



(10) 授权公告号 CN 112543788 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 24

(21) 申请号 201980049125.4

(22) 申请日 2019.07.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112543788 A

(43) 申请公布日 2021.03.23

(30) 优先权数据
2018-142145 2018.07.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.01.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/028985 2019.07.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/026909 JA 2020.02.06

(73) 专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 平野诚一 野口刚

(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 崔立宇 庞东成

(51) Int.Cl.
C08L 27/12 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01)
C08K 5/092 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101426851 A, 2009.05.06
US 2009221758 A1, 2009.09.03
CN 103998507 A, 2014.08.20
CN 102076727 A, 2011.05.25
US 5578681 A, 1996.11.26

审查员 朱晶莹

权利要求书1页 说明书28页

(54) 发明名称
含有含氟聚合物的组合物和成型品

(57) 摘要
提供一种组合物,其含有:含氟聚合物;选自由具有特定结构的二羧酸化合物和具有特定结构的单羧酸化合物组成的组中的至少一种羧酸化合物;以及选自由伯胺化合物、仲胺化合物、无机氮化物、有机锡化合物、过氧化物交联剂、多元醇交联剂、多元胺交联剂、噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种交联用混配剂。

1. 一种组合物,其含有:

在主链末端和/或侧链具有氰基的含氟聚合物;

选自由通式(A)所表示的二羧酸化合物和通式(B)所表示的单羧酸化合物组成的组中的至少一种羧酸化合物;以及

由无机氮化物构成的交联用混配剂,

通式(A): $M^{A1}OOC-(Y^{A1})_m-COOM^{A2}$

式中, Y^{A1} 为单键、取代或非取代的碳原子数为1~3的亚烷基、在碳-碳原子间具有氧原子或环状结构的、取代或非取代的碳原子数为2以上的亚烷基、取代或非取代的不饱和脂肪族基团、或者取代或非取代的碳原子数为3~10的亚环烷基, M^{A1} 和 M^{A2} 相同或不同,表示阳离子或烷基,m表示0或1,

通式(B): $CX^{B1}X^{B2}=CX^{B3}-(CH_2)_n-COOM^{B1}$

式中, X^{B1} 、 X^{B2} 和 X^{B3} 相同或不同,为H、或者取代或非取代的烷基, M^{B1} 相同或不同,表示阳离子或烷基,n表示0~5的整数。

2. 一种组合物,其含有:

在主链末端和/或侧链具有氰基的含氟聚合物;

在150℃~200℃产生二氧化碳的羧酸化合物;以及

由无机氮化物构成的交联用混配剂。

3. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述羧酸化合物为选自由草酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、环己烷二甲酸、它们的盐和它们的酯组成的组中的至少一种。

4. 如权利要求1或2所述的组合物,其中,所述羧酸化合物的含量相对于所述含氟聚合物100质量份为0.05质量份~3.0质量份。

5. 如权利要求1或2所述的组合物,其中,所述含氟聚合物为在主链末端和/或侧链具有氰基的含氟弹性体。

6. 一种成型品,其由权利要求1~5中任一项所述的组合物得到。

含有含氟聚合物的组合物和成型品

技术领域

[0001] 本发明涉及含有含氟聚合物的组合物和成型品。

背景技术

[0002] 包含含氟弹性体等含氟聚合物的组合物由于耐热性、耐化学药品性、耐溶剂性、耐燃料油性等优异,因而被广泛用于制造O型圈、软管、阀杆密封件、轴密封件、隔膜等成型品。作为这样的组合物,例如在专利文献1中提出了一种全氟弹性体组合物,其特征在于,包含具有含氮固化部位的全氟弹性体、和相对于1摩尔叔胺以0.4摩尔~2摩尔的比例混合通式(1)或(2)所表示的有机二羧酸而成的催化剂。

[0003] HOO-COOH (1)

[0004] HOO-A-COOH (2)

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2010-275560号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明中,目的在于提供一种从模具的脱模性优异的组合物,该组合物含有能够得到高温压缩永久变形小的成型品的含氟聚合物。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 根据本发明,提供一种组合物(下文中有时称为“本发明的第1组合物”),其含有:含氟聚合物;选自由通式(A)所表示的二羧酸化合物和通式(B)所表示的单羧酸化合物组成的组中的至少一种羧酸化合物;以及选自由伯胺化合物、仲胺化合物、无机氮化物、有机锡化合物、过氧化物交联剂、多元醇交联剂、多元胺交联剂、噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种交联用混配剂。

[0012] 通式(A): $\text{M}^{\text{A}1}\text{OOC}-(\text{Y}^{\text{A}1})_{\text{m}}-\text{COOM}^{\text{A}2}$

[0013] (式中, $\text{Y}^{\text{A}1}$ 为单键、取代或非取代的碳原子数为1~3的亚烷基、在碳-碳原子间具有氧原子或环状结构的、取代或非取代的碳原子数为2以上的亚烷基、取代或非取代的不饱和脂肪族基团、或者取代或非取代的碳原子数为3~10的亚环烷基, $\text{M}^{\text{A}1}$ 和 $\text{M}^{\text{A}2}$ 相同或不同,表示阳离子或烷基,m表示0或1。)

[0014] 通式(B): $\text{CX}^{\text{B}1}\text{X}^{\text{B}2}=\text{CX}^{\text{B}3}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOM}^{\text{B}1}$

[0015] (式中, $\text{X}^{\text{B}1}$ 、 $\text{X}^{\text{B}2}$ 和 $\text{X}^{\text{B}3}$ 相同或不同,为H、或者取代或非取代的烷基, $\text{M}^{\text{B}1}$ 相同或不同,表示阳离子或烷基,n表示0~5的整数。)

[0016] 另外,根据本发明,提供一种组合物(下文中有时称为“本发明的第2组合物”),其含有:含氟聚合物;在40℃~230℃产生二氧化碳的羧酸化合物;以及选自由伯胺化合物、仲胺化合物、无机氮化物、有机锡化合物、过氧化物交联剂、多元醇交联剂、多元胺交联剂、噁

唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种交联用混配剂。

[0017] 本发明的第1和第2组合中,上述羧酸化合物优选为选自由草酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、环己烷二甲酸、它们的盐和它们的酯组成的组中的至少一种。

[0018] 本发明的第1和第2组合中,上述羧酸化合物的含量相对于上述含氟聚合物100质量份优选为0.05质量份~3.0质量份。

[0019] 本发明的第1和第2组合中,上述交联用混配剂优选为选自由脲、脲衍生物、无机氮化物、噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种。

[0020] 本发明的第1和第2组合中,上述含氟聚合物优选为在主链末端和/或侧链具有氰基的含氟弹性体。

[0021] 另外,根据本发明,提供一种组合物(下文中有时称为“本发明的第3组合”),其含有:具有碘原子或溴原子的含氟聚合物;以及选自由通式(A)所表示的二羧酸化合物和通式(B)所表示的单羧酸化合物组成的组中的至少一种羧酸化合物。

[0022] 通式(A): $M^{A1}OOC-(Y^{A1})_m-COOM^{A2}$

[0023] (式中, Y^{A1} 为单键、取代或非取代的碳原子数为1~3的亚烷基、在碳-碳原子间具有氧原子或环状结构的、取代或非取代的碳原子数为2以上的亚烷基、取代或非取代的不饱和脂肪族基团、或者取代或非取代的碳原子数为3~10的亚环烷基, M^{A1} 和 M^{A2} 相同或不同,表示阳离子或烷基,m表示0或1。)

[0024] 通式(B): $CX^{B1}X^{B2}=CX^{B3}-(CH_2)_n-COOM^{B1}$

[0025] (式中, X^{B1} 、 X^{B2} 和 X^{B3} 相同或不同,为H、或者取代或非取代的烷基, M^{B1} 相同或不同,表示阳离子或烷基,n表示0~5的整数。)

[0026] 另外,根据本发明,提供一种组合物(下文中有时称为“本发明的第4组合”),其含有:具有碘原子或溴原子的含氟聚合物;和在40℃~230℃产生二氧化碳的羧酸化合物。

[0027] 本发明的第3和第4组合中,上述羧酸化合物优选为选自由草酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、环己烷二甲酸、它们的盐和它们的酯组成的组中的至少一种。

[0028] 本发明的第3和第4组合中,上述羧酸化合物的含量相对于上述含氟聚合物100质量份优选为0.05质量份~3.0质量份。

[0029] 本发明的第3和第4组合优选还含有选自由伯胺化合物、仲胺化合物、叔胺化合物、无机氮化物、有机锡化合物、过氧化物交联剂、多元醇交联剂、多元胺交联剂、噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种交联用混配剂。

[0030] 本发明的第3和第4组合中,上述交联用混配剂优选为过氧化物交联剂。

[0031] 进而,根据本发明,提供一种成型品,其由本发明的第1、第2、第3和第4组合(下文中有时将其一并称为“本发明的组合物”)得到。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明,可以提供一种从模具的脱模性优异的组合物,该组合物含有能够得到高温压缩永久变形小的成型品的含氟聚合物。

具体实施方式

[0034] 下面,对本发明的具体实施方式进行详细说明,但本发明不限于下述实施方式。

[0035] <本发明的第1和第2组合物>

[0036] 本发明的第1和第2组合物含有含氟聚合物、羧酸化合物和交联用混配剂。

[0037] 在使用模具将含氟弹性体等含氟聚合物成型时,含氟聚合物会附着于模具上,有时得不到外观美丽的成型品。特别是,在使用具有复杂形状的模具、具有锐角形状的模具对含有含氟弹性体的交联性组合物进行一次交联后,将成型品从模具中取出时,存在容易发生脱模不良的问题。但是,在添加了以往以来作为脱模剂而为人所知的油或蜡等脱模剂的情况下,即使在脱模性得到改善的情况下,对含氟聚合物所要求的高温下的耐压缩永久变形性有时也会变差。本发明人对解决该问题的手段进行了深入研究,结果发现,通过使用特定的羧酸化合物,能够无损高温下的优异的耐压缩永久变形性而改善脱模性。

[0038] 本发明的组合物含有含氟聚合物。作为上述含氟聚合物,由于密封性、耐化学药品性和耐热性优异,因而优选含氟弹性体。

[0039] 本发明中,含氟弹性体是指非晶态含氟聚合物。“非晶态”是指,在含氟聚合物的差示扫描量热测定[DSC](升温温度10℃/分钟)或差热分析[DTA](升温速度10℃/分钟)中出现的熔解峰(ΔH)的大小为4.5J/g以下。含氟弹性体通过进行交联而显示出弹性体特性。弹性体特性是指下述特性:能够拉伸聚合物,在已不应用拉伸聚合物所需的力时,能够保持其原本的长度。

[0040] 作为上述含氟弹性体,可以为部分氟化弹性体,也可以为全氟弹性体,从耐化学药品性、耐热性更优异的方面出发,优选使用全氟弹性体。

[0041] 本发明中,部分氟化弹性体是指下述含氟聚合物,该含氟聚合物包含含氟单体单元,相对于全部聚合单元,全氟单体单元的含量小于90摩尔%,该含氟聚合物具有20℃以下的玻璃化转变温度,具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)的大小。

[0042] 本发明中,全氟弹性体是指下述聚合物,其是相对于全部聚合单元的全氟单体单元的含量为90摩尔%以上的含氟聚合物,该含氟聚合物具有20℃以下的玻璃化转变温度,具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)的大小,进而,含氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上。本发明中,含氟聚合物中包含的氟原子的浓度是由构成含氟聚合物的各单体的种类和含量、通过计算求出含氟聚合物中包含的氟原子的浓度(质量%)。

[0043] 本发明中,全氟单体是指分子中不含碳原子-氢原子键的单体。上述全氟单体可以是除了碳原子和氟原子以外、与碳原子键合的若干氟原子被氯原子取代的单体,也可以是除了碳原子以外具有氮原子、氧原子和硫原子的单体。作为上述全氟单体,优选为全部氢原子被氟原子取代的单体。上述全氟单体不包括提供交联部位的单体。

[0044] 作为上述部分氟化弹性体,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。

[0045] 上述偏二氟乙烯系氟橡胶优选为由偏二氟乙烯45摩尔%~85摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体55摩尔%~15摩尔%构成的共聚物。优选为由偏二氟乙

烯50摩尔%~80摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体50摩尔%~20摩尔%构成的共聚物。

[0046] 本发明中,构成含氟聚合物的各单体的含量可以根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适当组合而算出。

[0047] 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TFE、HFP、氟代烷基乙烯基醚、三氟氯乙烯(CTFE)、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、氟化乙烯、通式(1): $\text{CH}_2=\text{CFRf}^1$ (式中, Rf^1 是碳原子数为1~12的直链或带支链的氟代烷基)所表示的含氟单体、通式(2): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}^2$ (式中, X^2 为H或F, n 为3~10的整数)所表示的含氟单体;提供交联部位的单体;乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等非氟代单体。它们可以分别单独使用或者任意组合使用。这些之中,优选使用选自由TFE、HFP、氟代烷基乙烯基醚和CTFE组成的组中的至少一种。

[0048] 作为上述氟代烷基乙烯基醚,优选为选自由通式(3)所表示的含氟单体、通式(4)所表示的含氟单体和通式(5)所表示的含氟单体组成的组中的至少一种,更优选为通式(3)所表示的含氟单体。

[0049] 通式(3): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^3$

[0050] (式中, Rf^3 表示碳原子数为1~8的全氟烷基。)

[0051] 通式(4): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^4$

[0052] (式中, Rf^4 是碳原子数为1~6的直链或支链状全氟烷基、碳原子数为5~6的环式全氟烷基、包含1~3个氧原子的碳原子数为2~6的直链或支链状全氟氧烷基。)

[0053] 通式(5): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^5)\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

[0054] (式中, Y^5 表示氟原子或三氟甲基。 m 为1~4的整数。 n 为1~4的整数。)

[0055] 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/CTFE系橡胶、VdF/CTFE/TFE系橡胶、VDF/通式(1)所表示的含氟单体系橡胶、VDF/通式(1)所表示的含氟单体/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(1)所表示的含氟单体系橡胶,优选VDF/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶,作为VDF/通式(1)所表示的含氟单体/TFE系橡胶,优选VDF/TFE/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶。

[0056] 上述VDF/ $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 系橡胶优选为由VDF40摩尔%~99.5摩尔%和 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 0.5摩尔%~60摩尔%构成的共聚物,更优选为由VDF50摩尔%~85摩尔%和 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 15摩尔%~50摩尔%构成的共聚物。

[0057] 上述四氟乙烯/丙烯系氟橡胶优选为由四氟乙烯45摩尔%~70摩尔%、丙烯55摩尔%~30摩尔%和提供交联部位的含氟单体0~5摩尔%构成的共聚物。

[0058] 上述含氟弹性体可以为全氟弹性体。作为上述全氟弹性体,优选选自由包含TFE的全氟弹性体、例如TFE/通式(3)、(4)或(5)所表示的含氟单体共聚物和TFE/通式(3)、(4)或(5)所表示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0059] 关于该组成,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。

[0060] 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50~77.9/20~49.9/0.1~3.5、进一步优选为55~69.8/30~

44.8/0.2~3。

[0061] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(3)、(4)或(5)所表示的含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。

[0062] 在TFE/碳原子数为4~12的通式(3)、(4)或(5)所表示的含氟单体/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。

[0063] 若在这些组成范围之外,则会失去作为橡胶弹性体的性质,而具有接近树脂的性质的倾向。

[0064] 作为上述全氟弹性体,优选为选自由TFE/通式(5)所表示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物、TFE/通式(5)所表示的含氟单体共聚物、TFE/通式(3)所表示的含氟单体共聚物和TFE/通式(3)所表示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0065] 作为上述全氟弹性体,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弹性体。

[0066] 提供交联部位的单体是指具有交联性基团的单体(固化部位单体),该交联性基团向含氟聚合物提供用于通过交联剂(交联用混配剂)形成交联的交联部位。

[0067] 作为提供交联部位的单体,优选为选自由通式(6)所表示的含氟单体、通式(7)所表示的含氟单体、通式(8)所表示的含氟单体、通式(9)所表示的含氟单体和通式(10)所表示的单体组成的组中的至少一种。

[0068] 通式(6): $CX^6_2 = CX^6 - Rf^6 - CHR^6X^7$

[0069] (式中, X^6 相同或不同,为氢原子、氟原子或 CH_3 , Rf^6 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代(多)氧化亚烷基或全氟(多)氧化亚烷基, R^6 为氢原子或 CH_3 , X^7 为碘原子或溴原子。)

[0070] 通式(7): $CX^6_2 = CX^6 - Rf^7X^7$

[0071] (式中, X^6 相同或不同,为氢原子、氟原子或 CH_3 , Rf^7 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代(多)氧化亚烷基或全氟(多)氧化亚烷基, X^7 为碘原子或溴原子。)

[0072] 通式(8): $CF_2 = CF_2O(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n - X^8$

[0073] (式中,m为0~5的整数,n为1~3的整数, X^8 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或 $-CH_2I$ 。)

[0074] 通式(9): $CH_2 = CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n - X^9$

[0075] (式中,m为0~5的整数,n为1~3的整数, X^9 为氰基、羧基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或 CH_2OH 。)

[0076] 通式(10): $CR^{10}_2 = CR^{10} - Z - CR^{10} = CR^{10}_2$

[0077] (式中, R^{10} 相同或不同,是氢原子或碳原子数为1~5的烷基。Z是直链或支链状且具有或不具有氧原子的碳原子数为1~18的亚烷基、碳原子数为3~18的亚环烷基、至少部分氟化的碳原子数为1~10的亚烷基或氧化亚烷基、或者

[0078] $-(Q)_p - CF_2O - (CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n - CF_2 - (Q)_p -$

[0079] (式中,Q为亚烷基或氧化亚烷基。p为0或1。m/n为0.2~5)所表示的分子量为500~10000的(全)氟代多氧化亚烷基)。

[0080] X^6 优选为氟原子。 Rf^6 和 Rf^7 优选为碳原子数为 1~5 的全氟亚烷基。 R^6 优选为氢原子。 X^8 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或 $-CH_2I$ 。 X^9 优选为氰基、烷氧羰基、碘原子、溴原子或 $-CH_2OH$ 。

[0081] 作为提供交联部位的单体, 优选为选自 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2I$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_2CH=CH_2$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$ 和 $CF_2=CF_2(CF_2)_5CN$ 组成的组中的至少一种, 更优选为选自 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 和 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 组成的组中的至少一种。

[0082] 从高温下的耐压缩永久变形特性优异的方面出发, 上述含氟弹性体的玻璃化转变温度优选为 -70°C 以上、更优选为 -60°C 以上、进一步优选为 -50°C 以上。另外, 从耐寒性良好的方面出发, 优选为 5°C 以下、更优选为 0°C 以下、进一步优选为 -3°C 以下。

[0083] 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 Toledo 公司制造、DSC822e), 通过将试样 10mg 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 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 2 个交点的中点的温度, 将其作为玻璃化转变温度。

[0084] 关于上述含氟弹性体, 从耐热性良好的方面出发, 170°C 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。

[0085] 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°C 根据 JIS K6300 进行测定。

[0086] 上述的部分氟化弹性体和全氟弹性体可以利用常规方法制造, 从所得到的聚合物的分子量分布窄、分子量的控制容易的方面、能够在末端导入碘原子或溴原子的方面出发, 也可以使用碘化合物或溴化合物作为链转移剂。作为使用碘化合物或溴化合物进行的聚合方法, 例如可以举出下述方法: 在实质上无氧的状态下, 在碘化合物或溴化合物的存在下, 一边加压一边在水介质中进行乳液聚合 (碘转移聚合法)。作为所使用的碘化合物或溴化合物的代表例, 可以举出例如通式:

[0087] $R^{11}I_xBr_y$

[0088] (式中, x 和 y 分别为 0~2 的整数且满足 $1 \leq x+y \leq 2$, R^{11} 是碳原子数为 1~16 的饱和或不饱和的含氟烃基或氯氟烃基、或者碳原子数为 1~3 的烃基, 这些基团含有或不含有氧原子) 所表示的化合物。通过使用碘化合物或溴化合物, 碘原子或溴原子被导入聚合物中, 作为交联点发挥功能。

[0089] 作为碘化合物和溴化合物, 可以举出例如 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 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、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-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯的单碘单溴取代物、二碘单溴取代物、以及 (2-碘乙基) 和 (2-溴乙基) 取代物等, 这些化合

物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0090] 这些之中,从聚合反应性、交联反应性、获得容易性等方面出发,优选使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

[0091] 作为上述含氟聚合物,优选为在主链末端和/或侧链具有氰基(-CN基)的含氟弹性体。在主链末端和/或侧链具有氰基(-CN基)的含氟弹性体可以通过由氰基进行环化三聚而形成三嗪环来进行交联,能够赋予成型品优异的耐压缩永久变形和耐热性。

[0092] 作为在主链末端和/或侧链具有氰基(-CN基)的含氟弹性体,可以举出例如全氟弹性体和部分氟化弹性体。

[0093] 作为在主链末端和/或侧链具有氰基(-CN基)的全氟弹性体,可以举出在上述的TFE/通式(3)、(4)或(5)所表示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物中提供交联部位的单体为具有氰基(-CN基)的单体的共聚物。这种情况下,从良好的交联特性和耐热性的方面出发,具有氰基(-CN基)的单体单元的含量相对于TFE单元与通式(3)、(4)和(5)所表示的含氟单体单元的总量可以为0.1摩尔%~5摩尔%,也可以为0.3摩尔%~3摩尔%。更适宜的组成如上所述。

[0094] 另外,作为具有氰基(-CN基)的单体,可以举出例如

[0095] 式: $\text{CY}_2^1=\text{CY}_2^1(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$

[0096] (式中, Y^1 相同或不同,为氢原子或氟原子, n 为1~8的整数)

[0097] 式: $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{Rf}^8-\text{CN}$

[0098] (式中, Rf^8 为 $-(\text{OCF}_2)_n-$ 或 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_n-$, n 为0~5的整数)

[0099] 式: $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_m(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCH}_2\text{CF}_2-\text{CN}$

[0100] (式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)

[0101] 式: $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n\text{OCF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$

[0102] (式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)

[0103] 式: $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$

[0104] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~8的整数)

[0105] 式: $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m-\text{CN}$

[0106] (式中, m 为1~5的整数)

[0107] 式: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2)_n\text{CF}(-\text{CN})\text{CF}_3$

[0108] (式中, n 为1~4的整数)

[0109] 式: $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$

[0110] (式中, n 为2~5的整数)

[0111] 式: $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CN}$

[0112] (式中, n 为1~6的整数)

[0113] 式: $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$

[0114] (式中, n 为1~2的整数)

[0115] 式: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$

[0116] (式中, n 为0~5的整数)、

[0117] 式: $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$

[0118] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数)

- [0119] 式: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$
- [0120] 式: $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2-\text{CN}$
- [0121] 式: $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CN}$
- [0122] (式中, m 为0以上的整数)
- [0123] 式: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$
- [0124] (式中, n 为1以上的整数)
- [0125] 式: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2-\text{CN}$
- [0126] 所表示的单体等,这些单体可以分别单独使用,或者任意组合使用。
- [0127] 上述之中,优选
- [0128] 式: $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{CN}$
- [0129] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~8的整数)所表示的单体,更优选 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 。
- [0130] 这些单体具有氰基,因而该氰基发生环化三聚反应,进行三嗪交联。
- [0131] 这些全氟弹性体可以通过常规方法进行制造。
- [0132] 作为该全氟弹性体的具体例,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号公报等中记载的氟橡胶等。
- [0133] 作为在主链末端和/或侧链具有氰基(-CN基)的部分氟化弹性体,可以举出偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、乙烯/六氟乙烯(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、氟硅系氟橡胶、或氟磷腈系氟橡胶等,它们可以分别单独使用,或者在不损害本发明的效果的范围内任意组合使用。
- [0134] 偏二氟乙烯系氟橡胶是指由偏二氟乙烯45摩尔%~85摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体55摩尔%~15摩尔%构成的含氟共聚物。优选是指由偏二氟乙烯50摩尔%~80摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体50摩尔%~20摩尔%构成的含氟共聚物。
- [0135] 作为能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体,可以举出例如TFE、CTFE、三氟乙烯、HFP、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、氟乙烯等含氟单体、乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等非氟代单体。它们可以分别单独使用,或者任意组合使用。这些之中,优选TFE、HFP、全氟(烷基乙烯基醚)。
- [0136] 作为具体的橡胶,可以举出VdF-HFP系橡胶、VdF-HFP-TFE系橡胶、VdF-CTFE系橡胶、VdF-CTFE-TFE系橡胶等。
- [0137] 四氟乙烯/丙烯系氟橡胶是指下述含氟共聚物:包含四氟乙烯45摩尔%~70摩尔%、丙烯55摩尔%~30摩尔%,进而,相对于四氟乙烯与丙烯的总量,含有提供交联部位的单体0~5摩尔%。
- [0138] 作为提供交联部位的单体,可以举出日本特表平4-505345号公报、日本特表平5-500070号公报中记载的含氰基单体、或上述具有氰基(-CN基)的单体等。
- [0139] 这些部分氟化弹性体可以通过常规方法制造。
- [0140] 另外,作为含氟弹性体,可以使用由弹性体性含氟聚合物链段和非弹性体性含氟

聚合物链段构成的热塑性氟橡胶。

[0141] 对于本发明的第1和第2组合物、以及它们所含有的含氟聚合物来说,作为原料,优选实质上在金属化合物不存在下进行制造。作为本发明的第1和第2组合物的金属含量,优选为100ppm以下、更优选为50ppm以下、进一步优选为10ppm以下。若组合物的金属含量极少,则可得到在应避免金属成分导致的污染的半导体制造工艺或药物制造工艺中能够使用的成型品,故优选。上述金属含量可以通过无焰原子吸收光谱法或高频电感耦合等离子体发射光谱分析法进行测定。本发明中的金属含量为Fe、Cr、Ni、Cu、Al、Na、Mg、Ca、Zn、Ba、和K的合计金属含量。作为本发明的第1和第2组合物的金属含量,这些金属与这些金属以外的金属的含量的合计可以为上述范围内。

[0142] 本发明的第1组合物含有选自通式(A)所表示的二羧酸化合物和通式(B)所表示的单羧酸化合物组成的组中的至少一种羧酸化合物。

[0143] 二羧酸化合物由

[0144] 通式(A): $M^{A1}OOC-(Y^{A1})_m-COOM^{A2}$

[0145] (式中, Y^{A1} 为单键、取代或非取代的碳原子数为1~3的亚烷基、在碳-碳原子间具有氧原子或环状结构的、取代或非取代的碳原子数为2以上的亚烷基、取代或非取代的不饱和脂肪族基团、或者取代或非取代的碳原子数为3~10的亚环烷基, M^{A1} 和 M^{A2} 相同或不同,表示阳离子或烷基,m表示0或1)所表示。

[0146] 作为通式(A)中的 M^{A1} 和 M^{A2} 的阳离子,可以举出氢离子、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、有机铵离子等。作为碱金属离子,可以举出锂离子、钾离子、钠离子等。作为有机铵离子,可以举出通式: NH_3R^+ (式中,R表示烷基、烷氧基或羟基烷基)所表示的阳离子。

[0147] 作为通式(A)中的 M^{A1} 和 M^{A2} 的烷基,优选碳原子数为1~12的烷基,更优选碳原子数为1~4的烷基,进一步优选甲基或乙基。通式(A)所表示的羧酸化合物可以是 M^{A1} 和 M^{A2} 中的一者为烷基的单酯化合物,也可以是 M^{A1} 和 M^{A2} 两者为烷基的二酯化合物。

[0148] 作为通式(A)中的 M^{A1} 和 M^{A2} ,由于能够进一步改善从模具的脱模性,优选阳离子,更优选氢离子、碱金属离子、碱土金属离子或铵离子,由于能够避免金属污染,进一步优选氢离子或铵离子,特别优选氢离子。

[0149] 通式(A)中的 Y^{A1} 表示单键、取代或非取代的碳原子数为1~3的亚烷基、在碳-碳原子间具有氧原子或环状结构的、取代或非取代的碳原子数为2以上的亚烷基、取代或非取代的不饱和脂肪族基团、或者取代或非取代的碳原子数为3~10的亚环烷基。作为 Y^{A1} ,优选单键、取代或非取代的碳原子数为1~3的亚烷基、取代或非取代的亚乙烯基、或者取代或非取代的碳原子数为3~10的亚环烷基。作为取代基,可以举出-F、-Cl等。

[0150] 单羧酸化合物由

[0151] 通式(B): $CX^{B1}X^{B2}=CX^{B3}-(CH_2)_n-COOM^{B1}$

[0152] (式中, X^{B1} 、 X^{B2} 和 X^{B3} 相同或不同,为H、或者取代或非取代的烷基, M^{B1} 相同或不同,表示阳离子或烷基,n表示0~5的整数)所表示。

[0153] 作为通式(B)中的 M^{B1} 的阳离子,可以举出氢离子、碱金属离子、碱土金属离子、铵离子、有机铵离子等。作为碱金属离子,可以举出锂离子、钾离子、钠离子等。作为有机铵离子,可以举出通式: NH_3R^+ (式中,R表示烷基、烷氧基或羟基烷基)所表示的阳离子。

[0154] 作为通式(B)中的 M^{B1} 的烷基,优选碳原子数为1~12的烷基,更优选碳原子数为1~

4的烷基,进一步优选甲基或乙基。

[0155] 作为通式(B)中的 M^{B1} ,由于能够进一步改善从模具的脱模性,优选阳离子,更优选氢离子、碱金属离子、碱土金属离子或铵离子,由于能够避免金属污染,进一步优选氢离子或铵离子,特别优选氢离子。

[0156] 通式(B)中的 X^{B1} 、 X^{B2} 和 X^{B3} 相同或不同,表示H、或者取代或非取代的烷基。作为烷基,优选取代或非取代的碳原子数为1~3的烷基,更优选非取代的碳原子数为1~3的烷基。作为 X^{B1} 、 X^{B2} 和 X^{B3} ,优选H或 CH_3 。

[0157] 作为通式(A)所表示的二羧酸化合物和通式(B)所表示的单羧酸化合物,优选选自草酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、环己烷二甲酸、它们的盐和它们的酯组成的组中的至少一种。

[0158] 本发明的第1组合物中,关于选自通式(A)所表示的二羧酸化合物和通式(B)所表示的单羧酸化合物组成的组中的至少一种羧酸化合物的含量,由于能够进一步改善脱模性,相对于含氟聚合物100质量份,优选为0.05质量份~3.0质量份、更优选为0.1质量份~2.0质量份、进一步优选为0.15质量份~1.0质量份。

[0159] 本发明的第2组合物含有在40℃~230℃产生二氧化碳的羧酸化合物。在40℃~230℃产生二氧化碳的羧酸化合物由于在含氟弹性体等含氟聚合物的交联温度下产生二氧化碳,因此能够改善含有含氟聚合物的组合物的脱模性。二氧化碳的产生温度优选150℃~200℃。

[0160] 另外,作为产生二氧化碳的羧酸化合物,优选在含氟聚合物的一次交联温度下产生二氧化碳、并且在含氟聚合物的二次交联温度下分子发生分解的物质。即,产生二氧化碳的羧酸化合物的分解温度优选为含氟聚合物的二次交联温度以下。另外,产生二氧化碳的羧酸化合物可以为不产生氨的化合物。

[0161] 作为产生二氧化碳的羧酸化合物,优选选自草酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、环己烷二甲酸、它们的盐和它们的酯组成的组中的至少一种。

[0162] 本发明的第2组合物中,关于产生二氧化碳的羧酸化合物的含量,由于能够进一步改善脱模性,相对于含氟聚合物100质量份,优选为0.05质量份~3.0质量份、更优选为0.1质量份~2.0质量份、进一步优选为0.15质量份~1.0质量份。

[0163] 本发明的第1和第2组合物含有选自伯胺化合物、仲胺化合物、无机氮化物、有机锡化合物、过氧化物交联剂、多元醇交联剂、多元胺交联剂、噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种交联用混配剂。

[0164] 作为本发明的第1和第2组合物所含有的交联用混配剂,优选选自自由脲、脲衍生物、无机氮化物、噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种。特别是,在本发明的第1和第2组合物含有在主链末端和/或侧链具有氰基(-CN基)的含氟弹性体作为含氟聚合物的情况下,作为交联用混配剂,优选选自自由脲、脲衍生物、无机氮化物、噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种。

[0165] 交联用混配剂中包括所谓的交联剂、交联助剂、交联促进剂、交联催化剂等有助于含氟聚合物的交联的化合物。本发明的第1和第2组合物即便不使用叔胺作为交联用混配剂,交联反应也充分进行,并且本发明的第1和第2组合物显示出更优异的耐焦化性,因而本发明中使用的交联用混配剂优选不包含叔胺。

[0166] 本发明中,伯胺化合物是指具有-NH₂而不具有-NHR(R表示有机基团)和-NR₂(R表示有机基团)的化合物。仲胺化合物是指具有-NHR(R表示有机基团)而不具有-NR₂(R表示有机基团)的化合物。仲胺除了-NHR以外还可以具有-NH₂。叔胺化合物是指具有-NR₂(R表示有机基团)的化合物。叔胺除了-NR₂以外还可以具有-NH₂和-NHR。

[0167] 作为伯胺化合物,可以举出

[0168] 通式:L¹-(NH₂)_n

[0169] (式中,L¹为具有或不具有杂原子的环式或非环式的n价烃基,n为1~5的整数)所表示的化合物。L¹的烃基可以为饱和烃基,也可以为不饱和烃基,另外,氢原子可以被取代基所取代。

[0170] 作为伯胺化合物,可以举出脲、脲盐酸盐、硫脲、4,4'-双(氨基环己基)甲烷氨基甲酸酯、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(通用名:双(氨基苯酚)AF)、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷、四氨基苯、双-3,4-二氨基苯基甲烷、双-3,4-二氨基苯基醚、2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷等。

[0171] 作为仲胺化合物,可以举出

[0172] 通式:L²-(NHR)_n

[0173] (式中,L²为具有或不具有杂原子的环式或非环式的n价烃基,n为1~5的整数,R为有机基团)所表示的化合物。L²的烃基可以为饱和烃基,也可以为不饱和烃基,另外,氢原子可以被取代基所取代。

[0174] 作为仲胺化合物,可以举出二脲、缩二脲、1,6-己二胺氨基甲酸酯、2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-甲基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-乙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-丙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-全氟苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苄基氨基)苯基]六氟丙烷等。

[0175] 作为脲衍生物,可以举出二脲、硫脲、脲盐酸盐、缩二脲、乙酰基脲等酰基脲等。

[0176] 作为无机氮化物没有特别限定,可以举出氮化硅(Si₃N₄)、氮化锂、氮化钛、氮化铝、氮化硼、氮化钒、氮化锆等。这些之中,由于能够供给纳米尺寸的微粒而优选为氮化硅。

[0177] 作为有机锡化合物,可以举出四苯基锡、三苯基锡等。

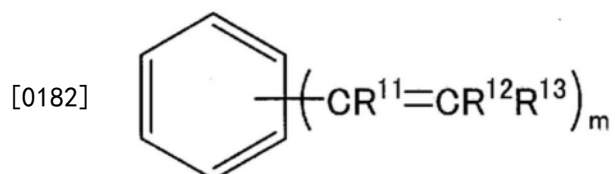
[0178] 过氧化物交联剂只要是在热或氧化还原体系的存在下可容易地产生过氧化自由基的有机过氧化物即可,具体而言,可以举出例如1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、α,α-双(叔丁基过氧基)-对二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯等。通常考虑活性-O-O-的量、分解温度等来选择有机过氧化物的种类以及用量。

[0179] 另外,作为在使用过氧化物交联剂时能够使用的交联助剂,只要是对过氧化自由基和聚合物自由基具有反应活性的化合物即可,可以举出例如具有-CH=CH₂、-CH₂CH=CH₂、-CF=CF₂、-C(CF₃)=CF₂、-C(CH₃)=CF₂、-CF=CF(CF₃)、-CF=CF(CH₃)、-C(C₆H₅)=CF₂、-CF=CF(C₆H₅)、-CH=CF₂、-CF=CHF、-C(CF₃)=CHF、-CF=CH(CF₃)、-CH=CF(CF₃)等官能团的

多官能性化合物(各式中的“C₆H₅”表示苯基)。具体而言,可以举出例如偏苯三酸三烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、亚磷酸三烯丙酯、1,6-二乙烯基十二氟己烷等。

[0180] 作为交联剂、或与过氧化物交联中所用的交联剂一起使用的交联助剂,也可以举出具有至少1个通式(11):

[0181] [化1]

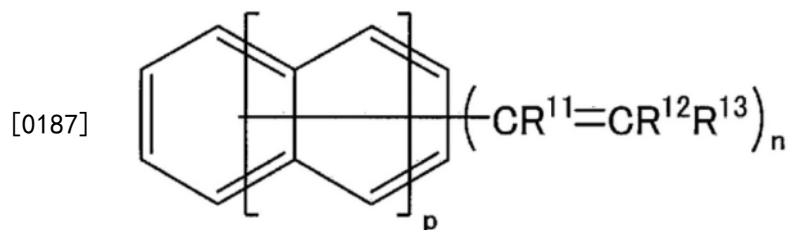


[0183] (式中,R¹¹~R¹³独立地为氢原子、氟原子、烷基、氟代烷基、或者取代或非取代的芳基,R¹¹~R¹³中的至少1个为氟原子或包含氟原子的基团。m为1~5的整数。m为2以上时,m个R¹¹~R¹³分别可以相同、也可以不同。苯环的氢原子可以被取代)所表示的结构的化合物。m为1时,优选具有2个以上的该结构。

[0184] 作为具有通式(11)所表示的结构的化合物,可以举出通式(12)所表示的化合物、通式(13)所表示的化合物等。

[0185] 通式(12):

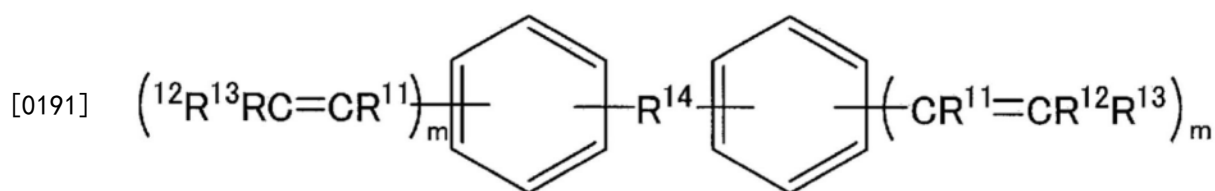
[0186] [化2]



[0188] (式中,R¹¹~R¹³如上所述。p为0~2的整数,n为2~6的整数。)

[0189] 通式(13):

[0190] [化3]



[0192] (式中,R¹¹~R¹³如上所述。R¹⁴为单键、-SO₂-、-O-、-S-、-CO-、含杂原子的基团、取代或非取代的亚烷基、取代或非取代的亚环烷基或者取代或非取代的亚芳基。m为1~5的整数。)

[0193] 作为多元醇交联剂,可以举出双酚A、双酚AF等多元醇化合物。

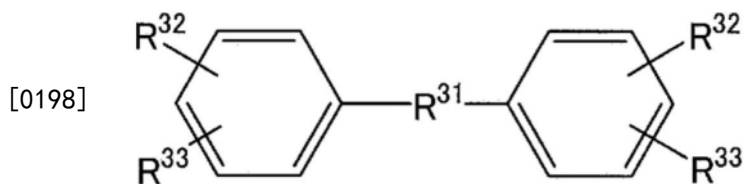
[0194] 作为多元胺交联剂,可以举出1,6-己二胺氨基甲酸酯、4,4'-双(氨基环己基)甲烷氨基甲酸酯等多元胺化合物。

[0195] 作为噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂,可以举出例如通式(30)所表示的双二氨基苯基系交联剂、二氨基苯酚系交联剂、双氨基苯硫酚系交联剂、通式(31)所表示的双

氨基脒系交联剂、通式(32)所表示的双氨基脒系化合物等。

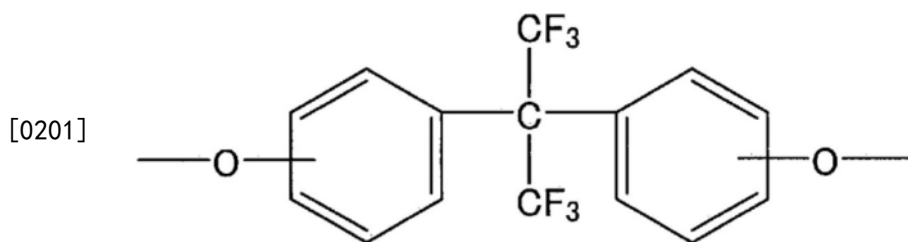
[0196] 通式(30)：

[0197] [化4]



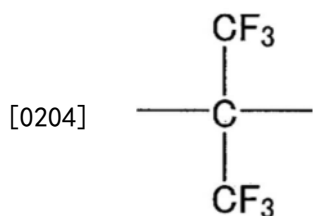
[0199] (式中, R^{31} 是 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、碳原子数为1~6的亚烷基、碳原子数为1~10的全氟亚烷基或单键、或者

[0200] [化5]



[0202] 所表示的基团, R^{32} 和 R^{33} 的一者为 $-NH_2$ 且另一者为 $-NHR^{34}$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-SH$, R^{34} 为氢原子、氟原子或一价有机基团, 优选 R^{32} 为 $-NH_2$ 、 R^{33} 为 $-NHR^{34}$ 。作为碳原子数为1~6的亚烷基的优选具体例, 可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基等, 作为碳原子数为1~10的全氟亚烷基, 可以举出

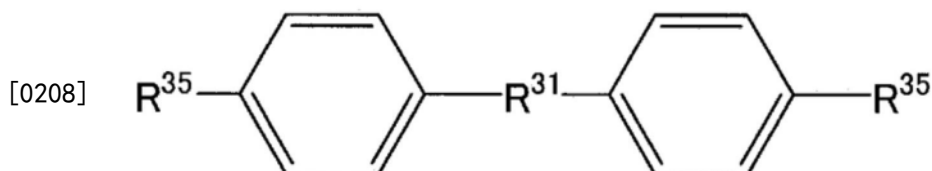
[0203] [化6]



[0205] 等。需要说明的是, 这些化合物在日本特公平2-59177号公报、日本特开平8-120146号公报等中作为双二氨基苯基化合物的例示而为人所知。)

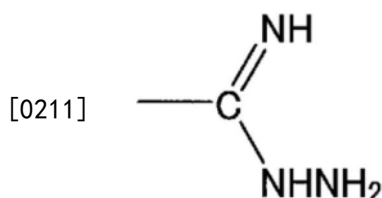
[0206] 通式(31)：

[0207] [化7]



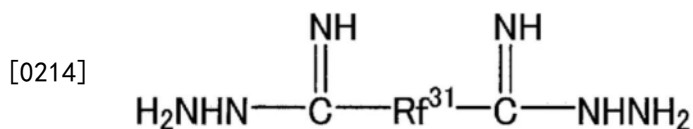
[0209] (R^{31} 如上所述, R^{35} 独立地为下述基团。)

[0210] [化8]



[0212] 通式(32)：

[0213] [化9]

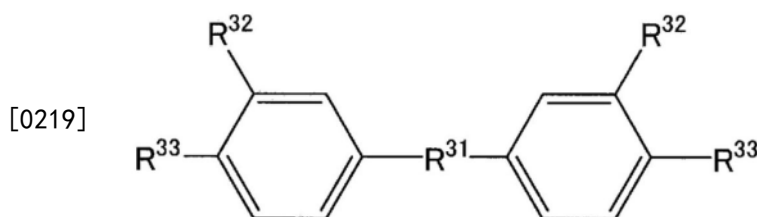


[0215] (式中, Rf^{31} 是碳原子数为1~10的全氟亚烷基。)

[0216] 这些二氨基苯酚系交联剂、双氨基苯硫酚系交联剂或双二氨基苯基系交联剂等以往用于以氰基为交联点的交联体系,但也与羧基和烷氧羰基反应,形成噁唑环、噻唑环、咪唑环,提供交联物。

[0217] 作为特别优选的交联剂,可以举出具有2个以上的3-氨基-4-羟基苯基、或3-氨基-4-巯基苯基的化合物、或者通式(34)：

[0218] [化10]



[0220] (式中, R^{31} 、 R^{32} 和 R^{33} 如上所述。)所表示的化合物,具体而言,例如为2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(通用名:双(氨基苯酚)AF)、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷、四氨基苯、双-3,4-二氨基苯基甲烷、双-3,4-二氨基苯基醚、2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-甲基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-乙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-丙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-全氟苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苄基氨基)苯基]六氟丙烷等。

[0221] 这些之中,作为交联剂,从耐热性、耐蒸气性、耐胺性、良好的交联性的方面出发,优选2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷。

[0222] 相对于含氟聚合物100质量份,上述交联用混配剂的含量优选为0.05质量份~10质量份、更优选为0.1质量份~5质量份。

[0223] 本发明的第1和第2组合物优选不包含叔胺。本发明的第1和第2组合物即使在不包含叔胺的情况下,交联反应也充分进行,同时具有充分的耐焦化性。

[0224] <本发明的第3和第4组合物>

[0225] 本发明的第3和第4组合物含有具有碘原子或溴原子的含氟聚合物和羧酸化合物。

[0226] 在使用模具将含氟弹性体等含氟聚合物成型时,含氟聚合物会附着于模具上,有时得不到外观美丽的成型品。特别是,在使用具有复杂形状的模具、具有锐角形状的模具对

含有含氟弹性体的交联性组合物进行一次交联后,将成型品从模具中取出时,存在容易发生脱模不良的问题。但是,在添加了以往作为脱模剂而为人所知的油或蜡等脱模剂的情况下,即使在脱模性得到改善的情况下,对含氟聚合物所要求的高温下的耐压缩永久变形性有时也会变差。本发明人对解决该问题的手段进行了深入研究,结果发现,通过使用特定的羧酸化合物,能够无损高温下的优异的耐压缩永久变形性而改善脱模性。

[0227] 作为本发明的第3和第4组合物所含有的含氟聚合物的单体组成,除了必须具有碘原子或溴原子以外,可以举出与本发明的第1和第2组合物所含有的含氟聚合物同样的单体组成。

[0228] 作为上述含氟聚合物,由于密封性、耐化学药品性和耐热性优异,因而优选含氟弹性体。

[0229] 上述含氟聚合物中,碘原子和溴原子的含量优选为0.001质量%~10质量%、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、更优选为5质量%以下。

[0230] 作为上述含氟聚合物,优选为在主链末端和/或侧链具有碘原子或溴原子的含氟弹性体。在主链末端和/或侧链具有碘原子(-I)或溴原子(-Br)的含氟弹性体能够通过过氧化物交联进行交联,能够得到耐粘着性优异的成型品。

[0231] 作为本发明的第3和第4组合物所含有的含氟弹性体的单体组成,除了必须具有碘原子或溴原子以外,可以举出与本发明的第1和第2组合物所含有的含氟弹性体同样的单体组成。

[0232] 在主链末端和/或侧链具有碘原子或溴原子的含氟弹性体可以通过常规方法制造,从所得到的聚合物的分子量分布窄、分子量的控制容易的方面、能够在末端导入碘原子或溴原子的方面出发,也可以使用碘化合物或溴化合物作为链转移剂。作为使用碘化合物或溴化合物进行的聚合方法,例如可以举出下述方法:在实质上无氧的状态下,在碘化合物或溴化合物的存在下,一边加压一边在水介质中进行乳液聚合(碘转移聚合法)。作为所使用的碘化合物或溴化合物的代表例,可以举出例如通式:

[0233] $R^{11}I_xBr_y$

[0234] (式中,x和y分别为0~2的整数且满足 $1 \leq x+y \leq 2$, R^{11} 是碳原子数为1~16的饱和或不饱和的含氟烷基或氯氟烷基、或者碳原子数为1~3的烷基,这些基团含有或不含有氧原子)所表示的化合物。通过使用碘化合物或溴化合物,碘原子或溴原子被导入聚合物中,作为交联点发挥功能。

[0235] 作为碘化合物和溴化合物,可以举出例如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 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、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-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯的单溴单碘取代物、二溴单碘取代物、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代物等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0236] 这些之中,从聚合反应性、交联反应性、获得容易性等方面出发,优选使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

[0237] 作为在主链末端和/或侧链具有碘原子或溴原子的含氟弹性体,可以举出例如全氟弹性体和部分氟化弹性体,从耐化学药品性、耐热性更优异的方面出发,优选全氟弹性体。

[0238] 作为在主链末端和/或侧链具有碘原子或溴原子的全氟弹性体,可以举出在上述的TFE/通式(3)、(4)或(5)所表示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物中提供交联部位的单体为具有碘原子(-I)或溴原子(-Br)的单体的共聚物。这种情况下,从良好的交联特性和耐热性的方面出发,具有碘原子(-I)或溴原子(-Br)的单体单元的含量相对于TFE单元与通式(3)、(4)和(5)所表示的含氟单体单元的总量可以为0.1摩尔%~5摩尔%,也可以为0.3摩尔%~3摩尔%。

[0239] 另外,作为具有碘原子(-I)或溴原子(-Br)的单体,可以举出例如

[0240] 式: $\text{CY}^1_2 = \text{CY}^1(\text{CF}_2)_n - \text{Y}^3$

[0241] (式中, Y^1 相同或不同,为氢原子或氟原子, n 为1~8的整数)

[0242] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{Rf}^8 - \text{Y}^3$

[0243] (式中, Rf^8 为 $-(\text{OCF}_2)_n-$ 或 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_n-$, n 为0~5的整数)

[0244] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_m(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCH}_2\text{CF}_2 - \text{Y}^3$

[0245] (式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)

[0246] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_m(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_n\text{OCF}(\text{CF}_3) - \text{Y}^3$

[0247] (式中, m 为0~5的整数, n 为0~5的整数)

[0248] 式: $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m\text{O}(\text{CF}_2)_n - \text{Y}^3$

[0249] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~8的整数)

[0250] 式: $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m - \text{Y}^3$

[0251] (式中, m 为1~5的整数)

[0252] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2)_n\text{CF}(-\text{Y}^3)\text{CF}_3$

[0253] (式中, n 为1~4的整数)

[0254] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{OCF}(\text{CF}_3) - \text{Y}^3$

[0255] (式中, n 为2~5的整数)

[0256] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_n - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{Y}^3$

[0257] (式中, n 为1~6的整数)

[0258] 式: $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_n\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{Y}^3$

[0259] (式中, n 为1~2的整数)

[0260] 式: $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{Y}^3$

[0261] (式中, n 为0~5的整数)、

[0262] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m(\text{CF}_2)_n - \text{Y}^3$

[0263] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数)

[0264] 式: $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{OCF}(\text{CF}_3) - \text{Y}^3$

[0265] 式: $\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2 - \text{Y}^3$

[0266] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_m\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{Y}^3$

[0267] (式中, m 为0以上的整数)

[0268] 式: $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_n - \text{Y}^3$

[0269] (式中,n为1以上的整数)

[0270] 式: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2-\text{Y}^3$

[0271] 所表示的单体等,它们可以分别单独使用或者任意组合使用。需要说明的是,上述各式中的 Y^3 表示-I、-Br、 $-\text{CH}_2\text{I}$ 或 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 。

[0272] 上述之中,优选

[0273] 式: $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{Y}^3$

[0274] (式中,m为0~5的整数,n为1~8的整数, Y^3 表示-I、-Br、 $-\text{CH}_2\text{I}$ 或 $-\text{CH}_2\text{Br}$)所表示的单体。

[0275] 这些全氟弹性体可以通过常规方法制造。

[0276] 作为该全氟弹性体的具体例,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号公报等中记载的氟橡胶等。

[0277] 作为在主链末端和/或侧链具有碘原子或溴原子的部分氟化弹性体,可以举出偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯系氟橡胶、四氟乙烯(TFE)/丙烯/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、乙烯/六氟乙烯(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、氟硅系氟橡胶、或氟磷腈系氟橡胶等,它们可以分别单独使用,或者在不损害本发明的效果的范围内任意组合使用。

[0278] 偏二氟乙烯系氟橡胶是指由偏二氟乙烯45摩尔%~85摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体55摩尔%~15摩尔%构成的含氟共聚物。优选是指由偏二氟乙烯50摩尔%~80摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体50摩尔%~20摩尔%构成的含氟共聚物。

[0279] 作为能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体,可以举出例如TFE、CTFE、三氟乙烯、HFP、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、氟乙烯等含氟单体、乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等非氟代单体。它们可以分别单独使用,或者任意组合使用。这些之中,优选TFE、HFP、全氟(烷基乙烯基醚)。

[0280] 作为具体的橡胶,可以举出VdF-HFP系橡胶、VdF-HFP-TFE系橡胶、VdF-CTFE系橡胶、VdF-CTFE-TFE系橡胶等。

[0281] 四氟乙烯/丙烯系氟橡胶是指下述含氟共聚物:包含四氟乙烯45摩尔%~70摩尔%、丙烯55摩尔%~30摩尔%,进而,相对于四氟乙烯与丙烯的总量,含有具有碘原子或溴原子的单体0~5摩尔%。

[0282] 这些部分氟化弹性体可以通过常规方法制造。

[0283] 另外,作为含氟弹性体,可以使用由弹性体性含氟聚合物链段和非弹性体性含氟聚合物链段构成的热塑性氟橡胶。

[0284] 对于本发明的第3和第4组合物、以及它们所含有的含氟聚合物来说,作为原料,优选实质上在金属化合物不存在下进行制造。作为本发明的第3和第4组合物的金属含量,优选为100ppm以下、更优选为50ppm以下、进一步优选为10ppm以下。若组合物的金属含量极少,则可得到在应避免金属成分导致的污染的半导体制造工艺或药物制造工艺中能够使用的成型品,故优选。上述金属含量可以通过无焰原子吸收光谱法或高频电感耦合等离子体发射光谱分析法进行测定。本发明中的金属含量为Fe、Cr、Ni、Cu、Al、Na、Mg、Ca、Zn、Ba、和K

的合计金属含量。作为本发明的第3和第4组合物的金属含量,这些金属与这些金属以外的金属的含量的合计可以为上述范围内。

[0285] 本发明的第3组合物所含有的羧酸化合物为选自由通式(A)所表示的二羧酸化合物和通式(B)所表示的单羧酸化合物组成的组中的至少一种。作为本发明的第3组合物所含有的羧酸化合物,可以举出与本发明的第1组合物所含有的羧酸化合物同样的物质,对本发明的第3组合物优选的羧酸化合物也与对本发明的第1组合物优选的羧酸化合物相同。

[0286] 本发明的第3组合物中,关于选自由通式(A)所表示的二羧酸化合物和通式(B)所表示的单羧酸化合物组成的组中的至少一种羧酸化合物的含量,由于能够进一步改善脱模性,相对于含氟聚合物100质量份,优选为0.05质量份~3.0质量份、更优选为0.1质量份~2.0质量份、进一步优选为0.15质量份~1.0质量份。

[0287] 本发明的第4组合物所含有的羧酸化合物为在40℃~230℃产生二氧化碳的羧酸化合物。作为本发明的第4组合物所含有的羧酸化合物,可以举出与本发明的第2组合物所含有的羧酸化合物同样的物质,对本发明的第4组合物优选的羧酸化合物也与对本发明的第2组合物优选的羧酸化合物相同。

[0288] 本发明的第4组合物中,关于产生二氧化碳的羧酸化合物的含量,由于能够进一步改善脱模性,相对于含氟聚合物100质量份,优选为0.05质量份~3.0质量份、更优选为0.1质量份~2.0质量份、进一步优选为0.15质量份~1.0质量份。

[0289] 本发明的第3和第4组合物优选含有交联用混配剂。作为交联用混配剂,优选选自由伯胺化合物、仲胺化合物、叔胺化合物、无机氮化物、有机锡化合物、过氧化物交联剂、多元醇交联剂、多元胺交联剂、噁唑交联剂、咪唑交联剂和噻唑交联剂组成的组中的至少一种,由于可使具有碘原子或溴原子的含氟聚合物顺利地进行交联,更优选过氧化物交联剂。

[0290] 本发明的第3和第4组合物可包含的伯胺化合物和仲胺化合物可以举出与本发明的第1和第2组合物包含的伯胺化合物和仲胺化合物同样的物质。另外,本发明的第3和第4组合物可以包含8-苄基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯、三异氰脲酸酯(TAIC)等叔胺作为交联用混配剂。

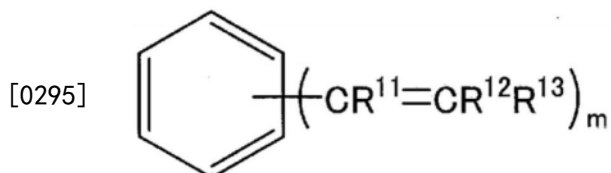
[0291] 过氧化物交联剂只要是在热或氧化还原体系的存在下可容易地产生过氧化自由基的有机过氧化物即可,具体而言,可以举出例如1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α,α -双(叔丁基过氧基)-对二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯等。通常考虑活性-O-O-的量、分解温度等来选择有机过氧化物的种类以及用量。

[0292] 另外,作为此时能够使用的交联助剂,只要是对过氧化自由基和聚合物自由基具有反应活性的化合物即可,可以举出例如具有 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)=\text{CHF}$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}(\text{CF}_3)$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ 等官能团的多官能性化合物(各式中的“ C_6H_5 ”表示苯基)。具体而言,可以举出例如三聚氰酸三烯丙酯、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、1,3,5-三丙烯酰基六氢均三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、

对苯二甲酸二烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙基对苯二甲酰胺、三烯丙基磷酸酯、双马来酰亚胺、氟化三烯丙基异氰脲酸酯(1,3,5-三(2,3,3-三氟-2-丙烯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)、三(二烯丙基胺)-均三嗪、亚磷酸三烯丙酯、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、1,6-二烯基十二氟己烷等。

[0293] 作为交联剂、或与过氧化物交联剂一起使用的交联助剂,也可以举出具有至少1个通式(11):

[0294] [化11]

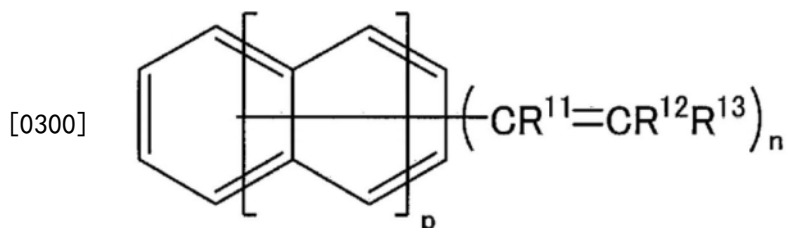


[0296] (式中, $R^{11} \sim R^{13}$ 独立地为氢原子、氟原子、烷基、氟代烷基、或者取代或非取代的芳基, $R^{11} \sim R^{13}$ 中的至少1个为氟原子或包含氟原子的基团。 m 为1~5的整数。 m 为2以上时, m 个 $R^{11} \sim R^{13}$ 分别可以相同、也可以不同。苯环的氢原子可以被取代)所表示的结构的化合物。 m 为1时,优选具有2个以上的该结构。

[0297] 作为具有通式(11)所表示的结构的化合物,可以举出通式(12)所表示的化合物、通式(13)所表示的化合物等。

[0298] 通式(12):

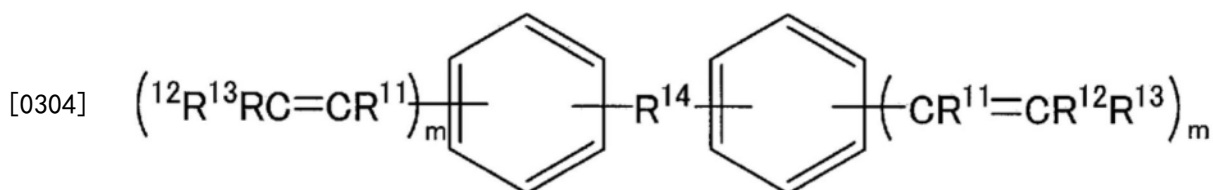
[0299] [化12]



[0301] (式中, $R^{11} \sim R^{13}$ 如上所述。 p 为0~2的整数, n 为2~6的整数。)

[0302] 通式(13):

[0303] [化13]



[0305] (式中, $R^{11} \sim R^{13}$ 如上所述。 R^{14} 为单键、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、含杂原子的基团、取代或非取代的亚烷基、取代或非取代的亚环烷基或者取代或非取代的亚芳基。 m 为1~5的整数。)

[0306] 作为多元醇交联剂,可以举出双酚A、双酚AF等多元醇化合物。

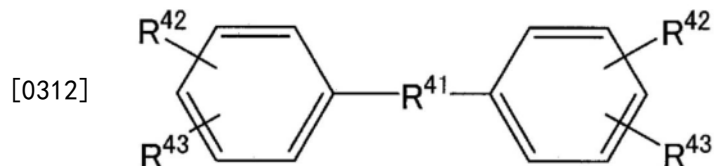
[0307] 作为多元胺交联剂,可以举出1,6-己二胺氨基甲酸酯、N,N'-二亚肉桂基-1,6-己二胺、4,4'-双(氨基环己基)甲烷氨基甲酸酯等多元胺化合物。

[0308] 作为有机锡化合物,可以举出四苯基锡、三苯基锡等。

[0309] 作为噁唑交联剂、咪唑交联剂、噻唑交联剂,可以举出例如通式(40)所表示的双二氨基苯基系交联剂、二氨基苯酚系交联剂、双氨基苯硫酚系交联剂、通式(41)所表示的双氨基脒系交联剂、通式(42)所表示的双氨基脒系化合物、或通式(43)所表示的双酰胺脒系交联剂等。

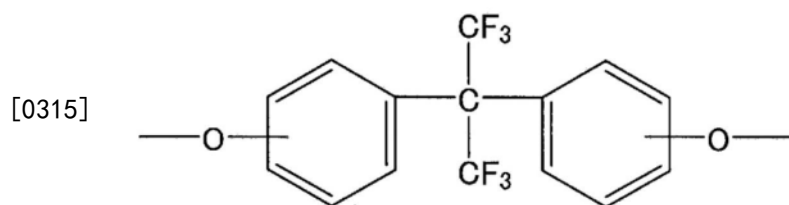
[0310] 通式(40):

[0311] [化14]



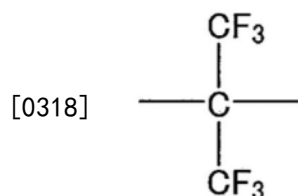
[0313] (式中, R^{41} 是 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、碳原子数为1~6的亚烷基、碳原子数为1~10的全氟亚烷基或单键、或者

[0314] [化15]



[0316] 所表示的基团, R^{42} 和 R^{43} 的一者为 $-NH_2$ 且另一者为 $-NHR^{44}$ 、 $-NH_2$ 、 $-OH$ 或 $-SH$, R^{44} 为氢原子、氟原子或一价有机基团,优选 R^{42} 为 $-NH_2$ 、 R^{43} 为 $-NHR^{44}$ 。作为碳原子数为1~6的亚烷基的优选具体例,可以举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基等,作为碳原子数为1~10的全氟亚烷基,可以举出

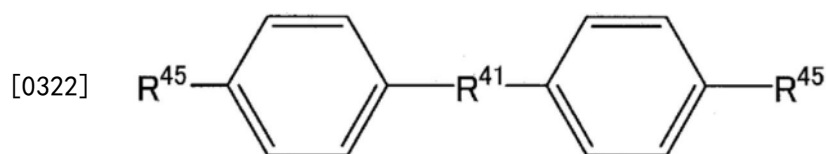
[0317] [化16]



[0319] 等可以举出。需要说明的是,这些化合物在日本特公平2-59177号公报、日本特开平8-120146号公报等中作为双二氨基苯基化合物的例示而为人所知。)

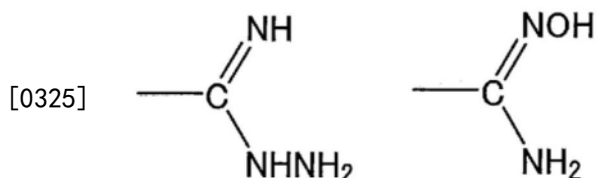
[0320] 通式(41):

[0321] [化17]



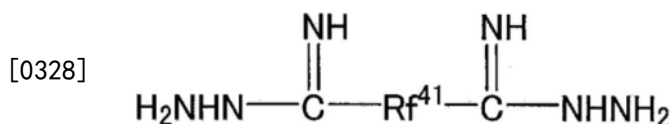
[0323] (R^{41} 如上所述, R^{45} 独立地为下述基团。)

[0324] [化18]



[0326] 通式(42)：

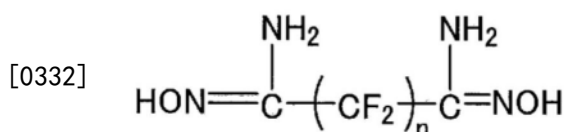
[0327] [化19]



[0329] (式中, Rf^{41} 是碳原子数为1~10的全氟亚烷基。)

[0330] 通式(43)：

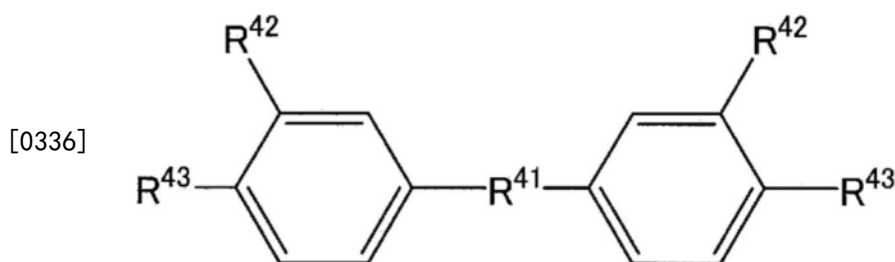
[0331] [化20]



[0333] (式中, n 为1~10的整数。)

[0334] 作为特别优选的交联剂,可以举出具有2个以上的3-氨基-4-羟基苯基、或3-氨基-4-巯基苯基的化合物、或者通式(44)：

[0335] [化21]



[0337] (式中, R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 如上所述) 所表示的化合物,具体而言,例如为2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(通用名:双(氨基苯酚)AF)、2,2-双(3-氨基-4-巯基苯基)六氟丙烷、四氨基苯、双-3,4-二氨基苯基甲烷、双-3,4-二氨基苯基醚、2,2-双(3,4-二氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-甲基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-乙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-丙基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-全氟苯基氨基)苯基]六氟丙烷、2,2-双[3-氨基-4-(N-苄基氨基)苯基]六氟丙烷等。

[0338] 这些之中,作为交联剂,从耐热性、耐蒸气性、耐胺性、良好的交联性的方面出发,优选2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷。

[0339] 相对于含氟聚合物100质量份,上述交联用混配剂的含量优选为0.05质量份~10质量份、更优选为0.1质量份~5质量份。

[0340] 本发明的第3和第4组合物含有多元醇交联剂的情况下,本发明的第3和第4组合物优选进一步包含交联促进剂。交联促进剂促进氟橡胶主链的脱氢氟酸反应中的分子内双键的生成、与多元醇交联剂在所生成的双键上的加成。

[0341] 作为交联促进剂,可以举出鎔化合物,在鎔化合物中,优选为选自季铵盐等铵化合物、季磷盐等磷鎔化合物、氧鎔化合物、铊化合物、环状胺和单官能性胺化合物组成的组中的至少一种,更优选为选自季铵盐和季磷盐组成的组中的至少一种。

[0342] 作为季铵盐没有特别限定,可以举出例如8-甲基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氯化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔碘化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氢氧化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔甲基硫酸盐、8-乙基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔溴化物、8-丙基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔溴化物、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氯化物、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氢氧化物、8-二十烷基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氯化物、8-二十四烷基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氯化物、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氯化物(以下记为DBU-B)、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氢氧化物、8-苄乙基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氯化物、8-(3-苄基丙基)-1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯鎔氯化物等。这些之中,从交联性和氟橡胶成型品的物性优异的方面出发,优选DBU-B。

[0343] 另外,作为季磷盐没有特别限定,可以举出例如四丁基氯化磷、苄基三苯基氯化磷(以下记为BTPPC)、苄基三甲基氯化磷、苄基三丁基氯化磷、三丁基烯丙基氯化磷、三丁基-2-甲氧基丙基氯化磷、苄基苯基(二甲氨基)氯化磷等,这些之中,从交联性和氟橡胶成型品的物性优异的方面出发,优选苄基三苯基氯化磷(BTPPC)。

[0344] 关于交联促进剂的含量,由于可得到耐压缩永久变形和伸长率更优异的成型品,相对于含氟聚合物100质量份,优选为0.05质量份~5质量份、更优选为0.10质量份~3质量份。

[0345] 本发明的组合物可以含有一般的填充剂。

[0346] 作为上述一般的填充剂,可以举出:聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺等具有酰亚胺结构的酰亚胺系填料;聚芳酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚酮、聚氧苯甲酸酯等工程塑料制的有机填料;氧化铝、氧化硅、氧化钇等金属氧化物填料;碳化硅、碳化铝等金属碳化物;氮化硅、氮化铝等金属氮化物填料;氟化铝、氟化碳、硫酸钡、炭黑、二氧化硅、粘土、滑石等无机物填料。

[0347] 这些之中,从各种等离子体的遮蔽效果的方面出发,优选炭黑、氧化铝、氧化钇、氧化硅、聚酰亚胺、氟化碳。

[0348] 另外,上述无机物填料、有机物填料可以单独使用,或者将2种以上组合混配。

[0349] 上述一般的填充剂的混配量相对于含氟聚合物100质量份优选为0.5质量份~100质量份、更优选为5质量份~50质量份。

[0350] 在不特别要求高纯度且非污染性的领域中,根据需要可以混配在含氟聚合物组合物中混配的通常的添加物、例如填充剂、加工助剂、增塑剂、着色剂等,也可以混配1种或2种以上与上述物质不同的常用的交联剂或交联助剂。

[0351] 本发明的组合物可以通过使用通常的聚合物用加工机械、例如开炼机、班伯里混炼机、捏合机等混合上述各成分来制备。除此以外,也可以通过使用密闭式混合机的方法来制备。上述组合物可以适合用作成型以得到成型品的成型材料,并且还可以适合用作交联成型以得到成型品的成型材料。

[0352] 将本发明的组合物作为成型材料得到预成型体的方法可以为通常的方法,可以通过用模具进行加热压缩的方法、压入加热的模具中的方法、用挤出机挤出的方法等公知的方法来进行。在软管或电线等挤出产品的情况下,通过在挤出后进行基于蒸气等的加热交联,可以得到成型品。

[0353] 由上述组合物得到成型品的方法可以为通常的方法,在得到预成型体后,可以按照一次交联、最后为二次交联的顺序得到成型品。一次交联优选在150℃~200℃下进行5分钟~120分钟,更优选在170℃~190℃下进行5分钟~60分钟。作为交联手段,使用公知的交联手段即可,例如可以举出模压交联等。

[0354] 二次交联优选在180℃~320℃下进行2小时~24小时,更优选在200℃~310℃下进行5小时~20小时。作为交联手段,使用公知的交联手段即可,例如可以举出加热交联等。

[0355] 本发明的成型品由上述组合物得到。

[0356] 本发明的成型品能够适合用作特别要求耐热性的半导体制造装置、特别是进行高密度等离子体照射的半导体制造装置的密封材料。作为上述密封材料,可以举出O型圈、方型圈、垫片、密封垫、油封装置、轴承密封件、唇型密封件等。

[0357] 除此以外,还可以用作在半导体制造装置中使用的各种聚合物制品、例如隔膜、管、软管、各种橡胶辊、带等。另外,还可以用作涂布用材料、衬层用材料。

[0358] 需要说明的是,本发明中所说的半导体制造装置不特别限于用于制造半导体的装置,广泛地包括用于制造液晶面板或等离子体面板的装置等要求高清洁度的半导体领域中所用的所有制造装置,例如可以举出下述装置。

[0359] (1)蚀刻装置

[0360] 干蚀刻装置

[0361] 等离子体蚀刻装置

[0362] 反应性离子蚀刻装置

[0363] 反应性离子束蚀刻装置

[0364] 溅射蚀刻装置

[0365] 离子束蚀刻装置

[0366] 湿蚀刻装置

[0367] 灰化装置

[0368] (2)清洗装置

[0369] 干式蚀刻清洗装置

[0370] UV/O₃清洗装置

[0371] 离子束清洗装置

[0372] 激光束清洗装置

[0373] 等离子体清洗装置

[0374] 气体蚀刻清洗装置

[0375] 提取清洗装置

[0376] 索氏提取清洗装置

[0377] 高温高压提取清洗装置

[0378] 微波提取清洗装置

[0379] 超临界提取清洗装置

[0380] (3)曝光装置

[0381] 光刻机

[0382] 涂布机・显影机

[0383] (4)研磨装置

[0384] CMP装置

[0385] (5)成膜装置

[0386] CVD装置

[0387] 溅射装置

[0388] (6)扩散・离子注入装置

[0389] 氧化扩散装置

[0390] 离子注入装置

[0391] 本发明的成型品作为例如CVD装置、等离子体蚀刻装置、反应性离子蚀刻装置、灰化装置或准分子激光曝光机的密封材料可发挥出优异的性能。

[0392] 以上对实施方式进行了说明,但可以理解的是,能够在不脱离权利要求书的主旨和范围的情况下对方式和细节进行多种变更。

[0393] 实施例

[0394] 接着举出实施例对本发明的实施方式进行了说明,但本发明并不限定于所述实施例。

[0395] 实施例的各数值通过下述方法进行测定。

[0396] (压缩永久变形的测定)

[0397] 关于实施例和比较例中进行的压缩永久变形的测定,根据JIS-K6262测定实施例和比较例中得到的二次交联后的O型圈。具体而言,对于实施例和比较例中得到的二次交联后的O型圈,在25%加压压缩下,在300℃下保持72小时或在300℃下保持168小时后释放,在25℃的恒温室内放置30分钟,对所得到的试样进行测定。

[0398] (二氧化碳的产生温度的测定)

[0399] 作为二氧化碳的产生温度,将沸点作为二氧化碳的产生温度。对于沸点不明确的物质,使用热重分析(株式会社Hitachi High-Tech Science TG/DTA7200),在N₂气氛中以10℃/分钟从25℃升温并进行测定。

[0400] 制造例1

[0401] 在不具有点火源的内容积6升的不锈钢制高压釜中投入纯水2.3升、乳化剂(C₃F₇O CF(CF₃)CF₂O CF(CF₃)COONH₄) 23g、作为pH调节剂的碳酸铵0.2g,用氮气对体系内进行充分置换并脱气后,一边以600rpm进行搅拌一边升温至50℃,按照内压为0.8MPa的方式以TFE/PMVE=24/76(摩尔比)投入四氟乙烯(TFE)和全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)。接着,利用氮压压入CF₂=CF O CF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂CN(CNVE) 0.8g。利用氮压压入过硫酸铵(APS)的浓度1.2g/mL的水溶液10mL,开始反应。

[0402] 在内压因聚合的进行而降低至0.7MPa的时刻,分别利用自压压入TFE 12g和PMVE 13g。之后,随着反应的进行同样地压入TFE、PMVE,在0.7MPa~0.9MPa之间反复升压、降压,并且每追加80g的量的TFE和PMVE,利用氮压压入CNVE 1.5g。

[0403] 在TFE和PMVE的总投料量达到680g的时刻,冷却高压釜,释放出未反应单体,得到固体成分浓度为22质量%的水性分散体3110g。

[0404] 将该水性分散体3110g用水3730g稀释,在4.8质量%硝酸水溶液3450g中一边搅拌一边缓慢地添加。添加后搅拌30分钟,之后滤除沉析物,对所得到的聚合物进行水洗后,使其真空干燥,得到680g的含氟弹性体。

[0405] ^{19}F -NMR分析的结果,所得到的含氟弹性体的单体单元组成为TFE/PMVE/CNVE=59.3/39.9/0.8(摩尔%)。通过红外光谱分析进行测定,结果在 1774.9cm^{-1} 、 1808.6cm^{-1} 附近确认到羧基的特性吸收,在 3557.5cm^{-1} 和 3095.2cm^{-1} 附近确认到OH基的特性吸收。

[0406] 另外,使用国际公开第94/28394号中记载的测定方法测定所得到的含氟弹性体的金属含量。具体而言,在比色皿内,在包括约 1000°C 的灰化温度、约240秒的灰化时间的灰化条件下,将包含所要定量的金属的规定量的样品进行灰化后,直接利用无焰原子吸收光谱光度计测定吸光度。所得到的含氟弹性体的金属含量为10ppm以下。

[0407] 实施例1

[0408] 将制造例1中得到的具有氰基的含氟弹性体、炭黑(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)、氮化硅(Si_3N_4 、平均粒径30nm)和草酸(分解温度 189°C 、二氧化碳的产生温度 $40^{\circ}\text{C}\sim 195^{\circ}\text{C}$)以质量比100/23/0.25/0.25进行混合,利用开炼机进行混炼,制备出组合物。

[0409] 模具脱模性如下评价。使用一次能够制作65个小孔径尺寸的O型圈(内径6.5mm、线径1.5mm)的具备内腔的模具,将所得到的组合物成型,在 180°C 下20分钟的条件下进行一次交联。打开模具后,抓住溢料将O型圈从模具内腔中取出,计算残留于内腔中的O型圈的数量(残留于上模、下模中的数量的合计),计算出相对于65个的比例(模具残存率)。结果示于表1。

[0410] 模具残存率低意味着,组合物的一次交联后的脱模性优异,O型圈能够容易地从模具中取出。另一方面,模具残存率高意味着,组合物的一次交联后的脱模性差,O型圈粘着在模具上,难以取出。(将O型圈从模具剥离时,内腔与橡胶的粘着力强于切断溢料的力,脱模性差,并且溢料切断,O型圈残留在模具中。)

[0411] 另外,按照最佳、良好、稍好、差这4个阶段区分模具脱模时的触感。结果示于表1。

[0412] 进而,使用AS-214尺寸的模具将所得到的组合物成型,以 180°C 下20分钟的条件进行一次交联后,从模具中取出,在烘箱中依次进行 $200^{\circ}\text{C}\times 12$ 小时、 $250^{\circ}\text{C}\times 3$ 小时、 $290^{\circ}\text{C}\times 3$ 小时的分步交联(二次交联),制成压缩永久变形测定用的O型圈。对于所得到的O型圈,利用上述方法测定压缩永久变形。结果示于表1。

[0413] 实施例2

[0414] 将草酸量变更为0.5质量份,除此以外利用与实施例1相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表1。

[0415] 实施例3

[0416] 代替草酸而使用马来酸(二氧化碳的产生温度 $140^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$),除此以外利用与实施例1相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表1。

[0417] 实施例4

[0418] 代替草酸而使用丙烯酸(二氧化碳的产生温度 141°C),除此以外利用与实施例1相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表1。

[0419] 实施例5

[0420] 代替草酸而使用甲基丙烯酸(二氧化碳的产生温度159℃),除此以外利用与实施例1相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表1。

[0421] 实施例6

[0422] 代替草酸而使用丙二酸(二氧化碳的产生温度155℃),除此以外利用与实施例1相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表1。

[0423] 实施例7

[0424] 代替草酸而使用戊二酸(二氧化碳的产生温度170℃),除此以外利用与实施例1相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表1。

[0425] 比较例1

[0426] 将制造例1中得到的具有氰基的含氟弹性体、炭黑(平均粒径0.3 μ m)和氮化硅(Si_3N_4 、平均粒径30nm)以质量比100/23/0.25进行混合,利用开炼机进行混炼,制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0427] 比较例2

[0428] 添加0.5质量份巴西棕榈(植物性油脂)1号(熔点80℃),除此以外与比较例1同样地利用开炼机进行混炼,制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0429] 比较例3

[0430] 代替氮化硅而使用脲,除此以外利用与比较例1相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0431] 比较例4

[0432] 代替氮化硅而使用2,2-双[3-氨基-4-(N-苯基氨基)苯基]六氟丙烷(NphAF),除此以外利用与比较例1相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0433] 其中,将制作压缩永久变形测定用的O型圈时的二次交联条件变更为烘箱中290℃ $\times$ 18小时。

[0434] 比较例5

[0435] 添加0.5质量份巴西棕榈(植物性油脂)1号(熔点80℃),除此以外利用与比较例4相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0436] 比较例6

[0437] 添加0.5质量份芥酸酰胺(熔点80℃),除此以外利用与比较例4相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0438] 比较例7

[0439] 添加0.5质量份硬脂胺(熔点53℃),除此以外利用与比较例4相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0440] 比较例8

[0441] 添加1.0质量份二乙二醇单甲醚(沸点212℃),除此以外利用与比较例4相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0442] 比较例9

[0443] 添加1.0质量份过氧化物(PERHEXA 25B日油公司制造),除此以外利用与比较例4

相同的方法制备组合物,评价模具脱模性,测定压缩永久变形。结果示于表2。

[0444]

表 1

组合物(质量份)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
含氟弹性体	100	100	100	100	100	100	100
炭黑	23	23	23	23	23	23	23
氮化硅	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
脲							
NphAF							
草酸	0.25	0.5					
马来酸			0.25				
丙烯酸				0.5			
甲基丙烯酸					0.5		
丙二酸						0.25	0.25
戊二酸							
巴西棕榈(植物性油脂)							
芥酸酰胺							
硬脂胺							
二乙二醇单甲醚							
过氧化物(PERHEXA 25B)							
模具脱模性							
模具残存率(%)	0	0	6	0	5	8	8
脱模性触感评价	最佳	最佳	良好	良好	良好	最佳	最佳
压缩永久变形(%)							
300℃×72小时	17	22	26	18	23	17	18
300℃×168小时	22	32	33	23	33	23	24

[0445]

表 2

组合物(质量份)	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
含氟弹性体	100	100	100	100	100	100	100	100	100
炭黑	23	23	23	23	23	23	23	23	23
氮化硅	0.25	0.25							
脲			0.3						
NphAF				0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
草酸									
马来酸									
丙烯酸									
甲基丙烯酸									
丙二酸									
戊二酸									
巴西棕榈(植物性油脂)		0.5			0.5				
芥酸酰胺						0.5			
硬脂胺							0.5		
二乙二醇单甲醚								1.0	
过氧化物(PERHEXA 25B)									1.0
模具脱模性									
模具残存率(%)	40	26	57	97	65	5	14	97	5
脱模性触感评价	差	稍好	差	差	稍好	稍好	稍好	稍好	稍好
压缩永久变形(%)									
300℃×72小时	17	44	43	23	49	34	40	35	41
300℃×168小时	21	—	—	36	62	48	53	47	53