交聯部位之含量為0.5~3.0莫耳%。

**【請求項10】** 如請求項1至9中任一項之聚合體混合物，其中，於將構成結晶性氟聚合物 (b) 之總單體單元設為100莫耳%時，結晶性氟聚合物 (b) 中之含氮交聯部位之含量為0.5~3.0莫耳%。

**【請求項11】** 如請求項1至7中任一項之聚合體混合物，其係藉由下述製造方法來得到，該製造方法係：

(2-1) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，然後，

(2-2) 在結晶性氟聚合物 (b) 及水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(2-3) 使上述水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集。

**【請求項12】** 一種交聯性組成物，其含有請求項1至11中任一項之聚合體混

合物、以及選自由無機氮化物、有機錫化合物、產生氮之化合物及交聯劑所組成之群中的至少1種。

【請求項13】一種藉由使交聯性組成物交聯而得到之物品，上述交聯性組成物係請求項12之交聯性組成物。

【請求項14】如請求項13之物品，

其於300°C放置70小時後測定之壓縮永久變形為50%以下，

於200°C放置70小時後並於70°C放置70小時後測定之壓縮永久變形為未達50%，

根據ASTM D2240測定之硬度為65以上。

【請求項15】一種請求項1至10中任一項之聚合體混合物之製造方法，其包含下述步驟：

(1-1) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體(a)之水性分散液，

(1-2) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物(b)之水性分散液，

(1-3) 將含有氟彈性體(a)之水性分散液與含有結晶性氟聚合物(b)之水性分散液混合，藉此製備含有氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)之水性分散液，

(1-4) 使上述水性分散液中之氟彈性體(a)及結晶性氟聚合物(b)凝集，藉此得到上述聚合體混合物。

【請求項16】一種請求項1至7及11中任一項之聚合體混合物之製造方法，其包含下述步驟：

(2-1) 在水性介質之存在下，將四氟乙烯及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有結晶性氟聚合物(b)之水性分散液，然後，

(2-2) 在結晶性氟聚合物 (b) 及水性介質之存在下，將四氟乙烯、氟烷基乙烯基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合，藉此製備含有氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液，

(2-3) 使上述水性分散液中之氟彈性體 (a) 及結晶性氟聚合物 (b) 凝集，藉此得到上述聚合體混合物。

**【請求項17】** 如請求項16之製造方法，其中，

(2-1) 於反應容器內，製備含有結晶性氟聚合物 (b) 之水性分散液後，

(2-2) 一邊使上述反應容器內之聚合反應持續進行，一邊將氟烷基乙烯基醚投入上述反應容器內，使四氟乙烯、氟烷基乙烯基醚、及具有含氮交聯性基之單體聚合。

**【請求項18】** 一種具有下述特性之物品，

其於300°C放置70小時後測定之壓縮永久變形為50%以下，

於200°C放置70小時後並於70°C放置70小時後測定之壓縮永久變形為未達50%，

根據ASTM D2240測定之硬度為65以上。