



(21)申請案號：113113091

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 09 日

(51)Int. Cl. : C08L27/18 (2006.01)

C08K5/14 (2006.01)

C08K5/18 (2006.01)

C08K5/3445 (2006.01)

(30)優先權：2023/04/12 日本

2023-064592

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：河合剛 KAWAI, TSUYOSHI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

含氟共聚物組成物及交聯橡膠物品

(57)摘要

本發明提供一種可獲得固著性得到改善(固著力已降低)之交聯橡膠物品的含氟共聚物組成物、及藉由該含氟共聚物組成物獲得之交聯橡膠物品。一種含氟共聚物組成物，包含含氟共聚物、具有咪唑骨架之咪唑化合物及交聯劑；且，相對於前述含氟共聚物 100.00 質量份，前述咪唑化合物之含量為 0.80 質量份以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含氟共聚物組成物及交聯橡膠物品

【中文】

本發明提供一種可獲得固著性得到改善(固著力已降低)之交聯橡膠物品的含氟共聚物組成物、及藉由該含氟共聚物組成物獲得之交聯橡膠物品。一種含氟共聚物組成物，包含含氟共聚物、具有咪唑骨架之咪唑化合物及交聯劑；且，相對於前述含氟共聚物 100.00 質量份，前述咪唑化合物之含量為 0.80 質量份以下。

【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】

含氟共聚物組成物及交聯橡膠物品

【技術領域】

【0001】 本發明涉及含氟共聚物組成物及交聯橡膠物品。

【先前技術】

【0002】 使全氟彈性體(FFKM)等之含氟共聚物(例如參照專利文獻1~3)交聯而成之交聯橡膠(所謂的氟橡膠)物品因耐熱性、耐藥品性、耐油性及耐候性等優異，故可作為例如O形環、襯墊、油封、墊片等密封材以及緩衝材等而用於半導體製造、車輛、船舶、飛機、一般機械、建築、化學工廠等之廣泛用途上。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】 專利文獻1：國際公開第2019/004059號

專利文獻2：國際公開第2020/184427號

專利文獻3：國際公開第2021/210502號

【發明內容】

【0004】 發明欲解決之課題

全氟彈性體交聯而成之交聯橡膠物品例如在作為會伴隨門之開關的半導體製造用裝置之密封材使用時，有固著性過大而無法順利開關門之問題。於是，期望改善交聯橡膠物品之固著性(降低固著力)。

【0005】 然而，由如專利文獻1~3中記載之含氟共聚物組成物獲得之交聯橡膠物品卻未必稱得上固著性有充分得到改善(固著力已充分降低)。

【0006】 本發明係有鑑於所述狀況而成者，其目的在於提供一種可獲得固

著性得到改善(固著力已降低)之交聯橡膠物品的含氟共聚物組成物、及藉由該含氟共聚物組成物獲得之交聯橡膠物品。

【0007】 用以解決課題之手段

本發明係基於以下所發現之情事：藉由使用對含氟共聚物及交聯劑添加有預定量之咪唑化合物的含氟共聚物組成物，可獲得固著性得到改善(固著力已降低)之交聯橡膠物品。

此外，詳細機制雖不明，但吾等推測在含氟共聚物組成物之外側容易進行二次交聯，因此固著性會降低。

【0008】 本發明提供以下手段。

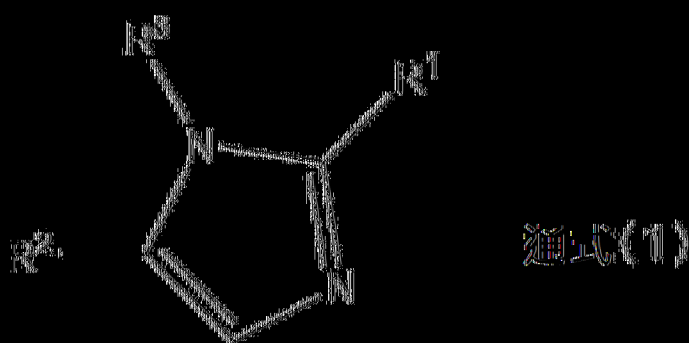
[1]一種含氟共聚物組成物，包含含氟共聚物、具有咪唑骨架之咪唑化合物及交聯劑；且，相對於前述含氟共聚物100.00質量份，前述咪唑化合物之含量為0.80質量份以下。

[2]如上述[1]之含氟共聚物組成物，其中相對於前述含氟共聚物100.00質量份，前述咪唑化合物之含量為0.30質量份以下。

[3]如上述[1]或[2]之含氟共聚物組成物，其中前述咪唑化合物在25°C下為液體或固體，且前述固體之熔點為180°C以下。

[4]如上述[1]至[3]中任一項之含氟共聚物組成物，其中前述咪唑化合物係以下述通式(1)表示：

[化學式1]



通式(1)中， R^1 為氟原子、碳數1~17之烷基或苯基， R^2 為氟原子或甲基， R^3 為氟原子、甲基或苯基。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物具有以四氟乙烯(CF₂=CF₂)為主體之單元與以全氟烷基乙烯基醚(PA_nVE)為主體之單元，或具有以三氟單乙烯為主體之單元。

[6]如上述[5]之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物具有以四氟乙烯(CF₂=CF₂)為主體之單元與以全氟烷基乙烯基醚(PA_nVE)為主體之單元。

[7]如上述[5]或[6]之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物更具有以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元。

[8]如上述[7]之含氟共聚物組成物，其中前述以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元係以下述通式(2)所示化合物為主體之單元；



通式(2)中， R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 分別獨立表示氟原子、氯原子、甲基或三氟甲基， R^{34} 表示碳數1~10之 a_3 價全氟烷基或者於該全氟烷基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基， a_3 表示2~6之整數，複數個 R^{31} 、複數個 R^{32} 及複數個 R^{33} 可各自相同或互異。

[9]如上述[5]至[8]中任一項之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物更具有碘原子及溴原子中之至少任一者。

[10]如上述[5]至[9]中任一項之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物更具有以具腈基之化合物為主體之單元。

[11]一種交聯橡膠物品，係使如上述[1]至[10]中任一項之含氟共聚物組成物中之含氟共聚物交聯而成。

【0009】 發明效果

根據本發明，可提供一種可獲得固著性得到改善(固著力已降低)之交聯橡膠物品的含氟共聚物組成物、及藉由該含氟共聚物組成物獲得之交聯橡膠物品。

【實施方式】

【0010】 將本說明書中之用語及表記的定義及意義顯示於下。

「室溫」意指20~25°C。

「單元」係單體聚合而直接形成之源自上述單體1分子之原子團、與將上述原子團之一部分進行化學轉換所得原子團的總稱。「以單體為主體之單元」以下亦僅稱為「單元」。

「橡膠」意指展現JIS K 6200(2008)中所定義之性質的橡膠，有別於「樹脂」。

「熔點」意指以示差掃描熱量測定(DSC)法測得之對應熔解峰最大值的溫度。

「具有咪唑骨架之咪唑化合物」亦有作為交聯劑發揮功能之情形。因此，本說明書中之「交聯劑」意指「咪唑化合物以外之交聯劑」。

【0011】 [含氟共聚物組成物]

本發明實施形態之含氟共聚物組成物(以下亦表記為「本實施形態之含氟共聚物組成物」)係包含含氟共聚物、具有咪唑骨架之咪唑化合物及交聯劑者。

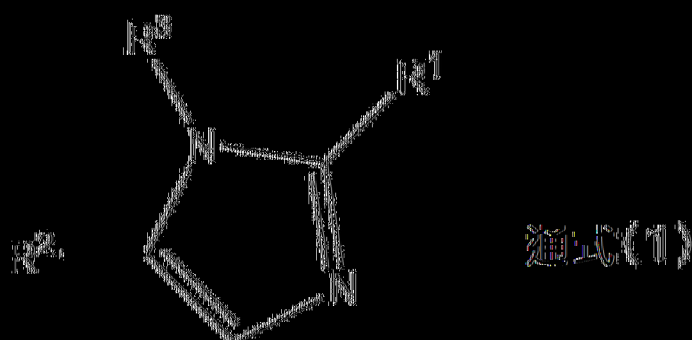
【0012】 只要相對於含氟共聚物100.00質量份，咪唑化合物之含量為0.80質量份以下即無特別限制，惟由抑制焦化的觀點來看，宜為0.70質量份以下，較宜為0.50質量份以下，尤宜為0.30質量份以下，另一方面，由抑制固著性的

觀點來看，宜為0.01質量份以上，較宜為0.10質量份以上，尤宜為0.25質量份以上。

(0013) <咪唑化合物>

咪唑化合物只要為具有咪唑骨架之化合物即無特別限制，例如宜為下述通式(1)所示化合物。

[化學式2]



惟，通式(1)中，R¹為氫原子、碳數1~17之烷基或苯基，R²為氫原子或甲基，R³為氫原子、甲基或苯基。R¹宜為無取代之碳數1~17之烷基或無取代之苯基，較宜為無取代之碳數1~17之烷基。無取代之碳數1~17之烷基的碳數宜為1~12，較宜為1~5，尤宜為1~3。R²宜為無取代之甲基。R³宜為氫原子、無取代之甲基或無取代之苯基，較宜為氫原子。

(0014) 咪唑化合物之具體例無特別限制，可列舉例如：2-乙基-4-甲基咪唑(熔點ca.40°C)、1H-咪唑(熔點88~92°C)、2-甲基咪唑(熔點140~148°C)、2-十一基咪唑(熔點69~74°C)、2-十七基咪唑(熔點86~91°C)、1,2-二甲基咪唑(熔點ca.36°C)、2-苯基咪唑(熔點：137-147°C)、2-苯基-4-甲基咪唑(熔點：174-184°C)、1-苯基-2-甲基咪唑(熔點ca.50°C)、1-苯基-2-苯基咪唑(熔點ca.40°C)等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。此外，「ca.」意指「約」。

以抑制同著性的觀點來看，該等中又宜為2-乙基-4-甲基咪唑。

(0015) 咪唑化合物宜在25°C下為液體或固體，較宜在25°C下為液體。

咪唑化合物在25°C下為固體時，咪唑化合物之熔點無特別限制，惟由抑制固著性的觀點來看，宜為180°C以下，較宜為120°C以下，尤宜為60°C以下，另一方面，由抑制固著性的觀點來看，宜為27°C以上，較宜為30°C以上，尤宜為35°C以上。

【0016】 相對於含氟共聚物組成物之總質量，咪唑化合物之含量無特別限制，惟以抑制固著性及抑制焦化的觀點來看，宜為0.01~0.60質量%，較宜為0.05~0.40質量%，尤宜為0.10~0.30質量%。

本實施形態之含氟共聚物組成物可含有亦可不含有含氟單體之均聚物(homopolymer)，惟由賦予作為橡膠之柔軟性的觀點來看，宜為不含含氟單體之均聚物(homopolymer)的含氟共聚物組成物、亦即為含氟共聚物組成物(惟，包含含氟單體之均聚物者除外)。

【0017】 <含氟共聚物>

含氟共聚物宜為不具有熔點者。

含氟共聚物可舉例如(a)具有四氟乙烯(以下亦稱為「TFE」)單元與全氟(烷基乙基醚)(以下亦稱為「PAVE」)單元之共聚物、(b)具有二氟亞乙烯(以下亦稱為「VdF」)單元之共聚物等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

以耐熱性及耐藥品性的觀點來看，該等中又宜為(a)具有TFE單元與PAVE單元之共聚物。

【0018】 相對於含氟共聚物組成物之總質量，含氟共聚物之含量無特別限制，惟以耐熱性及耐藥品性的觀點來看，宜為70.00~99.70質量%，較宜為80.00~99.30質量%，尤宜為90.00~99.00質量%。

【0019】 ((a)具有TFE單元與PAVE單元之共聚物)

TFE為以 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 表示之單體。

構成含氟共聚物之全部單元中TFE單元的比率無特別限制，惟以耐熱性及耐

藥品性的觀點來看，宜為35~90莫耳%，較宜為40~89莫耳%，尤宜為50~80莫耳%。

【0020】PAVE宜為以下述通式(3)所示單體。



通式(3)中， R^{fl} 為碳數1~10之全氟烷基。 R^{fl} 之碳數只要為1~10即無特別限制，宜為1~8，較宜為1~6，尤宜為1~5。

PAVE之具體例可舉例如：(i) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ ：全氟(甲基乙基烯基醚)(以下亦稱為「PMVE」)；(ii) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_3$ ：全氟(乙基乙基烯基醚)；(iii) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ：全氟(丙基乙基烯基醚)(以下亦稱為「PPVE」)；(iv) $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

以反應性及取得性的觀點來看，該等中又宜為PMVE、PPVE。

構成含氟共聚物之全部單元中PAVE單元的比率無特別限制，惟以耐熱性及耐藥品性的觀點來看，宜為10~65莫耳%，較宜為15~60莫耳%，尤宜為20~50莫耳%。

構成含氟共聚物之全部單元中TFE單元之含量與PAVE單元之含量的合計無特別限制，惟以耐熱性及耐藥品性的觀點來看，宜為79~100莫耳%，較宜為89~100莫耳%，尤宜為95~100莫耳%。

【0021】(a)具有TFE單元與PAVE單元之共聚物的具體例可適宜列舉例如：(i)具有TFE單元、PAVE單元、以及於末端及/或鏈中具有碘原子及溴原子中之至少任一者的共聚物；(ii)具有TFE單元、PAVE單元、後述之C3DVE單元、C4DVE單元、C4DV單元或C6DV單元、以及於末端及/或鏈中具有碘原子及溴原子中之至少任一者的共聚物；(iii)具有TFE單元、PAVE單元、以及後述之8CNVE單元或MV5CN單元的共聚物；(iv)具有TFE單元、PAVE單元、後述之C3DVE單元、C4DVE單元、C4DV單元或C6DV單元、以及後述之8CNVE單

元或MV5CN單元的共聚物等。

【0022】 ((b)具有VdF單元之共聚物)

VdF為以 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 表示之單體。

(b)具有VdF單元之共聚物的具體例可適宜列舉例如：(i)具有VdF單元與以六氟丙烯為主體之單元(以下亦稱為「HFP單元」)的共聚物；(ii)具有VdF單元、HFP單元及TFE單元之共聚物；(iii)具有VdF單元、PMVE單元及HFP單元之共聚物等。

【0023】 構成含氟共聚物之全部單元中VdF單元的比率無特別限制，惟以抑制固著性的觀點來看，宜為40~90莫耳%，較宜為45~85莫耳%，尤宜為50~80莫耳%。

【0024】 (以其他單體為主體之單元)

含氟共聚物亦可具有TFE單元、PAVE單元及VdF單元以外之單元，其具體例可列舉：以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元、以具腈基之化合物為主體之單元、以下述通式(5)所示單體為主體之單元(以下亦稱為「式(5)單元」)、HFP單元、以三氟氯乙烯為主體之單元等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

以耐熱性的觀點來看，該等中又宜為以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元、以具腈基之化合物為主體之單元。

【0025】 -以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元-

含氟共聚物宜更具有以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元。

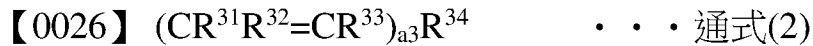
若使以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元共聚，在聚合中位於以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元之末端的聚合性雙鍵便會進行反應，而可獲得具有支鏈之共聚物。

聚合性不飽和鍵可舉例如：碳原子-碳原子間之雙鍵($\text{C}=\text{C}$)、三鍵($\text{C}\equiv\text{C}$)等。

該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

以耐熱性的觀點來看，該等中又宜為雙鍵。聚合性不飽和鍵數無特別限制，惟以耐熱性的觀點來看，宜為2~6個，較宜為2或3個，尤宜為2個。

由將含氟共聚物做成交聯橡膠物品時之橡膠物性優異這點來看，具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體宜為下述通式(2)所示化合物。



通式(2)中， R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 分別獨立表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

通式(2)中， R^{34} 表示碳數1~10之 $a3$ 價全氟烴基或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。通式(2)中， $a3$ 表示2~6之整數，宜為2或3，較宜為2。

通式(2)中，複數個 R^{31} 、複數個 R^{32} 及複數個 R^{33} 可各自相同或互異，宜相同。

【0027】 由具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體之聚合反應性更優異這點來看， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 宜為氟原子或氫原子，較宜全部為氟原子或全部為氫原子，而由交聯橡膠物品之耐熱性及耐藥品性這點來看，尤宜全部為氟原子。

R^{34} 可為直鏈狀、支鏈狀及環狀中之任一者，宜為直鏈狀或支鏈狀，較宜為直鏈狀。 R^{34} 之碳數宜為2~10，較宜為3~8，更宜為3~6，尤宜為3~5。

R^{34} 可具有醚性氧原子，亦可不具有醚性氧原子，惟由交聯反應性或橡膠物性更優異這點來看，宜具有醚性氧原子。

R^{34} 中之醚性氧原子數宜為1~6，較宜為1~3，尤宜為1或2。 R^{34} 中之醚性氧原子宜存在於 R^{34} 之末端。

【0028】 式(2)所示單體之適宜具體例可舉通式(2-1)所示單體、通式(2-2)所示單體。

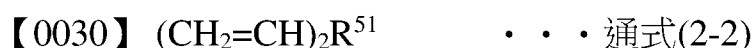


通式(2-1)中， R^{41} 表示碳數2~10之2價全氟烴基或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。

通式(2-1)所示單體之具體例可列舉下述物。此外，化學式後方之記述為其化合物之簡稱。可單獨使用1種，亦可使用2種以上。



由將含氟共聚物做成交聯橡膠物品時之橡膠物性更為優異這點來看，通式(2-1)所示單體宜為C3DVE、C4DVE。



通式(2-2)中， R^{51} 表示碳數2~10之2價全氟烴基或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。

通式(2-2)所示單體之具體例可列舉下述物。此外，化學式後方之記述為其化合物之簡稱。可單獨使用1種，亦可使用2種以上。



通式(2-2)所示單體宜為C6DV。

【0031】構成含氟共聚物之全部單元中，以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元的比率無特別限制，惟以耐熱性的觀點來看，宜為0.01~1.00莫耳%，較宜為0.02~0.50莫耳%，尤宜為0.03~0.30莫耳%。

以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元的比率若為前述範圍之下限值以上，交聯反應性便優異，且交聯後之交聯橡膠物品的拉伸強度及高溫下之壓縮永久應變較優異。若為前述範圍之上限值以下，則可維持交聯後作為交聯橡膠物品的優異物性，且可更降低破裂。

【0032】-以具腈基之化合物為主體之單元-

含氟共聚物宜更具有以具腈基之化合物為主體之單元。

以具腈基之化合物為主體之單元係以具腈基之單體(以下亦稱為「 R_{CN} 」)為主體之單元。由本發明效果更優異這點來看， R_{CN} 宜具有氟原子，較宜為以通式(4)所示單體為主體之單元。



通式(4)中， R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分別獨立為氫原子、氟原子或甲基， R^{14} 為碳數1~10之2價全氟烴基或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。

由 R_{CN} 之聚合反應性優異這點來看， R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 宜為氟原子或氫原子，較宜全部為氟原子或全部為氫原子，而由交聯橡膠物品之脫模性及耐熱性更優異這點來看，尤宜全部為氟原子。

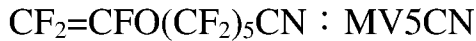
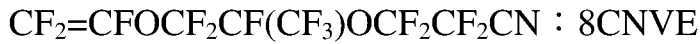
R^{14} 可為直鏈狀、支鏈狀、環狀中之任一者，宜為直鏈狀或支鏈狀。 R^{14} 之碳數無特別限制，惟以反應性及易取得性的觀點來看，宜為2~8，較宜為3~7，更宜為3~6，尤宜為3~5。

R^{14} 可具有醚性氧原子，亦可不具有醚性氧原子，惟由橡膠物性更優異這點來看，宜具有醚性氧原子。

R^{14} 中之醚性氧原子數無特別限制，惟以反應性及易取得性的觀點來看，宜

為1~3，較宜為1或2。

通式(4)所示單體之具體例可列舉下述物。此外，化學式後方之記述為其化合物之簡稱。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。



由交聯橡膠物品之脫模性及耐熱性更優異這點來看，該等中又宜為8CNVE、MV5CN。

【0033】構成含氟共聚物之全部單元中，以具腈基之化合物為主體之單元的比率無特別限制，惟以交聯反應性及耐熱性的觀點來看，宜為0.01~2.00莫耳%，較宜為0.05~1.00莫耳%，尤宜為0.10~0.50莫耳%。

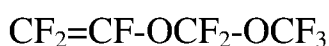
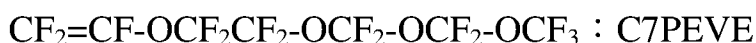
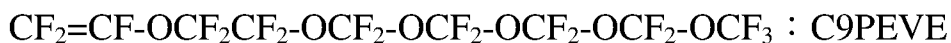
【0034】-式(5)單元-

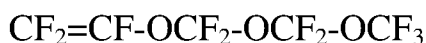
通式(5)如下。



通式(5)中， $\text{R}^{\text{f}4}$ 為包含碳數1~8之醚性氧原子的全氟烷基。由低溫特性優異這點來看， $\text{R}^{\text{f}4}$ 之碳數宜為1~7，較宜為1~6。

通式(5)所示單體之具體例可列舉下述物。此外，化學式後方之記述為其化合物之簡稱。可單獨使用1種，亦可使用2種以上。





由將含氟共聚物做成交聯橡膠物品時之低溫特性更為優異這點來看，該等中又宜為C9PEVE、C7PEVE、EEAVE。

【0035】含氟共聚物具有式(5)單元時，構成含氟共聚物之全部單元中式(5)單元的比率無特別限制，惟由低溫特性優異這點來看，宜為1~57莫耳%，較宜為2~30莫耳%，尤宜為2~20莫耳%。

【0036】-以上述以外之其他單體為主體之單元-

含氟共聚物亦可具有以上述以外之其他單體為主體之單元。其他單體可舉其他含氟單體或非氟單體。

其他含氟單體之具體例可列舉：氟乙烯；五氟丙烯；全氟環丁烯； $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等(全氟烷基)乙烯類；等。

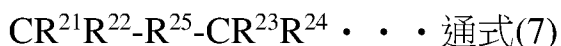
非氟單體之具體例可列舉：異丁烯、戊烯等 α -烯烴類；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等乙烯基醚類；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯、辛酸乙烯酯等乙烯酯類。

【0037】含氟共聚物具有以上述以外之其他單體為主體之單元時，構成含氟共聚物之全部單元中以上述以外之其他單體為主體之單元的含量無特別限制，惟由耐熱性與耐藥品性優異這點來看，宜為0.001~2.00莫耳%，較宜為0.01~1.00莫耳%，尤宜為0.01~0.50莫耳%。

【0038】其他單體亦可使用具有碘原子及溴原子中之至少任一者的單體。若使具有碘原子及溴原子中之至少任一者的單體共聚，便亦可於含氟共聚物之側鏈導入碘原子及溴原子中之至少任一者。

具有碘原子及溴原子中之至少任一者的單體可適宜列舉通式(6)所示化合物

A、通式(7)所示化合物B。



惟，化合物A及化合物B具有1個以上溴原子或碘原子。

通式(6)及通式(7)中之 R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 分別獨立為氫原子、氟原子、溴原子或碘原子。

通式(6)及通式(7)中之 R^{24} 為烷基、具醚性氧之烷基、氟烷基或具醚性氧之氟烷基。 R^{24} 亦可具有碘原子及溴原子中之至少任一者。 R^{24} 可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

通式(7)中之 R^{25} 為具1個以上聚合性不飽和鍵之基。聚合性不飽和鍵亦可與烷基、具醚性氧之烷基、氟烷基、具醚性氧之氟烷基鍵結。 R^{25} 亦可具有碘原子及溴原子中之至少任一者。 R^{25} 可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

具有碘原子之單體的具體例可列舉：碘乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、2-碘-1,1,2,2-四氟-1-乙基氧基乙烷、2-碘乙基乙基醚、碘化烯丙基、1,1,2,3,3,3-六氟-2-碘-1-(全氟乙基氧基)丙烷、3,3,4,5,5,5-六氟-4-碘戊烯、碘三氟乙烯、2-碘全氟(乙基乙基醚)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

具有溴原子之單體的具體例可列舉：溴三氟乙烯、4-溴-3,3,4,4-四氟丁烯-1、溴乙烯、1-溴-2,2-二氟乙烯、全氟烯丙基溴化物、4-溴-1,1,2-三氟丁烯-1、4-溴-1,1,3,3,4,4-六氟丁烯、4-溴-3-氯-1,1,3,4,4-五氟丁烯、6-溴-5,5,6,6-四氟己烯、4-溴全氟丁烯-1、3,3-二氟烯丙基溴化物、2-溴-全氟乙基全氟乙基醚、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OCF}=\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CFBr}$ 等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

具有碘原子及溴原子之單體的具體例可舉3-溴-4-碘全氟丁烯-1、2-溴-4-碘全氟丁烯-1等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

【0039】 含氟共聚物宜具有碘原子及溴原子中之至少任一者，尤宜在含氟共聚物(高分子鏈)之末端具有碘原子及溴原子中之至少任一者。在此，所謂末端意指含氟共聚物之主鏈末端及支鏈末端兩者。

碘原子及溴原子可舉源自後述作為鏈轉移劑發揮功能之具有碘原子及溴原子中之至少任一者的化合物者、源自上述具有碘原子及溴原子中之至少任一者的單體者，宜為源自後述作為鏈轉移劑發揮功能之具有碘原子及溴原子中之至少任一者的化合物者。

含氟共聚物具有碘原子及溴原子中之至少任一者時，相對於含氟共聚物之總質量，碘原子及溴原子中之至少任一者的含量無特別限制，惟以含氟共聚物之交聯反應性更優異、交聯橡膠物品之機械特性更優異這些點來看，宜為0.01~5.00質量%，較宜為0.03~2.00質量%，尤宜為0.05~1.00質量%。

【0040】 含氟共聚物具有碘原子及溴原子中之至少任一者時，含氟共聚物組成物中碘原子及溴原子中之至少任一者之含量相對於交聯劑之含量的質量比(碘原子及溴原子中之至少任一者之含量/交聯劑之含量)無特別限制，宜為0.01~0.50，較宜為0.03~0.30，尤宜為0.05~0.20。若為上述範圍之下限值以上，交聯反應便容易進行；若為上述範圍之上限值以下，則硬度更優異。

【0041】 含氟共聚物具有碘原子及溴原子中之至少任一者時，含氟共聚物組成物中碘原子及溴原子中之至少任一者之含量相對於交聯助劑之含量的質量比(碘原子及溴原子中之至少任一者之含量/交聯助劑之含量)無特別限制，宜為0.01~0.50，較宜為0.02~0.30，尤宜為0.03~0.20。若為上述範圍之下限值以上，交聯反應便容易進行；若為上述範圍之上限值以下，則硬度更優異。

【0042】 <<含氟共聚物之製造方法>>

作為含氟共聚物之製造方法之一例，可舉：在鏈轉移劑及自由基聚合引發劑之存在下使上述單體共聚的方法。

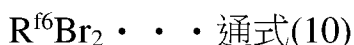
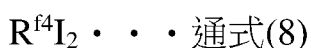
此外，關於含氟共聚物之製造方法之詳細內容，可參照例如國際公開第2010/082633號之段落0019~0034、國際公開第2018/225586號之段落0027~0048、國際公開第2020/184427號之段落0030~0033、國際公開第2021/210502號之段落0035~0038中記載之方法。

【0043】 (鏈轉移劑)

鏈轉移劑宜為具有碘原子及溴原子中之至少任一者的化合物。

在聚合單體成分時，藉由使聚合系統內存在具有碘原子及溴原子中之至少任一者的鏈轉移劑，可將碘原子及溴原子中之至少任一者導入含氟共聚物中。此外，若在鏈轉移劑之存在下使單體成分聚合，便可於含氟共聚物之主鏈末端導入碘原子及溴原子中之至少任一者。

具有碘原子及溴原子中之至少任一者的鏈轉移劑可舉例如通式(8)所示化合物C、通式(9)所示化合物D、通式(10)所示化合物E。



通式(8)~(10)中之 R^{f4} 、 R^{f5} 及 R^{f6} 分別獨立為碳數1~16之伸烷基、氟伸烷基或具有芳香環之骨架，宜為碳數3以上(以3~8為佳)之伸烷基或全氟伸烷基。

R^{f4} 、 R^{f5} 及 R^{f6} 之伸烷基或氟伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。 R^{f4} 、 R^{f5} 及 R^{f6} 宜為全氟伸烷基。

【0044】 通式(8)所示化合物C可列舉例如：1,2-二碘全氟乙烷、1,3-二碘全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、

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、1,3-二碘丙烷(1,3-二碘正丙烷)、1,4-二碘丁烷、1,6-二碘己烷、1,8-二碘辛烷、苯之(2-碘乙基)取代物。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

以反應性與取得性的觀點來看，該等中又宜為1,4-二碘全氟丁烷(C4DI)。

【0045】 通式(9)所示化合物D可列舉例如：1-碘-4-溴全氟丁烷、1-碘-6-溴全氟己烷、1-碘-8-溴全氟辛烷、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、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、苯之單碘單溴取代物、二碘單溴取代物。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

【0046】 通式(10)所示化合物E可列舉例如：CF₂Br₂、BrCF₂CF₂Br、CF₃CFBrCF₂Br、CFClBr₂、BrCF₂CFClBr、CFBrClCFClBr、BrCF₂CF₂CF₂Br、BrCF₂CFBrOCF₃、苯之(2-溴乙基)取代物。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

【0047】 <交聯劑>

交聯劑係用來使含氟共聚物交聯，可舉例如有機過氧化物、胺、多元醇、三吡等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

由含氟共聚物之交聯反應性、交聯橡膠物品之生產性、交聯橡膠物品之耐熱性、交聯橡膠物品之耐藥品性更優異這些點來看，該等中又宜為有機過氧化物、胺。

【0048】 (有機過氧化物)

有機過氧化物之具體例可列舉：烷基過氧化物類、苯甲醯基過氧化物、三級丁基過氧基苯、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫過氧化物、1,3-雙(三級丁基過氧基異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、三級丁基過氧基馬來酸、三級丁基過氧基異丙基碳酸酯、三級丁基異丙苯基過氧化物、二異丙苯基過氧化物、 α,α' -雙(三級丁基過氧基)-對二異丙基苯、 α,α' -雙(三級丁基過氧基)-間二異丙

基苯、2,5-二甲基己烷-2,5-二羥基過氧化物、三級丁基過氧基馬來酸、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)-3-己炔等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

以交聯性的觀點來看，該等中又宜為烷基過氧化物類、 α,α' -雙(三級丁基過氧基)-對二異丙基苯、 α,α' -雙(三級丁基過氧基)-間二異丙基苯。

【0049】 烷基過氧化物類之具體例可列舉：1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、二三級丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷、1,1-二(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

該等中，又宜為2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)己烷。

含氟共聚物組成物包含有機過氧化物且更包含後述交聯助劑時，能更提高交聯效率。

【0050】 (胺)

胺之具體例可列舉：六亞甲基二胺、六亞甲基二胺胺甲酸酯、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷(以下亦稱為「BOAP」；別名：雙胺苯酚AF)、2,2-雙(3,4-二胺基苯基)丙烷、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、4,4'-亞甲基二苯胺、間苯二胺、己二酸二醯肼、日本專利第5833657號之式(XII)所示之化合物等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

由本發明效果更優異這點來看，該等中又宜為BOAP。

【0051】 相對於含氟共聚物組成物之總質量，交聯劑之含量無特別限制，宜為0.30~10.00質量%，較宜為0.30~5.00質量%，尤宜為0.50~3.00質量%。交聯劑之摻混量若在前述範圍內，交聯橡膠物品之強度與伸長率的平衡便優異。

【0052】 <交聯助劑(共交聯劑)>

在以有機過氧化物交聯含氟共聚物時，交聯助劑可適宜用來提升交聯效率。

交聯反應結束後，交聯助劑會與含氟共聚物鍵結而成為交聯結構之一部分。

交聯助劑宜為在同一分子內具有2個以上反應性官能基之化合物。反應性官能基之具體例可舉：含碳-碳雙鍵之基、鹵素原子、酸酐殘基、羧基、胺基、氰基、羥基。存在於交聯助劑之同一分子內之複數個反應性官能基可相同或互異。

含碳-碳雙鍵之基的具體例可舉：乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基等烯基；丙烯醯基、甲基丙烯醯基等不飽和醯基；馬來醯亞胺基；等。含碳-碳雙鍵之基宜為碳數2~4之烯基，較宜為烯丙基。

【0053】 交聯助劑之具體例可列舉：下述通式(11)所示化合物、三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三甲基烯丙酯、1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三吡、偏苯三甲酸三烯丙酯、間苯二胺雙馬來醯亞胺、對苯醌二脞、p,p'-二苯甲醯基苯醌二脞、對苯二甲酸二烯丙酯、酞酸二烯丙酯、N,N',N'',N'''-四烯丙基對苯二甲醯胺、含乙烯基之矽氧烷寡聚物(聚甲基乙烯基矽氧烷、聚甲基苯基乙烯基矽氧烷等)等。該等可單獨使用1種，亦可使用2種以上。

由交聯反應性更優異這點來看，該等中又宜為下述通式(11)所示化合物、三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三甲基烯丙酯，較宜為下述通式(11)所示化合物、三聚異氰酸三烯丙酯，尤宜為下述通式(11)所示化合物。

【0054】 通式(11)如下。



通式(11)中， R^{61} 、 R^{62} 及 R^{63} 分別獨立為氫原子、氟原子、碳數1~5之烷基或碳數1~5之氟烷基， R^{64} 為碳數1~18之2價氟烴基或者於該氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。複數個 R^{61} 、複數個 R^{62} 及複數個 R^{63} 可各自相同或互異。

R^{61} 、 R^{62} 及 R^{63} 為烷基或氟烷基時，可為直鏈狀亦可為支鏈狀，宜為直鏈狀。

R^{61} 、 R^{62} 及 R^{63} 為烷基或氟烷基時，其碳數無特別限制，宜為1~5，較宜為1~3，

尤宜為1或2。

由交聯反應性更優異這點來看， R^{61} 、 R^{62} 及 R^{63} 宜全部為氫原子。

由交聯橡膠物品之耐熱性更優異這點來看， R^{64} 中之氟烴基宜為全氟烴基。

R^{64} 可為直鏈狀、支鏈狀及環狀中之任一者，宜為直鏈狀或支鏈狀，較宜為直鏈狀。 R^{64} 之碳數無特別限制，宜為1~18，較宜為2~8，尤宜為3~7。

R^{64} 具有醚性氧原子時， R^{64} 中之醚性氧原子數無特別限制，宜為1~6，較宜為1~3，尤宜為1或2。 R^{64} 具有醚性氧原子時，醚性氧原子宜存在於 R^{64} 之末端。

【0055】 通式(11)所示化合物無特別限制，以耐熱性及耐藥品性的觀點來看，宜為C3DVE、C4DVE、 $CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$ 、C4DV、C6DV，較宜為C6DV。

【0056】 含氟共聚物組成物中，相對於含氟共聚物100.00質量份，交聯助劑之含量無特別限制，宜為0.10~10.00質量份，較宜為0.50~5.00質量份，尤宜為1.00~2.50質量份。

交聯助劑之摻混量若在前述範圍內，交聯橡膠物品之強度及伸長率的平衡便優異。

【0057】 含氟共聚物組成物中，交聯劑之含量相對於交聯助劑之含量的質量比(交聯劑之含量/交聯助劑之含量)無特別限制，惟以不易殘留未反應之交聯助劑、交聯反應能良好進行這些點來看，宜為0.2~7.0，較宜為0.4~5.0，尤宜為0.5~2.0。

含氟共聚物組成物中，相對於含氟共聚物100.00質量份，交聯劑及交聯助劑之含量的合計無特別限制，惟以交聯反應能良好進行這點來看，宜為5.00質量份以下，較宜為4.00質量份以下，尤宜為3.00質量份以下。

含氟共聚物組成物中，相對於含氟共聚物100.00質量份，交聯劑及交聯助劑之含量的合計無特別限制，惟以交聯橡膠物品之硬度更優異這點來看，宜為0.10

質量份以上，較宜為0.50質量份以上，尤宜為0.80質量份以上。

【0058】相對於含氟共聚物組成物之總質量，交聯助劑之含量無特別限制，惟以耐熱性及耐藥品性的觀點來看，宜為0.30~10.00質量%，較宜為0.30~5.00質量%，尤宜為0.50~3.00質量%。

【0059】〈其他成分〉

含氟共聚物組成物可在不損及本發明效果之範圍內包含有上述以外之其他成分。其他成分可列舉：加工助劑(例如脂肪酸酯(甘油單油酸酯等)、脂肪酸金屬鹽(硬脂酸鈉、硬脂酸鈣等)、2價金屬氧化物(氧化鎂、氧化鈣、氧化鋅、氧化鉛等)等吸酸劑、合成蠟(聚乙烯蠟等)、充填劑及補強劑(例如碳黑、硫酸鋇、間矽酸鈣、碳酸鈣、氧化鈦、二氧化矽、芳香族聚酯、聚醯胺醯亞胺、熱塑性聚醯亞胺、黏土、滑石、上述含氟共聚物以外之後述含氟共聚物(以下亦表記為「特定含氟共聚物」)等)、加硫劑、防焦劑(例如雙酚A等含酚性羥基之化合物類、氫醌等醌類、2,4-二(3-異丙基苯基)-4-甲基-1-戊烯等 α -甲基苯乙烯二聚物類)、冠醚(例如18-冠-6)、顏料等。

【0060】(特定含氟共聚物)

特定含氟共聚物宜為具有熔點者。

在比特定含氟共聚物之熔點高20°C以上之溫度(通常採用372°C)中特定含氟共聚物之熔融流速(Melt Flow Rate：以下稱為「MFR」)無特別限制，宜為0.1~1000g/10分鐘，較宜為0.5~100g/10分鐘，更宜為1~30g/10分鐘，尤宜為5~20g/10分鐘。

特定含氟共聚物宜具有TFE單元。

構成特定含氟共聚物之全部單元中TFE單元的比率無特別限制，惟以耐熱性及耐藥品性的觀點來看，宜為大於90~100莫耳%，較宜為95~99莫耳%，尤宜為96~98莫耳%。

特定含氟共聚物可舉例如國際公開第2016/017801號之實施例欄中之「含氟共聚物(X1-1)」。

【0061】含氟共聚物組成物中，相對於含氟共聚物100.00質量份，含氟共聚物以外之成分的含量無特別限制，宜為0.50~50.00質量份，較宜為1.00~40.00質量份，尤宜為2.00~30.00質量份。若為上述範圍之下限值以上，交聯橡膠物品之硬度便更優異；若為上述範圍之上限值以下，則交聯橡膠物品之透明性更優異。

【0062】相對於含氟共聚物組成物之總質量，其他成分之含量無特別限制，惟以耐熱性及耐藥品性的觀點來看，宜為0.50~33.33質量%，較宜為0.99~28.57質量%，尤宜為1.96~23.08質量%。

【0063】含氟共聚物組成物之調製方法可舉混合上述各成分之方法。各成分之混合可藉由使用雙輥機、捏合機、班布瑞密閉式混合機(Banbury mixer)、擠製機等公知之橡膠用混合裝置之捏合方法，捏合含氟共聚物、咪唑化合物、交聯劑、視需要之交聯助劑、其他添加劑而獲得。

又，獲得混合有上述各成分之混合物後，亦可將混合物成形。即，含氟共聚物組成物亦可為成形物。混合物之成形方法的具體例可舉：壓縮成形、射出成形、擠製成形、研光成形或溶於溶劑後進行浸漬或塗佈而成形的方法。

【0064】 [交聯橡膠物品]

本發明交聯橡膠物品係使本發明含氟共聚物組成物中之含氟共聚物交聯而成之橡膠物品。

【0065】 <交聯橡膠物品之製造方法>

交聯橡膠物品可使含氟共聚物組成物中之含氟共聚物交聯而獲得。

含氟共聚物組成物中之含氟共聚物的交聯方法，可舉藉由加熱使含氟共聚物組成物交聯之方法、利用游離輻射線照射之方法等。

利用加熱進行之交聯方法的具體例可舉熱壓交聯、蒸汽交聯、熱風交聯。考慮含氟共聚物組成物之形狀或用途後由該等方法中適當選擇即可。

【0066】 成形方法可列舉射出成形法、擠製成形法、共擠製成形法、吹塑成形法、壓縮成形法、充氣成形法、轉注成形法、研光成形法等。

擠製成形法可舉例如：(i)將含氟共聚物或含氟共聚物組成物已溶解分散至適當溶劑中之懸浮溶液塗佈並乾燥而做成塗膜之方法；(ii)將含氟共聚物或含氟共聚物組成物擠製成形並成形成軟管或電線形狀之方法等。

【0067】 含氟共聚物組成物含有有機過氧化物作為交聯劑時，宜利用加熱進行交聯。

利用加熱交聯之交聯橡膠物品的具體製造方法可舉例如熱壓成形法。熱壓成形法係使用經加熱之模具，將含氟共聚物組成物充填至具有所欲獲得形狀之模具模槽中，藉由加熱進行成形並同時進行交聯(熱壓交聯)而獲得交聯橡膠物品。

加熱溫度無特別限制，宜為100~400°C，較宜為130~220°C，更宜為140~200°C，尤宜為150~180°C。加熱時間無特別限制，宜為1秒鐘~24小時，較宜為1分鐘~1小時，尤宜為5分鐘~40分鐘。

【0068】 使用熱壓成形法時，亦宜視需要，將利用熱壓交聯(亦表記為一次交聯)獲得之交聯橡膠物品，進一步利用以電、熱風、蒸氣等作為熱源之烘箱等加熱，使其進行交聯(亦表記為二次交聯)。

二次交聯時之溫度無特別限制，宜為80~350°C，較宜為150~280°C，更宜為180~260°C，尤宜為200~250°C。二次交聯時間無特別限制，宜為30分鐘~48小時，較宜為1小時~48小時，尤宜為4小時~24小時。藉由充分進行二次交聯，會提升交聯橡膠物品之橡膠物性(機械特性、壓縮永久應變、其他特性)。又，交聯橡膠物品中所含之過氧化物之殘渣可被分解、揮散從而減低。熱壓成形法宜應用於

密封材等成形。

【0069】 利用游離輻射線照射之方法中的游離輻射線可舉電子束、紫外線、 γ 射線等。利用游離輻射線照射進行交聯時，宜為下述方法：預先將含氟共聚物或含氟共聚物組成物成形成所欲獲得形狀後，照射游離輻射線使其交聯。

游離輻射線之照射量可適宜設定，宜為1~300kGy，較宜為10~200kGy。

【0070】 <物性>

交聯橡膠物品之拉伸強度無特別限制，惟以交聯橡膠物品之橡膠特性更優異這點來看，宜為1~50MPa，較宜為10~40MPa，尤宜為15~40MPa。

交聯橡膠物品之拉伸伸度無特別限制，惟以橡膠特性優異這點來看，宜為100~1000%，較宜為150~600%，更宜為150~500%，尤宜為150~400%。

交聯橡膠物品之拉伸強度及拉伸伸度可藉由後述實施例欄中記載之方法來測定。

【0071】 交聯橡膠物品之硬度(Shore-A)無特別限制，惟以橡膠特性優異這點來看，宜為55~100，較宜為55~90，更宜為60~85，尤宜為65~80。

交聯橡膠物品之硬度(Shore-A)可藉由後述實施例欄中記載之方法來測定。

【0072】 交聯橡膠物品在250°C或300°C下經70小時之壓縮永久應變率無特別限制，惟以含氟共聚物有良好交聯且交聯橡膠物品在加壓後之形狀恢復更優異這些點來看，宜為70%以下，較宜為50%以下，尤宜為40%以下。

交聯橡膠物品在250°C或300°C下經70小時之壓縮永久應變率可藉由後述實施例欄中記載之方法來測定。

【0073】 <用途>

交聯橡膠物品適宜作為O形環、片材、墊片、油封、隔膜、V形環等之材料。又，交聯橡膠物品亦可應用於：半導體製造裝置用零件、耐熱性耐藥品性密封

材、耐熱性耐油性密封材、電線被覆材、液晶顯示面板製造裝置用密封材、發光二極體製造裝置用密封材、耐蝕性橡膠塗料、耐脲系潤滑脂用密封材、橡膠塗料、接著橡膠、軟管、管件、壓延片(捲材)、海綿、橡膠捲材、石油鑽探用構件、放熱片、溶液交聯體、橡膠海綿、軸承封(耐脲潤滑脂等)、襯料(耐藥品)、汽車用絕緣片、電子機器用絕緣片、鐘錶用橡膠帶、內視鏡用襯墊(耐胺)、伸縮軟管(從壓延片加工)、熱水器襯墊/閥、護舷材(海洋土木、船舶)、纖維・不織布(防護衣等)、基盤密封材、橡膠手套、單軸偏心螺旋泵之定子、脲SCR(selective catalytic reduction；選擇性催化還原)系統用零件、防振劑、制振劑、封合劑、對其他材料之添加劑、玩具用途。

使用交聯橡膠物品之半導體製造裝置用零件可列舉：密封材(O型環、方型環、墊片、襯墊、油封、軸承封、端頭密封等)、管件、軟管、各種橡膠輓、隔膜、襯料等。

半導體製造裝置可列舉：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、灰化裝置等)、洗淨裝置(乾式蝕刻洗淨裝置、UV/O₃洗淨裝置、離子束洗淨裝置、雷射束洗淨裝置、電漿洗淨裝置、氣體蝕刻洗淨裝置、萃取洗淨裝置、索氏(Soxhlet)萃取洗淨裝置、高溫高壓萃取洗淨裝置、微波萃取洗淨裝置、超臨界萃取洗淨裝置等)、曝光裝置(步進機、塗料器・顯影器等)、研磨裝置(CMP裝置等)、成膜裝置(CVD裝置、濺鍍裝置等)、擴散・離子植入裝置(氧化擴散裝置、離子植入裝置等)等。

【0074】 實施例

以下，根據實施例來具體說明本發明，惟本發明不受下述實施例所限，可在不脫離本發明主旨之範圍內進行各種變形。

此外，例1、3、5及7為實施例，例2、4、6及8為比較例。

【0075】 <含氟共聚物之組成之測定>

關於含氟共聚物1及含氟共聚物2中之各單元之含量(莫耳%)，係藉由核磁共振(NMR)分析來算出。並且，藉由自動試料燃燒裝置離子層析分析用前處理裝置(Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.製，AQF-100型)與離子層析分析組合而成之裝置，算出共聚物中之碘原子的含量。

關於含氟共聚物A中之各單元之含量(莫耳%)，係藉由熔融NMR分析及氟含量分析來算出。惟，以5-降萘烯-2,3-二甲酸酐(別名：納迪克酸酐；以下亦稱為「NAH」)為主體之單元之含量係藉由以下紅外線吸收光譜分析來算出。

(紅外線吸收光譜分析)

將含氟共聚物A壓製成形而獲得200 μm 之膜。紅外線吸收光譜中，含氟共聚物A中以NAH為主體之單元的吸收峰皆出現在1778 cm^{-1} 。測定該吸收峰之吸光度，並使用NAH之莫耳吸光係數20810 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，求出含氟共聚物A中以NAH為主體之單元的比率。

【0076】 <使用化合物>

以下列出所使用之各種化合物之簡稱的說明。

- TFE：四氟乙烯
- PMVE： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_3$ ：全氟(甲基乙烯基醚)
- C4DI：1,4-二碘全氟丁烷
- 8CNVE： $(\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN})$
- C3DVE： $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$
- 有機過氧化物(交聯劑)P25B：2,5-二甲基-2,5-雙(三級丁基過氧基)己烷，「PERHEXA(註冊商標)25B」，日油股份公司製
- 交聯助劑(共交聯劑)C6DV：1,6-二乙基(全氟己烷)，Tosoh Finechem Corporation製

Corporation製

• 多胺化合物(交聯劑)BOAP：2,2-雙(3-胺基-4-羥苯基)六氟丙烷，東京化成工業股份公司製

• 2E4MZ：2-乙基-4-甲基咪唑，四國化成工業股份公司製

• 特定含氟共聚物A(充填劑)：使用國際公開第2016/017801號之實施例欄中之「含氟共聚物(X1-1)」作為「特定含氟共聚物A」。含氟共聚物A中之各單元之莫耳比為NAH單元：TFE單元：PPVE單元=0.1：97.9：2.0。

含氟共聚物A係平均粒徑(D50)2~3 μ m之樹脂粒子。

• $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$

• 磷酸氫二鈉

• 12水合物

【0077】 [含氟共聚物之製造]

按以下所示來製造含氟共聚物1及2。

<含氟共聚物1>

以與國際公開第2020/184427號之實施例中之「共聚物1」相同的製造方法而獲得含氟共聚物1。所得含氟共聚物1中之各單元之莫耳比為TFE單元：PMVE單元：C3DVE單元=71.40：28.43：0.17。含氟共聚物1中之碘原子之含量為0.10質量%。

【0078】 <含氟共聚物2>

以與國際公開第2021/210502號之實施例中之「共聚物(A-1)」相同的製造方法而獲得含氟共聚物2。所得含氟共聚物2中之各單元之含量(莫耳比)為TFE單元：PMVE單元：8CNVE單元=70.9：28.6：0.5。

【0079】 [例1~例8]

調合成表1中所示成分及摻混量，藉由雙輥機在室溫下捏合10分鐘而獲得經混合之含氟共聚物組成物。

將所得含氟共聚物組成物在以下所示條件下進行熱壓，而獲得厚度1mm之交聯橡膠片(1次交聯)。例1、2、5及6之1次交聯皆係藉由170°C10分鐘之熱壓來進行。例3、4、7及8之1次交聯皆係藉由170°C10分鐘及180°C20分鐘之熱壓來進行。

然後，使用烘箱將交聯橡膠在以下所示條件下進行加熱(2次交聯)。例1、2、5及6之2次交聯皆係藉由在空氣環境下在250°C下加熱4小時來進行。例3、4、7及8之2次交聯皆係藉由在氮氣環境下在90°C下加熱3小時後，耗時5小時升溫至305°C，並進一步在305°C下加熱13小時來進行。之後，將交聯橡膠冷卻至室溫而獲得例1~例8之交聯橡膠物品。

使用所得交聯橡膠物品測定以下物性。將測定結果列示於表1。

【0080】 [硬度]

使用交聯橡膠之試驗片，遵循JIS K6253-3：2012，使用A型硬度計測定硬度(Shore-A)。將測定結果列示於表1。

此外，測定裝置係使用橡膠用自動硬度計(DigiTest Shore A，H.Bareiss試驗機公司製)。

又，試驗係使用3片試驗片來實施，並記錄將3片試驗片之測定值進行算術平均後之值。

【0081】 [拉伸強度、拉伸伸度]

將板狀交聯橡膠(厚度1mm)以4號啞鈴形裁切刀沖裁而獲得試驗片後，使用所得試驗片遵循JIS K6251：2010測定拉伸強度及拉伸伸度。將測定結果列示於表1。

此外，測定裝置係使用附資料處理之拉伸試驗機(QUICK READER TS-2530，上島製作所公司製)。

又，各試驗係各自使用3片試驗片來實施，並記錄將3片試驗片之測定值進

行算術平均後之值。

[(0082)] [壓縮永久應變]

依循JIS K 6262:2013, 測定將交聯橡膠之試驗片在250°C或300°C下保持70小時後之壓縮永久應變率(%). 此外, 試驗片係使用遵循JIS B 2401.1:2012之P26的O形環試驗片。試驗係使用2片試驗片來實施, 並採用將2片試驗片之測定值進行算術平均後之值。將結果列示於表1。

壓縮永久應變率係按以下計算式算出。此外, 壓縮永久應變率愈接近0%愈佳。

壓縮永久應變率(%) = (試驗片之原厚度 - 試驗片自壓縮裝置取出30分鐘後之厚度) : (試驗片之原厚度 - 分隔件之厚度) × 100

[(0083)] [同著性]

以2片5cm見方鉛板包夾作為交聯橡膠之試驗片而製出之O形環, 並在已壓縮25%之狀態下在200°C下加熱24小時後, 在室溫下冷卻1.5小時, 測定以速度5mm/分鐘之速度拉伸2片鉛板時之最大荷重(kgf)。此外, 試驗片係使用遵循JIS B 2401.1:2012之P26的O形環試驗片。將測定結果列示於表1。

[(0084)] [表1]

表1

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
含氟共聚物D		100.00	100.00	-	-	100.00	100.00	-	-
含氟共聚物E		-	-	100.00	100.00	-	-	100.00	100.00
含氟共聚物A(含氟的)		-	-	20.00	20.00	-	-	20.00	20.00
交聯劑	有機矽化合物P25B	1.00	1.00	-	-	1.00	1.00	-	-
	多胺化合物BOPAP	-	-	1.00	1.00	-	-	1.00	1.00
交聯助劑	共交聯劑CSDV	2.00	2.00	-	-	2.00	2.00	-	-
硫化化合物	2E4MZ	0.30	-	0.30	-	0.60	1.00	0.60	1.00
	硫磺	-	80	70	78	80	71	77	76
拉伸強度		MPa	30.1	31.0	17.3	17.5	29.8	28.7	17.2
拉伸伸長		%	216	207	166	207	214	209	164
壓縮永久應變(CS)	250°C/70小時	%	38	32	-	-	37	42	-
	300°C/70小時	%	-	-	30	30	-	-	28
拉伸力荷重		kgf	31	41	16	25	33	46	27

[(0085)] 由表1所示結果可知, 本發明含氟共聚物組成物可獲得同著性得到改善(同著力已降低)之交聯橡膠物品。

詳細而言，使用含氟共聚物1製作之例1、5之O形環的固著力各自較使用含氟共聚物1製作之例2、6之O形環的固著力更降低。又，使用含氟共聚物2製作之例3、7之O形環的固著力各自較使用含氟共聚物2製作之例4、8之O形環的固著力更降低。

此外，係在使用了同種含氟共聚物之群組(由例1、例2、例5及例6構成之群組、由例3、例4、例7及例8構成之群組)內進行了比較。

(發明申請專利範圍)

〔請求項1〕 一種含氟共聚物組成物，包含含氟共聚物、具有咪唑骨架之咪唑化合物及交聯劑；且

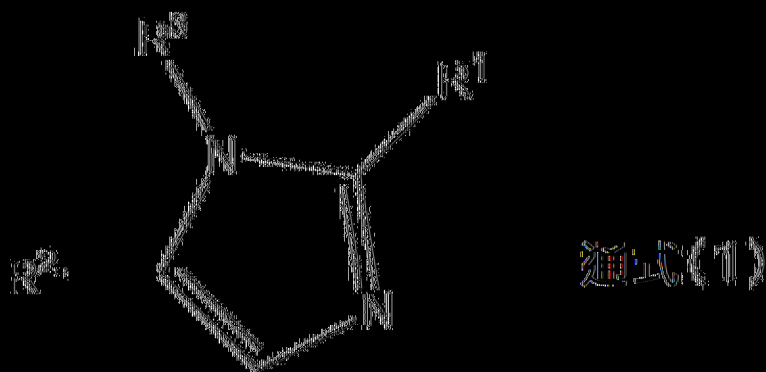
相對於前述含氟共聚物100.00質量份，前述咪唑化合物之含量為0.80質量份以下。

〔請求項2〕 如請求項1之含氟共聚物組成物，其中相對於前述含氟共聚物100.00質量份，前述咪唑化合物之含量為0.30質量份以下。

〔請求項3〕 如請求項1之含氟共聚物組成物，其中前述咪唑化合物在25°C下為液體或固體，且前述固體之熔點為180°C以下。

〔請求項4〕 如請求項1之含氟共聚物組成物，其中前述咪唑化合物係以下述通式(1)表示：

〔化學式1〕



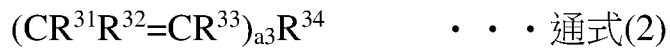
通式(1)中，R¹為氫原子、碳數1~17之烷基或苯基，R²為氫原子或甲基，R³為氫原子、甲基或苯基。

〔請求項5〕 如請求項1之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物具有以四氟乙烯(VDF)為主體之單元與以全氟烷基乙烯基醚(PAVE)為主體之單元，或具有以二氟單乙烯(VDF)為主體之單元。

〔請求項6〕 如請求項5之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物具有以四氟乙烯(VDF)為主體之單元與以全氟烷基乙烯基醚(PAVE)為主體之單元。

【請求項7】 如請求項5之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物更具有以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元。

【請求項8】 如請求項7之含氟共聚物組成物，其中前述以具2個以上聚合性不飽和鍵之含氟單體為主體之單元係以下述通式(2)所示化合物為主體之單元；



通式(2)中， R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 分別獨立表示氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基， R^{34} 表示碳數1~10之 $a3$ 價全氟烴基或者於該全氟烴基之末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基， $a3$ 表示2~6之整數，複數個 R^{31} 、複數個 R^{32} 及複數個 R^{33} 可各自相同或互異。

【請求項9】 如請求項5之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物更具有碘原子及溴原子中之至少任一者。

【請求項10】 如請求項5之含氟共聚物組成物，其中前述含氟共聚物更具有以具腓基之化合物為主體之單元。

【請求項11】 一種交聯橡膠物品，係使如請求項1至10中任一項之含氟共聚物組成物中之含氟共聚物交聯而成。