(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0139228
(43) 공개일자 2021년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 214/26 (2006.01) *C08F 210/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 214/262 (2013.01)
C08F 210/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7026078
(22) 출원일자(국제) 2020년03월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년08월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/009667
(87) 국제공개번호 WO 2020/184432
국제공개일자 2020년09월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-042766 2019년03월08일 일본(JP)

(71) 출원인
에이지씨 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
(72) 발명자
야기 게이스케
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **가교 고무**

(57) 요 약

인장 강도 및 부드러움이 우수한 가교 고무의 제공. 본 발명의 가교 고무는, 테트라플루오로에틸렌에 기초한 단위와 프로필렌에 기초한 단위를 갖는 공중합체의 가교물이고, 전광선 투과율이 60 ~ 100 % 이다. 또는, 본 발명의 가교 고무는, 테트라플루오로에틸렌에 기초한 단위와 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 기초한 단위를 갖는 공중합체의 가교물이고, 전광선 투과율이 70 ~ 100 % 이다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

함불소 공중합체의 가교물인 가교 고무로서,

상기 함불소 공중합체가, 테트라플루오로에틸렌에 기초한 단위와 프로필렌에 기초한 단위를 갖는 공중합체이고,

전광선 투과율이 60 ~ 100 % 인 것을 특징으로 하는, 가교 고무.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

평행 광선 투과율이 5 ~ 100 % 인, 가교 고무.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

헤이즈값이 0 ~ 90 % 인, 가교 고무.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

가교도가 3 ~ 70 dNm 인, 가교 고무.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

인장 강도가 1 ~ 21 ㎫ 인, 가교 고무.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

100 % 모듈러스가 0.2 ~ 5.0 ㎫ 인, 가교 고무.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

절단시 신장률이 250 ~ 1000 % 인, 가교 고무.

청구항 8

함불소 공중합체의 가교물인 가교 고무로서,

상기 함불소 공중합체가, 테트라플루오로에틸렌에 기초한 단위와 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 기초한 단위를 갖는 공중합체이고,

전광선 투과율이 70 ~ 100 % 인 것을 특징으로 하는, 가교 고무.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

평행 광선 투과율이 20 ~ 100 % 인, 가교 고무.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

헤이즈값이 0 ~ 75 % 인, 가교 고무.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

가교도가 5 ~ 70 dNm 인, 가교 고무.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

인장 강도가 1 ~ 21 ㎫ 인, 가교 고무.

청구항 13

제 8 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

100 % 모듈러스가 0.2 ~ 5.0 ㎫ 인, 가교 고무.

청구항 14

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

절단시 신장률이 100 ~ 300 % 인, 가교 고무.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 가교 고무에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 함불소 공중합체를 가교시킨 가교 고무 (이른바, 불소 고무) 는, 내열성, 내약품성, 내유성 및 내후성 등이 우수한 점에서, 시일재 (예를 들어, O 링, 패킹, 오일 시일, 개스킷) 및 쿠션재로서, 차량, 선박, 항공기, 일반 기계, 건축 등의 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 이와 같은 가교 고무의 제조 방법으로서, 특허문헌 1 에는, 테트라플루오로에틸렌에 기초한 단위 및 프로필렌에 기초한 단위를 갖는 함불소 공중합체, 유기 과산화물 (가교제) 그리고 가교 보조제 등을 함유하는 조성물을 가교시켜, 가교 고무를 얻는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2009/119202호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 최근, 각 분야에 있어서, 경도가 작은, 즉, 부드러운 가교 고무가 요구되고 있다. 예를 들어, 복잡한 형상의 장치를 위한 시일재로서, 부드러운 가교 고무에 의해 형성된 부재를 사용하는 경우, 그 부재는 장치에 대한 추종성이 우수하기 때문에, 시일재로서의 성능을 충분히 발휘할 수 있다. 또, 가교 고무가 부드러운 경우, 생체 모방 칩에 있어서의 마이크로 유로 디바이스 등의 재료로서도 사용할 수 있다. 마이크로 유로 디바이스는, 생체를 재현하기 위한 부드러움이 요구되기 때문이다.

[0006] 또, 가교 고무에 요구되는 고무 특성 중 하나로서, 인장 강도가 우수한 것을 들 수 있다.

[0007] 이와 같은 요구에 대하여, 본 발명자가 특허문헌 1 에 기재되어 있는 가교 고무를 평가한 결과, 인장 강도는 우수하지만, 부드러움에 개선의 여지가 있는 것을 알아냈다.

[0008] 본 발명은, 상기 문제를 감안하여 이루어지고, 인장 강도 및 부드러움이 우수한 가교 고무의 제조 방법의 제공을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 과제에 대해 예의 검토한 결과, 전광선 투과율이 특정 범위 내에 있는 가교 고무가 인장 강도 및 부드러움이 우수한 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명자들은, 이하의 구성에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0011] [1] 함불소 공중합체의 가교물인 가교 고무로서,

[0012] 상기 함불소 공중합체가, 테트라플루오로에틸렌에 기초한 단위와 프로필렌에 기초한 단위를 갖는 공중합체이고,

[0013] 전광선 투과율이 60 ~ 100 % 인 것을 특징으로 하는, 가교 고무.

[0014] [2] 평행 광선 투과율이 5 ~ 100 % 인, [1] 의 가교 고무.

[0015] [3] 헤이즈값이 0 ~ 90 % 인, [1] 또는 [2] 의 가교 고무.

[0016] [4] 가교도가 3 ~ 70 dNm 인, [1] ~ [3] 중 어느 하나의 가교 고무.

[0017] [5] 인장 강도가 1 ~ 21 ㎫ 인, [1] ~ [4] 중 어느 하나의 가교 고무.

[0018] [6] 100 % 모듈러스가 0.2 ~ 5.0 ㎫ 인, [1] ~ [5] 중 어느 하나의 가교 고무.

[0019] [7] 절단시 신장률이 250 ~ 1000 % 인, [1] ~ [6] 중 어느 하나의 가교 고무.

[0020] [8] 함불소 공중합체의 가교물인 가교 고무로서, 상기 함불소 공중합체가, 테트라플루오로에틸렌에 기초한 단위와 퍼플루오로(알킬비닐에테르) 에 기초한 단위를 갖는 공중합체이고, 전광선 투과율이 70 ~ 100 % 인 것을 특징으로 하는, 가교 고무.

[0021] [9] 평행 광선 투과율이 20 ~ 100 % 인, [8] 의 가교 고무.

[0022] [10] 헤이즈값이 0 ~ 75 % 인, [8] 또는 [9] 의 가교 고무.

[0023] [11] 가교도가 5 ~ 70 dNm 인 [8] ~ [10] 중 어느 하나의 가교 고무.

[0024] [12] 인장 강도가 1 ~ 21 ㎫ 인, [8] ~ [11] 중 어느 하나의 가교 고무.

[0025] [13] 100 % 모듈러스가 0.2 ~ 5.0 ㎫ 인, [8] ~ [12] 중 어느 하나의 가교 고무.

[0026] [14] 절단시 신장률이 100 ~ 300 % 인, [8] ~ [13] 중 어느 하나의 가교 고무.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면, 인장 강도 및 부드러움이 우수한 가교 고무를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명에 있어서의 용어의 의미는 이하와 같다.

[0029] 공중합체에 있어서의「단위」란, 단량체가 중합되어 직접 형성된, 상기 단량체 1 분자에서 유래하는 원자단과, 상기 원자단의 일부를 화학 변환시켜 얻어지는 원자단의 총칭이다. 「단량체에 기초한 단위」는, 이하, 간단히「단위」라고도 한다.

[0030] 「고무」란, JIS K 6200 (2008) 에 의해 정의되는 성질을 나타내는 고무를 의미하며,「수지」와는 구별된다.

[0031] 이하에 있어서, 본 발명의 가교 고무에 대해, 실시형태마다 설명한다.

[0032] [제 1 실시형태]

[0033] 본 발명의 제 1 실시형태에 있어서의 가교 고무는, 테트라플루오로에틸렌에 기초한 단위와 프로필렌에 기초한 단위를 갖는 함불소 공중합체 (이하,「공중합체 A」라고도 한다) 의 가교물인 가교 고무로서, 전광선 투과율이 60 ~ 100 % 인 가교 고무 (이하,「고무 A」라고도 한다) 이다.

[0034] 본 발명자들은, 투명성이 높은 가교 고무, 즉, 전광선 투과율이 소정값 이상인 고무 A 는 부드러운 것을 알아냈다.

[0035] 즉, 가교 고무의 제조에 사용하는 함불소 공중합체는, 실리콘 수지와 비교하여, 가교에 의해 부분적으로 결정화가 일어나기 쉬운 경향이 있다. 함불소 공중합체가 가교된 가교 고무 중, 미결정 부분이 생성되면, 가교 고무의 투명성이 저하된다. 그 때문에, 투명성이 우수한 가교 고무는, 미결정 부분이 적은 가교 고무라고 할 수 있다.

[0036] 여기서, 미결정 부분은, 가교 고무 중에 있어서의 가교 구조의 증가에 수반하여 생성된다. 그 때문에, 가교 구조를 감소시키면, 투명성이 우수한 가교 고무가 얻어진다. 요컨대, 투명성이 높은 가교 고무는, 가교 고무 중의 가교 구조가 적다고 할 수 있으므로, 부드러워진 것으로 생각된다.

[0037] 또, 공중합체 A 를 사용함으로써, 투명성이 높아도, 우수한 인장 강도가 유지된 고무 A 가 얻어진 것으로 추측된다.

[0038] 고무 A 는, 공중합체 A 의 가교물이다. 고무 A 는, 공중합체 A 의 가교물만으로 이루어지는 가교 고무여도 되고, 공중합체 A 의 가교물 이외의 성분을 함유하는 가교 고무여도 된다. 바꿔 말하면, 고무 A 는, 공중합체 A 의 가교물을 함유하는 가교 고무라고 할 수 있다.

[0039] 고무 A 에 함유될 수 있는 공중합체 A 의 가교물 이외의 성분의 구체예로는, 후술하는 조성물 A 에 있어서의 수산제 (受酸劑), 가교제 및 가교 보조제의 미반응 성분, 그리고, 다른 성분 등을 들 수 있다.

[0040] 〔물성〕

[0041] 고무 A 의 전광선 투과율은, 60 ~ 100 % 이고, 고무 A 가 보다 부드러워지는 점에서, 70 % 이상이 바람직하고, 73 % 이상이 보다 바람직하고, 75 % 이상이 특히 바람직하며, 또, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수한 점에서, 99 % 이하가 바람직하고, 95 % 이하가 보다 바람직하고, 93 % 이하가 특히 바람직하다. 전광선 투과율이 60 % 이상이면, 고무 A 의 부드러움이 우수함과 함께, 투명성도 우수하다.

[0042] 여기서, 전광선 투과율 (%) 이란, 시험편에 광을 비췄을 때에 투과하는 광선 중, 평행 성분과 확산 성분의 전부를 포함한 광선의 투과율을 의미한다.

[0043] 본 발명에 있어서의 고무 A 의 전광선 투과율은, 고무 A 의 판상의 성형물 (두께 2 ㎜) 을 사용하여, JIS K7361-1 : 1997 에 준거하여 측정되는 값이다.

[0044] 전광선 투과율 이외의 고무 A 의 부드러움을 나타내는 지표로서, 평행 광선 투과율을 들 수 있다. 평행 광선 투과율 (%) 이란, 시험편에 광을 비춰 투과하는 광선 중, 확산 성분을 제외한 평행 성분의 투과율을 의미한다. 전광선 투과율이 소정 범위인 경우와 동일한 이유에서, 평행 광선 투과율이 높을수록, 고무 A 의 부드러움이 보다 우수하다고 할 수 있다.

[0045] 고무 A 의 평행 광선 투과율은, 5 ~ 100 % 가 바람직하고, 고무 A 가 보다 부드러워지는 점에서, 30 % 이상이 보다 바람직하고, 40 % 이상이 더욱 바람직하고, 45 % 이상이 특히 바람직하며, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수한 점에서, 99 % 이하가 보다 바람직하고, 95 % 이하가 더욱 바람직하고, 90 % 이하가 특히 바람직하다.

[0046] 본 발명에 있어서의 고무 A 의 평행 광선 투과율은, 고무 A 의 판상의 성형물 (두께 2 ㎜) 을 사용하여, JIS K7361-1 : 1997 을 참고로 하여 측정되는 값이다.

[0047] 전광선 투과율 이외의 고무 A 의 부드러움을 나타내는 지표로서, 헤이즈값을 들 수 있다. 헤이즈값 (%) 은, 시험편에 광을 비춰 투과하는 광선 중, 평행 성분과 확산 성분의 전부를 포함한 광선의 투과율 (전광선 투과율 Tt) 에 대한 평행 성분을 제외한 확산광의 투과율 (확산 투과율 Td) 의 비율 (100 × Td/Tt [%]) 을 의미한다. 헤이즈값은 측정 대상물의 탁도 (담도) 를 나타내고, 헤이즈값이 작을수록, 탁도가 작아, 고무 A 의 투명성이 보다 우수하다고 할 수 있다. 탁도는, 가교 고무 중의 미결정 부위에 의해 높아지는 것으로 추측되므로, 전광선 투과율이 소정 범위인 경우와 동일한 이유에서, 헤이즈값이 작을수록, 고무 A 의 부드러움이 보

다 우수하다고 할 수 있다.

[0048] 고무 A 의 헤이즈값은, 0 ~ 90 % 가 바람직하고, 고무 A 가 보다 부드러워지는 점에서, 65 % 이하가 보다 바람직하고, 50 % 이하가 더욱 바람직하고, 41 % 이하가 특히 바람직하며, 또, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수한 점에서, 0.5 % 이상이 보다 바람직하고, 0.7 % 이상이 더욱 바람직하고, 1 % 이상이 특히 바람직하다.
헤이즈값이 90 % 이하이면, 고무 A 의 부드러움이 보다 우수함과 함께, 투명성도 우수하다.

[0049] 본 발명에 있어서의 고무 A 의 헤이즈값은, 고무 A 의 판상의 성형물 (두께 2 ㎜) 을 사용하여, JIS K7136 : 2000 에 준거하여 측정되는 값이다.

[0050] 고무 A 의 가교 특성의 지표로서, 후술하는 실시예의 방법으로 측정되는 $M_H - M_L$ (이하,「가교도」라고도 한다) 을 들 수 있다. 가교도의 수치가 클수록, 고무 A 의 가교 구조가 많아, 고무 A 중에 미결정 부분이 다수 존재하는 상태에 있다고 할 수 있다. 따라서, 가교도의 수치가 작은 경우에는, 고무 A 의 부드러움이 우수하다고 할 수 있고, 가교도의 수치가 큰 경우에는, 고무 A 의 고무 특성이 우수하다 (예를 들어, 인장 강도가 높다) 고 할 수 있다.

[0051] 고무 A 의 가교도는, 3 ~ 70 dNm 이 바람직하고, 3 ~ 50 dNm 이 보다 바람직하고, 3 ~ 45 dNm 이 더욱 바람직하고, 5 ~ 40 dNm 이 특히 바람직하다. 고무 A 의 가교도가 상기 범위이면, 고무 특성 및 부드러움을 높은 레벨로 양립시킬 수 있다.

[0052] 고무 A 의 경도 (Shore-A) 는, 40 ~ 70 이 바람직하고, 40 ~ 64 가 보다 바람직하고, 45 ~ 60 이 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 시일재로서의 성능을 충분히 발휘한다. 상기 범위의 상한값 이하이면, 부드러움이 우수하다고 할 수 있다.

[0053] 고무 A 의 경도 (Shore-A) 는, 고무 A 의 판상의 성형물 (두께 2 ㎜) 을 사용하여, JIS K6253-3 : 2012 에 준거하여, 타입 A 듀로미터를 사용해서 측정되는 값이다.

[0054] 고무 A 의 인장 강도는, 1 ~ 21 ㎫ 가 바람직하고, 1 ~ 15 ㎫ 가 특히 바람직하다. 고무 A 의 인장 강도가 상기 범위 내이면, 고무 A 의 고무 특성 및 부드러움이 보다 우수하다.

[0055] 고무 A 의 100 % 모듈러스는, 고무 특성이 우수한 점에서, 0.2 ~ 5.0 ㎫ 가 바람직하고, 0.5 ~ 2.0 ㎫ 가 특히 바람직하다.

[0056] 고무 A 의 절단시 신장률은, 고무 특성이 우수한 점에서, 250 ~ 1000 % 가 바람직하고, 350 ~ 1000 % 가 특히 바람직하다.

[0057] 고무 A 의 인장 강도, 100 % 모듈러스 및 절단시 신장률은, 고무 A 의 판상의 성형물 (두께 2 ㎜) 을 3 호 덤벨로 타발한 시료를 사용하여, JIS K6251 : 2017 에 준거하여 측정되는 값이다.

[0058] 〔고무 A 의 제조 방법〕

[0059] 고무 A 의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 전광선 투과율이 60 ~ 100 % 인 가교 고무가 용이하게 얻어지는 점에서, 후술하는 조성물 A 중의 공중합체 A 를 가교시켜 얻어지는 것이 바람직하다.

[0060] 조성물 A 중의 공중합체 A 의 가교 방법으로는, 조성물 A 를 가열하는 방법이 바람직하다.

[0061] 가열하는 방법의 구체예로는, 가열 프레스 가교, 스팀 가교, 열풍 가교를 들 수 있으며, 조성물 A 의 형상이나 용도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다.

[0062] 가열 조건은, 100 ~ 400 ℃ 에서 1 초 ~ 24 시간이 바람직하다.

[0063] 조성물 A 를 가열하여 1 차 가교시켜 이루어지는 고무를, 추가로 가열하여 2 차 가교시켜도 된다. 2 차 가교를 실시함으로써, 고무의 기계 특성, 압축 영구 변형, 그 밖의 특성을 안정화 또는 향상시킬 수 있다.

[0064] 2 차 가교를 실시할 때의 가열 조건은, 100 ~ 300 ℃ 에서 30 분간 ~ 48 시간이 바람직하다.

[0065] 조성물 A 중의 공중합체 A 를 가열하는 것 이외의 가교 방법으로는, 조성물 A 에 방사선을 조사하여 가교시키는 방법을 들 수 있다. 조사하는 방사선의 구체예로는, 전자선, 자외선을 들 수 있다.

[0066] 〔조성물 A〕

[0067] 조성물 A 는, 공중합체 A 와, 가교제와, 가교 보조제와, 수산제를 함유하는 조성물로서, 상기 조성물 중, 상기

가교제의 함유량이 상기 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여 0.03 ~ 1.5 질량부이고, 상기 조성물 중, 상기 가교 보조제의 함유량이 상기 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 3.5 질량부인 조성물이다.

[0068] <공중합체 A>

[0069] 공중합체 A 는, 테트라플루오로에틸렌 (이하,「TFE」라고도 한다) 단위와, 프로필렌 (이하,「P」라고도 한다) 단위를 갖는 공중합체이다.

[0070] 공중합체 A 는, TFE 및 P 이외의 단량체에 기초한 단위를 갖고 있어도 되며, 그 구체예로는, 하기 식 (A1) 로 나타내는 단량체에 기초한 단위 (이하,「식 (A1) 단위」라고도 한다), 하기 식 (A2) 로 나타내는 단량체에 기초한 단위 (이하,「식 (A2) 단위」라고도 한다), 퍼플루오로(알킬비닐에테르) (이하,「PAVE」라고도 한다) 단위, 불화비닐리덴 (이하,「VdF」라고도 한다) 단위, 헥사플루오로프로필렌 (이하,「HFP」라고도 한다) 단위, 클로로트리플루오로에틸렌 (이하,「CTFE」라고도 한다) 단위, 에틸렌 단위를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 식 (A1) 단위, PAVE 단위, VdF 단위가 바람직하다.

[0071] 식 (A1) 은 하기와 같다.

[0072] $(CR^1R^2=CR^3)_aR^4$ (A1)

[0073] 식 (A1) 중, R^1, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자 또는 메틸기를 나타내고, a 는 2 ~ 6 의 정수를 나타내고, R^4 는, a 가의 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로탄화수소기 또는 그 퍼플루오로탄화수소기의 말단 혹은 탄소-탄소 결합 간에 에테르성 산소 원자를 갖는 기를 나타낸다.

[0074] a 는 2 또는 3 이 바람직하고, 2 가 특히 바람직하다.

[0075] 복수의 R^1, 복수의 R^2 및 복수의 R^3 은 각각 서로 동일해도 되고 상이해도 되며, 서로 동일한 것이 특히 바람직하다.

[0076] 공중합체 A 의 가교 반응성 및 내열성을 높이는 관점에서, R^1, R^2 및 R^3 이 불소 원자 또는 수소 원자인 것이 바람직하고, R^1, R^2 및 R^3 의 전부가 불소 원자이거나 또는 그것들 전부가 수소 원자인 것이 보다 바람직하고, R^1, R^2 및 R^3 의 전부가 불소 원자인 것이 특히 바람직하다.

[0077] R^4 는, 직사슬형, 분기 사슬형, 고리형 중 어느 것이어도 되고, 직사슬형 또는 분기 사슬형이 바람직하고, 직사슬형이 특히 바람직하다. R^4 의 탄소수는, 2 ~ 8 이 바람직하고, 3 ~ 7 이 보다 바람직하고, 3 ~ 6 이 더욱 바람직하고, 3 ~ 5 가 특히 바람직하다. 또, R^4 에 있어서의 에테르성 산소 원자의 수는 0 ~ 3 이 바람직하고, 1 또는 2 가 특히 바람직하다. 1 또는 2 개의 에테르성 산소 원자는 퍼플루오로알킬렌기의 말단에 존재하고 있는 것이 바람직하다. R^4 가 이들 바람직한 범위에 있으면, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수하여, 고온하에서의 압축 영구 변형이 작다.

[0078] 식 (A1) 로 나타내는 단량체의 구체예로는, 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬렌기의 양 말단의 각각에, 에테르성 산소를 개재하여 또는 개재하지 않고, 비닐기 또는 트리플루오로비닐기가 결합된 화합물을 들 수 있다.

[0079] 식 (A1) 로 나타내는 단량체의 구체예로는, $CF_2=CFO(CF_2)_2OCF=CF_2$, $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF=CF_2$, $CF_2=CFO(CF_2)_4OCF=CF_2$, $CF_2=CFO(CF_2)_6OCF=CF_2$, $CF_2=CFO(CF_2)_8OCF=CF_2$, $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$, $CF_2=CFO(CF_2)_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$, $CF_2=CFO(CF_2)_2O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF=CF_2$, $CF_2=CFOCF_2O(CF_2CF_2O)_2CF=CF_2$, $CF_2=CFO(CF_2O)_3O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF=CF_2$, $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2OCF(CF_3)CF_2OCF=CF_2$, $CF_2=CFOCF_2CF_2O(CF_2O)_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 를 들 수 있다.

[0080] 식 (A1) 로 나타내는 단량체의 바람직한 구체예로는, $CF_2=CFO(CF_2)_3OCF=CF_2$ (이하,「C3DVE」라고도 한다), $CF_2=CFO(CF_2)_4OCF=CF_2$ (이하,「C4DVE」또는「PBDVE」라고도 한다), $CH_2=CH(CF_2)_6CH=CH_2$ (이하,「C6DV」라고도 한다) 를 들 수 있다.

[0081] 공중합체 A 가 이들 단량체에 기초한 단위 중 적어도 1 종을 갖는 경우, 가교 반응성이 우수하고, 가교 후의 고무 A 는, 인장 강도가 보다 우수하여, 고온하에서의 압축 영구 변형이 보다 작다.

[0082] 식 (A1) 로 나타내는 단량체를 공중합시키면, 중합 중에 식 (A1) 로 나타내는 단량체의 양 말단에 있는 중합성 이중 결합의 일부가 반응하여, 분기 사슬을 갖는 공중합체 A 가 얻어진다.

[0083] 식 (A2) 는 하기와 같다.

[0084] $CF_2=CF-O-R^f$ (A2)

[0085] 식 (A2) 중, R^f 는, 탄소수 1 ~ 8 의 에테르성 산소 원자를 포함하는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R^f 의 탄소수는, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 특히 바람직하다.

[0086] 식 (A2) 로 나타내는 단량체의 구체예로는, 퍼플루오로(3,6-디옥사-1-헵텐), 퍼플루오로(3,6-디옥사-1-옥텐), 퍼플루오로(5-메틸-3,6-디옥사-1-노넨) 을 들 수 있다.

[0087] PAVE 로는, 하기 식 (A3) 으로 나타내는 단량체가 바람직하다.

[0088] $CF_2=CF-O-R^{f1}$ (A3)

[0089] 식 (A3) 중, R^{f1} 은, 탄소수 1 ~ 8 의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. R^{f1} 의 탄소수는, 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 5 가 특히 바람직하다.

[0090] PAVE 의 구체예로는, 퍼플루오로(메틸비닐에테르) (이하,「PMVE」라고도 한다), 퍼플루오로(에틸비닐에테르) (이하,「PEVE」라고도 한다), 퍼플루오로(프로필 비닐에테르) (이하,「PPVE」라고도 한다) 를 들 수 있고, 이것들 중에서도, PMVE, PPVE 가 바람직하다.

[0091] TFE 단위의 함유량은, 공중합체 A 의 전체 단위에 대하여, 30 ~ 70 몰% 가 바람직하고, 40 ~ 60 몰% 가 특히 바람직하다.

[0092] 공중합체 A 가 식 (A1) 단위를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 A 의 전체 단위에 대하여, 0.03 ~ 0.5 몰% 가 바람직하고, 0.05 ~ 0.4 몰% 가 보다 바람직하고, 0.1 ~ 0.3 몰% 가 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 가교 반응성이 우수하고, 고무 A 는, 인장 강도가 우수하여, 고온하에서의 압축 영구 변형이 보다 작다. 상기 범위의 상한값 이하이면, 가교 고무로서의 우수한 물성을 유지하면서, 고온하에서 절곡 등의 응력이 가해진 경우의 균열의 발생을 억제할 수 있다.

[0093] 공중합체 A 가 PAVE 단위를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 A 의 전체 단위에 대하여, 1 ~ 40 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 30 몰% 가 특히 바람직하다.

[0094] 공중합체 A 가 식 (A2) 단위를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 A 의 전체 단위에 대하여, 5 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 30 몰% 가 특히 바람직하다.

[0095] TFE 단위의 함유량과 P 단위의 함유량의 합계는, 공중합체 A 의 전체 단위에 대하여, 40 ~ 100 몰% 가 바람직하고, 60 ~ 100 몰% 가 특히 바람직하다.

[0096] 공중합체 A 에 함유되는 각 단위의 바람직한 조합을 이하에 나타낸다.

[0097] 조합 1 : TFE 단위와 P 단위의 조합

[0098] 조합 2 : TFE 단위와 P 단위와 PAVE 단위 (바람직하게는 식 (A3) 단위, 특히 바람직하게는 PPVE 단위 또는 PMVE 단위) 의 조합

[0099] 조합 3 : TFE 단위와 P 단위와 식 (A1) 단위의 조합

[0100] 조합 4 : TFE 단위와 P 단위와 식 (A1) 단위와 PAVE 단위 (바람직하게는 식 (A3) 단위, 특히 바람직하게는 PPVE 단위 또는 PMVE 단위) 의 조합

[0101] 조합 5 : TFE 단위와 P 단위와 식 (A1) 단위와 VdF 단위의 조합

[0102] 이것들 중에서도, 절단시 신장률의 점에서, 조합 1, 조합 2, 조합 3 이 바람직하고, 조합 1, 조합 3 이 특히 바람직하다.

[0103] 조합 1 ~ 5 에 있어서의 공중합 조성은, 하기의 몰비인 것이 바람직하다. 하기의 몰비이면, 공중합체의 가교 반응성이 보다 더 우수하고, 또한 고무 A 의 기계 특성, 내열성, 내약품성, 내유성, 및 내후성이 우수하다.

[0104] 조합 1 : TFE 단위/P 단위 = 40 ~ 60/40 ~ 60 (몰비)

[0105] 조합 2 : TFE 단위/P 단위/PAVE 단위 = 30 ~ 60/10 ~ 40/10 ~ 40 (몰비)

[0106] 조합 3 : TFE 단위/P 단위/식 (A1) 단위 = 40 ~ 60/40 ~ 60/0.01 ~ 2 (몰비)

[0107] 조합 4 : TFE 단위/P 단위/식 (A1) 단위/PAVE 단위 = 40 ~ 60/40 ~ 60/0.01 ~ 2/10 ~ 20 (몰비)

[0108] 조합 5 : TFE 단위/P 단위/식 (A1) 단위/VdF 단위 = 40 ~ 60/40 ~ 60/0.01 ~ 2/1 ~ 20 (몰비)

[0109] 조합 3 에 있어서의 공중합 조성은, 하기의 몰비인 것이 보다 바람직하다.

[0110] 조합 3 : TFE 단위/P 단위/식 (A1) 단위 = 40 ~ 59/40 ~ 59/0.01 ~ 2 (몰비) 또는 TFE 단위/P 단위/식 (A1) 단위 = 40 ~ 60/40 ~ 58/0.01 ~ 2 (몰비)

[0111] 조합 4 에 있어서의 공중합 조성은, 하기의 몰비인 것이 보다 바람직하다.

[0112] 조합 4 : TFE 단위/P 단위/식 (A1) 단위/PAVE 단위 = 40 ~ 58/40 ~ 50/0.01 ~ 2/10 ~ 20 (몰비)

[0113] 조합 5 에 있어서의 공중합 조성은, 하기의 몰비인 것이 보다 바람직하다.

[0114] 조합 5 : TFE 단위/P 단위/식 (A1) 단위/VdF 단위 = 40 ~ 58/40 ~ 58/0.01 ~ 2/1 ~ 20 (몰비)

[0115] 공중합체 A 는, 상기 이외의 다른 단량체에 기초한 단위를 갖고 있어도 된다. 다른 단량체로는, 함불소 단량체나 비불소 단량체를 들 수 있다.

[0116] 함불소 단량체의 구체예로는, 불화비닐, 펜타플루오로프로필렌, 퍼플루오로시클로부텐, $CH_2=CHCF_3$, $CH_2=CHCF_2CF_3$, $CH_2=CHCF_2CF_2CF_3$, $CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CF_3$, $CH_2=CHCF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ 등의 (퍼플루오로알킬)에틸렌류를 들 수 있다.

[0117] 비불소 단량체의 구체예로는, 이소부틸렌, 펜텐 등의 α-올레핀류, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 비닐에테르류, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 카프로산비닐, 카프릴산비닐 등의 비닐에스테르류를 들 수 있다.

[0118] 공중합체 A 가 다른 단량체에 기초한 단위를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 A 의 전체 단위에 대하여, 0.001 ~ 2.0 몰% 가 바람직하고, 0.01 ~ 1.0 몰% 가 보다 바람직하고, 0.01 ~ 0.5 몰% 가 특히 바람직하다.

[0119] 다른 단량체로서, 요오드 원자를 갖는 단량체를 사용해도 된다. 요오드 원자를 갖는 단량체를 공중합시키면, 공중합체 A 의 측사슬에도 요오드 원자를 도입하기 쉽다.

[0120] 요오드 원자를 갖는 단량체의 구체예로는, 요오드에틸렌, 4-요오드-3,3,4,4-테트라플루오로-1-부텐, 2-요오드-1,1,2,2-테트라플루오로-1-비닐옥시에탄, 2-요오드에틸비닐에테르, 알릴요오다이드, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로-2-요오드-1-(퍼플루오로비닐옥시)프로판, 3,3,4,5,5,5-헥사플루오로-4-요오드펜텐, 요오드트리플루오로에틸렌, 2-요오드퍼플루오로(에틸비닐에테르) 를 들 수 있다.

[0121] 공중합체 A 가 요오드 원자를 갖는 단량체에 기초한 단위를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 A 의 전체 단위에 대하여, 0.001 ~ 2.0 몰% 가 바람직하고, 0.01 ~ 1.0 몰% 가 보다 바람직하고, 0.01 ~ 0.5 몰% 가 특히 바람직하다.

[0122] 공중합체 A 는, 요오드 원자를 갖는 것이 바람직하고, 공중합체 A (고분자 사슬) 의 말단에 요오드 원자를 갖는 것이 특히 바람직하다. 여기서, 말단이란, 공중합체 A 의 주사슬의 말단 및 분기 사슬의 말단의 양방을 의미한다.

[0123] 요오드 원자로는, 후술하는 연쇄 이동제로서 기능하는 요오드 화합물에서 유래하는 요오드 원자, 상기 서술한 요오드 원자를 갖는 단량체에 기초한 단위 중의 요오드 원자를 들 수 있고, 요오드 화합물에서 유래하는 요오드 원자인 것이 바람직하다.

[0124] 공중합체 A 가 요오드 원자를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 A 의 전체 질량에 대하여, 0.01 ~ 5.0 질량% 가 바람직하고, 0.05 ~ 2.0 질량% 가 보다 바람직하고, 0.05 ~ 1.0 질량% 가 특히 바람직하다. 요오드 원자의 함유량이 상기 범위에 있으면, 공중합체 A 의 가교 반응성이 보다 우수하고, 고무 A 의 기계 특성이 보다 우수하다.

[0125] 공중합체 A 가 요오드 원자를 갖는 경우, 조성물 A 중에 있어서의 가교제 (후술) 의 함유량에 대한 요오드 원자의 함유량의 질량비 (요오드 원자의 함유량/가교제의 함유량) 는, 0.20 ~ 4.0 이 바람직하고, 0.40 ~ 2.5 가 보다 바람직하고, 0.45 ~ 1.5 가 더욱 바람직하고, 0.50 ~ 1.3 이 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 가교 반응이 진행되기 쉽고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 인장 강도가 보다 우수하다.

[0126] 공중합체 A 가 요오드 원자를 갖는 경우, 조성물 A 중에 있어서의 가교 보조제 (후술) 의 함유량에 대한 요오드 원자의 함유량의 질량비 (요오드 원자의 함유량/가교 보조제의 함유량) 가, 0.05 ~ 2.5 가 바람직하고, 0.15 ~ 1.6 이 보다 바람직하고, 0.20 ~ 1.5 가 더욱 바람직하고, 0.30 ~ 1.3 이 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 가교 반응이 진행되기 쉽고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 인장 강도가 보다 우수하다.

[0127] 공중합체 A 의 함유량은, 조성물 A 의 전체 질량에 대하여, 75 ~ 99 질량% 가 바람직하고, 85 ~ 99 질량% 가 더욱 바람직하고, 95 ~ 99 질량% 가 보다 바람직하고, 97 ~ 99 질량% 가 특히 바람직하다.

[0128] (공중합체 A 의 제조 방법)

[0129] 공중합체 A 의 제조 방법의 일례로는, 연쇄 이동제 및 라디칼 중합 개시제의 존재하, 상기 단량체를 공중합시키는 방법을 들 수 있다.

[0130] 연쇄 이동제는, 요오드 화합물인 것이 바람직하고, 식 RI_2 로 나타내는 요오드 화합물인 것이 특히 바람직하다.

상기 식 중, R 은, 바람직하게는 탄소수 3 이상, 보다 바람직하게는 탄소수 3 ~ 8 의 알킬렌기 또는 퍼플루오로알킬렌기를 나타낸다.

[0131] 식 RI_2 로 나타내는 요오드 화합물의 구체예로는, 1,3-디요오드프로판, 1,4-디요오드부탄, 1,6-디요오드헥산, 1,8-디요오드옥탄, 1,3-디요오드퍼플루오로프로판, 1,4-디요오드퍼플루오로부탄, 1,6-디요오드퍼플루오로헥산, 1,8-디요오드퍼플루오로옥탄을 들 수 있다.

[0132] 요오드 화합물로는, 퍼플루오로알킬렌기를 갖는 요오드 화합물이 바람직하고, 1,4-디요오드퍼플루오로부탄이 특히 바람직하다.

[0133] 이들 요오드 화합물의 존재하에 상기 단량체를 공중합시키면, 공중합체 A 의 주사슬 말단에 요오드 원자를 도입할 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, 분기 사슬을 갖는 공중합체 A 가 얻어지는 경우에는, 이 분기 사슬 말단에도 동일하게 요오드 원자를 도입할 수 있다. 따라서, 요오드 원자를 갖는 고분자 사슬 말단은, 주사슬 말단이어도 되고, 분기 사슬 말단이어도 된다.

[0134] 라디칼 중합 개시제로는, 수용성 중합 개시제, 레독스 중합 개시제가 바람직하다.

[0135] 수용성 중합 개시제의 구체예로는, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산류, 디숙신산과산화물, 아조비스이소부틸아미딘이염산염 등의 유기계 중합 개시제류를 들 수 있고, 이것들 중에서도, 과황산류가 바람직하고, 과황산암모늄이 보다 바람직하다.

[0136] 레독스 중합 개시제로는, 과황산류와 환원제를 조합한 중합 개시제를 들 수 있다. 이 중, 중합 온도가 0 ~ 60 ℃ 의 범위에서 각 단량체를 중합 가능한 중합 개시제가 바람직하다. 레독스 중합 개시제를 구성하는 과황산염의 구체예로는, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등의 과황산의 알칼리 금속염을 들 수 있고, 과황산암모늄이 바람직하다. 과황산류와 조합하는 환원제의 구체예로는, 티오황산염, 아황산염, 아황산수소염, 피로아황산염, 하이드록시메탄술핀산염을 들 수 있고, 하이드록시메탄술핀산염이 바람직하고, 하이드록시메탄술핀산나트륨염이 특히 바람직하다.

[0137] 공중합체 A 의 제조시에 사용하는 상기 이외의 성분, 제조 방법의 상세한 것에 대해서는, 국제공개 제 2017/057512호의 단락 0033 ~ 0053 에 기재된 방법을 참조할 수 있다.

[0138] <가교제>

[0139] 가교제는, 공중합체 A 를 가교시키기 위해 사용된다. 가교제는, 공중합체 A 의 가교 반응성이 보다 우수한 점에서, 유기 과산화물이 바람직하다.

[0140] 유기 과산화물의 구체예로는, 디알킬퍼옥사이드류, α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시)-m-디이소프로필벤젠, 벤조일퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, tert-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드를 들 수 있고, 디알킬퍼옥사이드류, α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시)-m-디이소프로필벤젠이 바람직하다.

[0141] 디알킬퍼옥사이드류의 구체예로는, 1,1-디(tert-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 2,5-디메틸헥산-2,5-디하이드록시퍼옥사이드, tert-부틸퍼옥시말레산, tert-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 디 tert-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)-3-헥신을 들 수 있고, 디알킬퍼옥사이드류로는, 디쿠밀퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산이 바람직하다.

[0142] 가교제는, 1 종만이 함유되어 있어도 되고 2 종 이상이 함유되어 있어도 된다.

[0143] 조성물 A 중, 가교제의 함유량은, 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여, 0.03 ~ 1.5 질량부이고, 0.03 ~ 0.7 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 0.6 질량부가 보다 바람직하고, 0.3 ~ 0.5 질량부가 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수하고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 고무 A 의 부드러움이 보다 우수하다.

[0144] <가교 보조제>

[0145] 가교 보조제는, 공중합체 A 의 가교 반응성을 향상시키기 위해 사용된다.

[0146] 가교 보조제는, 동일 분자 내에 반응성 관능기를 2 개 이상 갖는 화합물이 바람직하다. 반응성 관능기의 구체예로는, 탄소-탄소 이중 결합 함유기, 할로겐 원자, 산 무수물 잔기, 카르복시기, 아미노기, 시아노기, 수산기를 들 수 있다. 가교 보조제의 동일 분자 내에 존재하는 복수의 반응성 관능기는, 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0147] 탄소-탄소 이중 결합 함유기의 구체예로는, 비닐기, 알릴기 및 메탈릴기 등의 알케닐기, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기 등의 불포화 아실기, 말레이미드기를 들 수 있다. 탄소-탄소 이중 결합 함유기는, 탄소수 2 ~ 4 의 알케닐기가 바람직하고, 알릴기가 특히 바람직하다.

[0148] 가교 보조제의 구체예로는, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트, 1,3,5-트리아크릴로일헥사하이드로-1,3,5-트리아진, 트리알릴트리멜리테이트, m-페닐렌디아민비스말레이미드, p-퀴논디옥심, p,p'-디벤조일퀴논디옥심, 디프로파르길테레프탈레이트, 디알릴프탈레이트, N,N',N'',N'''-테트라알릴테레프탈아미드, 비닐기 함유 실록산 올리고머 (폴리메틸비닐실록산, 폴리메틸페닐비닐실록산 등) 를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리메탈릴이소시아누레이트가 바람직하고, 트리알릴이소시아누레이트가 특히 바람직하다.

[0149] 가교 보조제는, 1 종만이 함유되어 있어도 되고 2 종 이상이 함유되어 있어도 된다.

[0150] 조성물 A 중, 가교 보조제의 함유량은, 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 3.5 질량부이고, 0.1 ~ 2.5 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 2.0 질량부가 보다 바람직하고, 0.15 ~ 1.5 질량부가 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수하고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 고무 A 의 부드러움이 보다 우수하다.

[0151] 조성물 A 중, 가교 보조제의 함유량에 대한 가교제의 함유량의 질량비 (가교제의 함유량/가교 보조제의 함유량) 는, 0.01 ~ 8.5 가 바람직하고, 0.4 ~ 7 이 보다 바람직하고, 0.4 ~ 7.0 이 더욱 바람직하고, 0.4 ~ 5.0 이 보다 더 바람직하고, 0.5 ~ 2.0 이 특히 바람직하다. 상기 범위 내이면, 미반응의 가교 보조제가 잘 잔존하지 않고, 가교 반응이 양호하게 진행되기 때문에, 인장 강도 및 부드러움이 보다 우수하다.

[0152] 조성물 A 중, 가교제와 가교 보조제의 함유량의 합계가, 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여, 5.0 질량부 이하가 바람직하고, 2.0 질량부 이하가 더욱 바람직하고, 1.8 질량부 이하가 보다 바람직하고, 1.5 질량부 이하가 특히 바람직하다. 상기 값 이하이면, 고무 A 의 부드러움이 보다 우수하다.

[0153] 조성물 A 중, 가교제와 가교 보조제의 함유량의 합계가, 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상이 바람직하고, 0.5 질량부 이상이 특히 바람직하다. 상기 값 이상이면, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수하다.

[0154] <수산제>

[0155] 수산제는, 공중합체 A 의 가교 반응성을 향상시키기 위해 사용된다.

[0156] 수산제는, 1 가 혹은 2 가의 금속 산화물, 1 가 혹은 2 가의 금속 수산화물, 또는, 지방산 금속염인 것이 바람직하다.

[0157] 1 가 혹은 2 가의 금속 산화물의 구체예로는, 산화아연, 산화마그네슘, 산화나트륨, 산화칼슘, 산화바륨, 산화납, 산화구리를 들 수 있다.

[0158] 1 가 혹은 2 가의 금속 수산화물의 구체예로는, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 수산화칼슘을 들 수 있다.

[0159] 또, 하이드로탈사이트도 수산제로서 바람직하게 사용된다.

[0160] 지방산 금속염으로는, 하기 식 (A4) 로 나타내는 지방산 금속염을 들 수 있다.

[0161] 수산제는, 가교 반응성을 보다 향상시킬 수 있는 점에서, 산화아연, 산화마그네슘 및 하기 식 (A4) 로 나타내는 지방산 금속염으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

[0162] $(R^{A}COO^{-})_{n}M^{n+}$ (A4)

[0163] 식 중, R^{A} 는 탄소수 10 ~ 30 의 유기기를 나타내고, n 은 2 또는 3 의 정수를 나타내고, M 은 알칼리 토금속, Zn, Cd, Co, Sn, Cu, Pb, Ni 또는 Al 을 나타낸다.

[0164] R^{A} 가 나타내는 유기기는, 포화여도 되고 불포화여도 되며, 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 직사슬 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 포화의 직사슬 지방족 탄화수소기가 특히 바람직하다. R^{A} 가 나타내는 유기기의 탄소수는 10 ~ 30 이고, 10 ~ 25 가 바람직하고, 10 ~ 20 이 보다 바람직하고, 12 ~ 18 이 특히 바람직하다.

[0165] M 으로는, 알칼리 토금속, Zn, Pb, Al 이 바람직하고, Mg, Ba, Ca, Zn, Al 이 보다 바람직하고, Ca, Al 이 더욱 바람직하고, Ca 가 특히 바람직하다.

[0166] 식 (A4) 로 나타내는 금속염은, 일반적으로 가공 보조제로서 알려진 고급 지방산의 금속염이다. 지방산으로는, 동물성 지방산 등의 천연 유래 성분이어도 되고 인공 합성 성분이어도 된다. 또, 2 종 이상의 탄소수의 지방산의 혼합물이어도 된다.

[0167] 식 (A4) 로 나타내는 금속염의 구체예로는, 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 스테아르산바륨, 스테아르산마그네슘, 스테아르산알루미늄, 스테아르산카드뮴, 스테아르산코발트, 스테아르산주석, 스테아르산납, 스테아르산구리, 스테아르산니켈, 스테아르산리튬, 리시놀레산칼슘, 팔미트산아연, 미리스트산알루미늄을 들 수 있다.

[0168] 그 중에서도, 식 (A4) 로 나타내는 금속염으로는, 스테아르산칼슘, 스테아르산아연, 스테아르산바륨, 스테아르산마그네슘, 스테아르산알루미늄이 바람직하고, 스테아르산칼슘, 스테아르산알루미늄이 보다 바람직하고, 스테아르산칼슘이 특히 바람직하다.

[0169] 수산제는, 1 종만이 함유되어 있어도 되고 2 종 이상이 함유되어 있어도 된다.

[0170] 조성물 A 중, 수산제의 함유량은, 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여, 0.01 ~ 1.5 질량부가 바람직하고, 0.03 ~ 1.0 질량부가 보다 바람직하고, 0.05 ~ 0.6 질량부가 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수하고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 고무 A 의 부드러움이 보다 우수하다.

[0171] <다른 성분>

[0172] 조성물 A 는, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위에서, 상기 이외의 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 다른 성분의 구체예로는, 가공 보조제 (예를 들어, 지방산 에스테르), 충전제 및 보강제 (예를 들어, 카본 블랙, 황산바륨, 메타규산칼슘, 탄산칼슘, 산화티탄, 이산화규소, 클레이, 탤크), 가황제, 스코치 지연제 (예를 들어, 오르토페닐페놀, 비스페놀 A 등의 페놀성 수산기 함유 화합물류, 하이드로퀴논 등의 퀴논류, 2,4-디(3-이소프로필페닐)-4-메틸-1-펜텐 등의 α-메틸스티렌 다이머류) 를 들 수 있다.

[0173] 조성물 A 는 상기 서술한 다른 성분을 함유하고 있어도 되지만, 고무 A 의 부드러움이 보다 우수한 점에서, 조성물 A 는 다른 성분을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 여기서, 「조성물 A 가 다른 성분을 실질적으로 함유하지 않는다」란, 조성물 A 중, 다른 성분의 함유량의 합계가, 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이하인 것을 의미하고, 0.01 질량부 이하인 것이 바람직하고, 0 질량부인 것이 특히 바람직하다. 조성물 A 가 다른 성분을 실질적으로 함유하지 않는 경우, 고무 A 의 전광선 투과율을 60 ~ 100 % 의 범위로 하는 것이 용이해진다.

[0174] 단, 상기 함불소 공중합체, 상기 가교제, 상기 가교 보조제 및 상기 수산제만으로 이루어지는 조성물 a 를 가교

시켜 얻어지는 가교 고무 a 의 굴절률과, 다른 성분의 굴절률이 동등한 경우에는, 다른 성분의 함유량은 상기 범위 외여도 된다. 가교 고무 a 의 굴절률과 다른 성분의 굴절률이 동등한 경우, 고무 A 의 전광선 투과율이 잘 저하되지 않아, 고무 A 의 부드러움에 대한 영향이 적은 것으로 추측되기 때문이다.

[0175] 가교 고무 a 의 굴절률과 다른 성분의 굴절률이 동등한 경우, 조성물 A 에 있어서의 다른 성분의 함유량의 합계는, 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여, 20 질량부 이하가 바람직하고, 15 질량부 이하가 보다 바람직하고, 10 질량부가 더욱 바람직하고, 5 질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0176] 조성물 A 중, 공중합체 A 이외의 성분, 즉 가교제, 가교 보조제, 수산제 및 다른 성분의 함유량의 합계는, 공중합체 A 의 100 질량부에 대하여 0.5 ~ 20 질량부가 바람직하고, 0.5 ~ 10 질량부가 보다 바람직하고, 0.5 ~ 1.8 질량부가 더욱 바람직하고, 0.5 ~ 1.5 질량부가 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 고무 A 의 인장 강도가 보다 우수하고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 고무 A 의 부드러움이 보다 우수하다.

[0177] 조성물 A 의 조제 방법으로는, 상기 각 성분을 혼합하는 방법을 들 수 있다. 각 성분의 혼합은, 롤, 니더, 밴버리 믹서 또는 압출기 등의 고무용 혼합 장치를 사용하여 실시할 수 있다.

[0178] 또, 상기 각 성분을 혼합한 혼합물을 얻은 후, 혼합물을 성형해도 된다. 즉, 조성물 A 는, 성형물이어도 된다. 혼합물의 성형 방법의 구체예로는, 압축 성형, 사출 성형, 압출 성형, 캘린더 성형, 또는, 용제에 용해시켜 디핑 혹은 코팅하여 성형하는 방법을 들 수 있다.

[0179] 〔용도〕

[0180] 고무 A 는, O-링, 시트, 개스킷, 오일 시일, 다이어프램, V-링 등의 재료에 바람직하다. 또, 내열성 내약품성 시일재, 내열성 내유성 시일재, 전선 피복재, 반도체 장치용 시일재, 내식성 고무 도료, 내우레아계 그리스용 시일재 등, 고무 도료, 접착 고무, 호스, 튜브, 캘린더 시트 (롤), 스펀지, 고무 롤, 석유 굴착용 부재, 방열 시트, 용액 가교체, 고무 스펀지, 베어링 시일 (내우레아 그리스 등), 라이닝 (내약품), 자동차용 절연 시트, 전자 기기용 절연 시트, 시계용 고무 밴드, 내시경용 패킹 (내아민), 벨로즈 호스 (캘린더 시트로부터의 가공), 급탕기 패킹/밸브, 방현재 (해양 토목, 선박), 섬유·부직포 (방호복 등), 기판 시일재, 고무 장갑, 1 축 편심 나사 펌프의 스테이터, 우레아 SCR 시스템용 부품, 방진제, 제진제, 실링제, 타재료에 대한 첨가제, 완구의 용도에도 적용할 수 있다.

[0181] 고무 A 는, 부드러움이 요구되는 용도에 특히 바람직하다. 부드러움이 요구되는 용도의 구체예로는, 생체 모방 칩에 있어서의 마이크로 유로 디바이스의 유로 형성용의 재료를 들 수 있다.

[0182] [제 2 실시형태]

[0183] 본 발명의 제 2 실시형태에 있어서의 가교 고무는, TFE 단위와 PAVE 단위를 갖는 함불소 공중합체 (이하,「공중합체 B」라고도 한다) 의 가교물인 가교 고무로서, 전광선 투과율이 70 ~ 100 % 인 가교 고무 (이하,「고무 B」라고도 한다) 이다.

[0184] 제 2 실시형태에 있어서의 가교 고무는, 인장 강도 및 부드러움이 우수하다. 이 이유로는, 제 1 실시형태와 동일하다.

[0185] 고무 B 는, 공중합체 B 의 가교물이다. 고무 B 는, 공중합체 B 의 가교물만으로 이루어지는 가교 고무여도 되고, 공중합체 B 의 가교물 이외의 성분을 함유하는 가교 고무여도 된다. 바꿔 말하면, 고무 B 는, 공중합체 B 의 가교물을 함유하는 가교 고무라고 할 수 있다.

[0186] 고무 B 에 함유될 수 있는 공중합체 B 의 가교물 이외의 성분으로는, 후술하는 조성물 B 에 있어서의 수산제, 가교제 및 가교 보조제의 미반응 성분, 그리고, 다른 성분 등을 들 수 있다.

[0187] 〔물성〕

[0188] 이하에 나타내는 고무 B 의 물성에 대해, 전광선 투과율, 평행 광선 투과율, 헤이즈값 및 가교도의 정의, 그리고, 전광선 투과율, 평행 광선 투과율, 헤이즈값, 가교도, 경도, 인장 강도, 100 % 모듈러스 및 절단시 신장률의 측정 방법은, 제 1 실시형태에 있어서의 고무 A 의 물성의 항에서 설명한 정의 및 측정 방법과 동일하다.

[0189] 고무 B 의 전광선 투과율은, 70 ~ 100 % 이고, 고무 B 가 보다 부드러워지는 점에서, 73 % 이상이 바람직하고, 75 % 이상이 특히 바람직하며, 또, 고무 B 의 인장 강도가 보다 우수한 점에서, 99 % 이하가 바람직하고, 95 % 이하가 보다 바람직하고, 93 % 이하가 특히 바람직하다. 여기서, 전광선 투과율이 60 % 이상이면,

가교 고무의 부드러움이 우수한데, 고무 B 의 전광선 투과율은 70 % 이상이므로, 고무 B 의 부드러움은 보다 우수하다고 할 수 있다. 또한, 고무 B 의 전광선 투과율이 70 % 이상이면, 가교 고무의 부드러움이 보다 우수함과 함께, 투명성도 보다 우수하다.

[0190] 고무 B 의 평행 광선 투과율은, 20 ~ 100 % 가 바람직하고, 고무 B 가 보다 부드러워지는 점에서, 40 % 이상이 보다 바람직하고, 50 % 이상이 더욱 바람직하고, 55 % 이상이 특히 바람직하며, 고무 B 의 인장 강도가 보다 우수한 점에서, 99 % 이하가 보다 바람직하고, 95 % 이하가 더욱 바람직하고, 90 % 이하가 특히 바람직하다. 평행 광선 투과율이 20 % 이상이면, 고무 B 의 부드러움이 보다 우수함과 함께, 투명성도 보다 우수하다.

[0191] 고무 B 의 헤이즈값은, 0 ~ 75 % 가 바람직하고, 고무 B 가 보다 부드러워지는 점에서, 63 % 이하가 보다 바람직하고, 50 % 이하가 더욱 바람직하고, 30 % 이하가 특히 바람직하며, 또, 고무 B 의 인장 강도가 보다 우수한 점에서, 0.5 % 이상이 보다 바람직하고, 0.7 % 이상이 더욱 바람직하고, 1 % 이상이 특히 바람직하다. 헤이즈값이 75 % 이하이면, 고무 B 의 부드러움이 보다 우수함과 함께, 투명성도 보다 우수하다.

[0192] 고무 B 의 가교도는, 5 ~ 70 dNm 이 바람직하고, 10 ~ 60 dNm 이 더욱 바람직하고, 20 ~ 55 dNm 이 보다 바람직하고, 40 ~ 50 dNm 이 특히 바람직하다. 고무 B 의 가교도가 상기 범위이면, 고무 특성 및 부드러움을 높은 레벨로 양립시킬 수 있다.

[0193] 고무 B 의 경도 (Shore-A) 는, 40 ~ 70 이 바람직하고, 45 ~ 64 가 더욱 바람직하고, 50 ~ 60 이 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 시일재로서의 성능을 충분히 발휘한다. 상기 범위의 상한값 이하이면, 부드러움이 우수하다고 할 수 있다.

[0194] 고무 B 의 인장 강도는, 1 ~ 21 ㎫ 가 바람직하고, 5 ~ 15 ㎫ 가 특히 바람직하다. 고무 B 의 인장 강도가 상기 범위 내이면, 고무 A 의 고무 특성 및 부드러움이 보다 우수하다.

[0195] 고무 B 의 100 % 모듈러스는, 고무 특성이 우수한 점에서, 0.2 ~ 5.0 ㎫ 가 바람직하고, 0.5 ~ 2.0 ㎫ 가 특히 바람직하다.

[0196] 고무 B 의 절단시 신장률은, 고무 특성이 우수한 점에서, 100 ~ 300 % 가 바람직하고, 200 ~ 250 % 가 특히 바람직하다.

[0197] 〔고무 B 의 제조 방법〕

[0198] 고무 B 의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 전광선 투과율 70 ~ 100 % 의 가교 고무가 용이하게 얻어지는 점에서, 후술하는 조성물 B 중의 공중합체 B 를 가교시켜 얻어지는 것이 바람직하다. 조성물 B 중의 공중합체 B 의 가교 방법 및 가교 조건에 대해서는, 제 1 실시형태에 있어서의 조성물 A 중의 공중합체 A 의 가교 방법 및 가교 조건과 동일하다.

[0199] 〔조성물 B〕

[0200] 조성물 B 는, 공중합체 B 와, 가교제와, 가교 보조제를 함유하는 조성물로서, 상기 조성물 B 중, 상기 가교제의 함유량이 상기 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여 0.03 ~ 0.7 질량부이고, 상기 조성물 B 중, 상기 가교 보조제의 함유량이 상기 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여 0.1 ~ 2.5 질량부인 조성물이다.

[0201] 조성물 B 는, 공중합체 A 대신에 공중합체 B 를 사용하는 점, 및 수산제를 함유하는 것을 필수로 하고 있지 않은 점이, 적어도 제 1 실시형태에 있어서의 조성물 A 와 상이하다.

[0202] <공중합체 B>

[0203] 공중합체 B 는, TFE 단위와 PAVE 단위를 필수로 갖는 점이, 제 1 실시형태에 있어서의 공중합체 A 와는 상이하다. PAVE 단위의 구체예에 대해서는, 제 1 실시형태에 있어서의 공중합체 A 에서 설명한 바와 같다.

[0204] 공중합체 B 는, P 단위를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0205] 공중합체 B 는, TFE 및 PAVE 이외의 단량체에 기초한 단위를 갖고 있어도 되고, 상기 서술한 식 (A1) 단위, 상기 서술한 식 (A2) 단위가 바람직하다.

[0206] TFE 단위의 함유량의 하한값은, 공중합체 B 의 전체 단위에 대하여, 40 몰% 이상이 바람직하고, 50 몰% 이상이 보다 바람직하고, 60 몰% 이상이 특히 바람직하다.

[0207] TFE 단위의 함유량의 상한값은, 공중합체 B 의 전체 단위에 대하여, 90 몰% 이하가 바람직하고, 80 몰% 이하가 보다 바람직하고, 69 몰% 미만이 더욱 바람직하고, 68 몰% 이하가 특히 바람직하다.

[0208] PAVE 단위의 함유량은, 공중합체 B 의 전체 단위에 대하여, 10 ~ 60 몰% 가 바람직하고, 20 ~ 50 몰% 가 보다 바람직하고, 31 ~ 50 몰% 가 더욱 바람직하고, 32 ~ 50 몰% 가 특히 바람직하고, 32 ~ 40 몰% 가 가장 바람직하다.

[0209] 공중합체 B 가 식 (A1) 단위를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 B 의 전체 단위에 대하여, 0.03 ~ 0.5 몰% 가 바람직하고, 0.05 ~ 0.3 몰% 가 특히 바람직하다.

[0210] 공중합체 B 가 식 (A2) 단위를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 B 의 전체 단위에 대하여, 5 ~ 50 몰% 가 바람직하고, 10 ~ 30 몰% 가 특히 바람직하다.

[0211] TFE 단위의 함유량과 PAVE 단위의 함유량의 합계는, 공중합체 B 의 전체 단위에 대하여, 50 ~ 100 몰% 가 바람직하고, 80 ~ 100 몰% 가 더욱 바람직하다.

[0212] 공중합체 B 에 함유되는 각 단위의 바람직한 조합을 이하에 나타낸다.

[0213] 조합 6 : TFE 단위와 PAVE 단위 (바람직하게는 식 (A3) 단위, 특히 바람직하게는 PPVE 단위 또는 PMVE 단위) 의 조합

[0214] 조합 7 : TFE 단위와 PAVE 단위 (바람직하게는 식 (A3) 단위, 특히 바람직하게는 PPVE 단위 또는 PMVE 단위) 와 식 (A1) 단위의 조합

[0215] 조합 6 및 7 에 있어서의 공중합 조성은, 하기의 몰비인 것이 바람직하다. 하기의 몰비이면, 공중합체의 가교 반응성이 보다 더 우수하고, 또한 고무 B 의 기계 특성, 내열성, 내약품성, 내유성, 및 내후성이 우수하다.

[0216] 조합 6 : TFE 단위/PAVE 단위 = 40 ~ 90/10 ~ 60 (몰비)

[0217] 조합 7 : TFE 단위/PAVE 단위/식 (A1) 단위 = 40 ~ 90/10 ~ 60/0.03 ~ 0.5 (몰비)

[0218] 조합 6 및 7 에 있어서의 공중합 조성은, 하기의 몰비인 것이 보다 바람직하다.

[0219] 조합 6 : TFE 단위/PAVE 단위 = 69 ~ 90/10 ~ 31 (몰비)

[0220] 조합 7 : TFE 단위/PAVE 단위/식 (A1) 단위 = 40 ~ 89.5/10 ~ 59.5/0.03 ~ 0.5 (몰비)

[0221] 공중합체 B 는, 요오드 원자를 갖는 것이 바람직하고, 공중합체 B (고분자 사슬) 의 말단에 요오드 원자를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0222] 요오드 원자로는, 연쇄 이동제로서 기능하는 요오드 화합물에서 유래하는 요오드 원자, 요오드 원자를 갖는 단량체에 기초한 단위 중의 요오드 원자를 들 수 있고, 요오드 화합물에서 유래하는 요오드 원자인 것이 바람직하다. 또한, 요오드 화합물 및 요오드 원자를 갖는 단량체의 구체예는, 제 1 실시형태에서 설명한 바와 같다.

[0223] 공중합체 B 가 요오드 원자를 갖는 경우, 그 함유량은, 공중합체 B 의 전체 질량에 대하여, 0.01 ~ 5.0 질량% 가 바람직하고, 0.05 ~ 2.0 질량% 가 보다 바람직하고, 0.05 ~ 1.0 질량% 가 특히 바람직하다. 요오드 원자의 함유량이 상기 범위에 있으면, 공중합체 B 의 가교 반응성이 보다 우수하고, 고무 B 의 기계 특성이 보다 우수하다.

[0224] 공중합체 B 가 요오드 원자를 갖는 경우, 조성물 B 중에 있어서의 가교제 (후술) 의 함유량에 대한 요오드 원자의 함유량의 질량비 (요오드 원자의 함유량/가교제의 함유량) 는, 0.3 ~ 1.2 가 바람직하고, 0.3 ~ 1.0 이 보다 바람직하고, 0.35 ~ 0.70 이 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 가교 반응이 진행되기 쉽고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 인장 강도가 보다 우수하다.

[0225] 공중합체 B 가 요오드 원자를 갖는 경우, 조성물 B 중에 있어서의 가교 보조제 (후술) 의 함유량에 대한 요오드 원자의 함유량의 질량비 (요오드 원자의 함유량/가교 보조제의 함유량) 가, 0.3 ~ 1.2 가 바람직하고, 0.3 ~ 1.0 이 보다 바람직하고, 0.35 ~ 0.70 이 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 가교 반응이 진행되기 쉽고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 인장 강도가 보다 우수하다.

[0226] 공중합체 B 의 함유량은, 조성물 B 의 전체 질량에 대하여, 75 ~ 99 질량% 가 바람직하고, 85 ~ 99 질량% 가 더욱 바람직하고, 96 ~ 99 질량% 가 보다 바람직하고, 97 ~ 99 질량% 가 특히 바람직하다.

[0227] (공중합체 B 의 제조 방법)

[0228] 공중합체 B 의 제조 방법의 일례로는, 연쇄 이동제 및 라디칼 중합 개시제의 존재하, 상기 단량체를 공중합시키는 방법을 들 수 있다.

[0229] 공중합체 B 의 제조에 사용하는 연쇄 이동제 및 라디칼 중합 개시제의 구체예는, 제 1 실시형태에 있어서의 연쇄 이동제 및 라디칼 중합 개시제와 동일하다.

[0230] 공중합체 B 의 제조시에 사용하는 상기 이외의 성분, 제조 방법의 상세한 것에 대해서는, 국제공개 제 2010/082633호의 단락 0019 ~ 0034 에 기재된 방법을 참조할 수 있다.

[0231] <가교제>

[0232] 조성물 B 에 있어서의 가교제의 구체예에 대해서는, 제 1 실시형태에 있어서의 가교제와 동일하다.

[0233] 조성물 B 중, 가교제의 함유량은, 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여, 0.03 ~ 0.7 질량부이고, 0.1 ~ 0.6 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 0.5 질량부가 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 고무 B 의 인장 강도가 보다 우수하고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 고무 B 의 부드러움이 보다 우수하다.

[0234] <가교 보조제>

[0235] 조성물 B 에 있어서의 가교 보조제의 구체예에 대해서는, 제 1 실시형태에 있어서의 가교 보조제와 동일하다.

[0236] 조성물 B 중, 가교 보조제의 함유량은, 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 2.5 질량부이고, 0.1 ~ 2.0 질량부가 바람직하고, 0.1 ~ 1.0 질량부가 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 고무 B 의 인장 강도가 보다 우수하고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 고무의 부드러움이 보다 우수하다.

[0237] 조성물 B 중, 가교 보조제의 함유량에 대한 가교제의 함유량의 질량비 (가교제의 함유량/가교 보조제의 함유량) 는, 0.4 ~ 7 이 바람직하고, 0.4 ~ 7.0 이 보다 바람직하고, 0.4 ~ 5.0 이 보다 더 바람직하고, 0.5 ~ 2.0 이 특히 바람직하다. 상기 범위 내이면, 미반응의 가교 보조제가 잘 잔존하지 않고, 가교 반응이 양호하게 진행되기 때문에, 인장 강도 및 부드러움이 보다 우수하다.

[0238] 조성물 B 중, 가교제와 가교 보조제의 함유량의 합계가, 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여, 2.0 질량부 이하가 바람직하고, 1.8 질량부 이하가 보다 바람직하고, 1.5 질량부 이하가 특히 바람직하다. 상기 값 이하이면, 고무 B 의 부드러움이 보다 우수하다.

[0239] 조성물 B 중, 가교제와 가교 보조제의 함유량의 합계가, 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여, 0.10 질량부 이상이 바람직하고, 0.15 질량부 이상이 특히 바람직하다. 상기 값 이상이면, 고무 B 의 인장 강도가 보다 우수하다.

[0240] <다른 성분>

[0241] 조성물 B 는, 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위에서, 상기 서술한 수산제, 또는, 상기 서술한 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 다른 성분으로는, 조성물 A 에 함유하고 있어도 되는 성분과 동일하다.

[0242] 조성물 B 는 상기 서술한 수산제 및 다른 성분을 함유하고 있어도 되지만, 고무 B 의 부드러움이 보다 우수한 점에서, 조성물 B 는 다른 성분을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 여기서,「조성물 B 가 수산제 및 다른 성분을 실질적으로 함유하지 않는다」란, 조성물 B 중, 수산제 및 다른 성분의 함유량의 합계가, 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이하인 것을 의미하고, 0.01 질량부 이하인 것이 바람직하고, 0 질량부인 것이 특히 바람직하다. 조성물 B 가 수산제 및 다른 성분을 실질적으로 함유하지 않는 경우, 고무 B 의 전광선 투과율을 70 ~ 100 % 의 범위로 하는 것이 용이해진다.

[0243] 단, 상기 함불소 공중합체, 상기 가교제 및 상기 가교 보조제만으로 이루어지는 조성물 b 를 가교시켜 얻어지는 가교 고무 b 의 굴절률과, 수산제 및 다른 성분의 굴절률이 동등한 경우에는, 수산제 및 다른 성분의 함유량은 상기 범위 외여도 된다. 가교 고무 b 의 굴절률과 수산제 및 다른 성분의 굴절률이 동등한 경우, 고무 B 의 전광선 투과율이 잘 저하되지 않아, 고무 B 의 투명성 및 부드러움에 대한 영향이 적은 것으로 추측되기 때문이다.

[0244] 가교 고무 b 의 굴절률과 수산제 및 다른 성분의 굴절률이 동등한 경우, 조성물 B 에 있어서의 그 수산제 및 다른 성분의 함유량의 합계는, 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여, 20 질량부 이하인 것이 바람직하고, 15 질량

부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 질량부인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0245] 조성물 B 중, 공중합체 B 이외의 성분, 즉 가교제, 가교 보조제, 수산제 및 다른 성분의 함유량의 합계는, 공중합체 B 의 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 20 질량부가 바람직하고, 0.5 ~ 10 질량부가 보다 바람직하고, 0.5 ~ 1.8 질량부가 더욱 바람직하고, 0.5 ~ 1.2 질량부가 특히 바람직하다. 상기 범위의 하한값 이상이면, 고무 B 의 인장 강도가 보다 우수하고, 상기 범위의 상한값 이하이면, 고무 B 의 부드러움이 보다 우수하다.

[0246] 조성물 B 의 조제 방법으로는, 제 1 실시형태에 있어서의 조성물 A 의 조제 방법과 동일하다.

[0247] 또, 상기 각 성분을 혼합한 혼합물을 얻은 후, 혼합물을 성형해도 된다. 즉, 조성물 B 는 성형물이어도 된다. 성형 방법의 구체예는, 제 1 실시형태에서 설명한 바와 같다.

[0248] <용도>

[0249] 고무 B 의 용도는, 제 1 실시형태에 있어서의 고무 A 의 용도와 동일하다.

[0250] 실시예

[0251] 이하, 예를 들어 본 발명을 상세하게 설명한다. 예 1-1 ~ 1-14 및 예 2-1 ~ 2-3 은 실시예이고, 예 1-15 ~ 1-18 및 예 2-4 ~ 2-9 는 비교예이다. 단 본 발명은 이들 예에 한정되지 않는다. 또한, 후술하는 표 중에 있어서의 각 성분의 배합량은, 질량 기준을 나타낸다.

[0252] [공중합 조성의 측정]

[0253] 핵 자기 공명 (NMR) 분석에 의해, 공중합체 중의 각 단위의 함유량을 산출하였다.

[0254] 또, 자동 시료 연소 장치 이온 크로마토그래프용 전처리 장치 (미츠비시 케미컬 애널리테크사 제조, AQF-100 형) 와 이온 크로마토그래프를 조합한 장치에 의해, 공중합체 중의 요오드 원자의 함유량을 산출하였다.

[0255] [전광선 투과율, 평행 광선 투과율]

[0256] 전광선 투과율 및 평행 광선 투과율은, 가교 고무의 판상의 성형물 (두께 2 ㎜) 을 사용하여, JIS K7361-1 : 1997 에 준거하여, 헤이즈미터 (닛폰 전색사 제조, NDH5000) 를 사용해서 측정하였다.

[0257] [헤이즈값]

[0258] 헤이즈값은, 가교 고무의 판상의 성형물 (두께 2 ㎜) 을 사용하여, JIS K7136 : 2000 에 준거하여 측정하였다.

[0259] [가교도]

[0260] 후술하는 표에 나타내는 성분 및 배합량으로 조합하고, 2 본 롤에 의해, 실온하에서 10 분간 혼련하여, 혼합된 조성물을 얻었다.

[0261] 얻어진 조성물에 대해, 가교 특성 측정기 (알파 테크놀로지즈사 제조, 상품명「RPA2000」) 를 사용하여 160 ℃ 에서 12 분간, 진폭 3 도의 조건에서 가교 특성을 측정하였다.

[0262] 측정되는 M_H 는 토크의 최대값을 나타내고, M_L 은 토크의 최소값을 나타내고, $M_H - M_L$ (M_H 에서 M_L 을 뺀 값) 은 가교도 (단위 : dNm) 를 나타낸다.

[0263] [인장 강도, 100 % 모듈러스, 절단시 신장률, 경도]

[0264] 가교도의 측정과 동일하게 하여 얻어진 조성물을, 후술하는 표에 나타내는 가교 조건에서 열 프레스 (1 차 가교) 하여, 두께 2 ㎜ 의 가교 고무 시트를 얻었다. 얻어진 가교 고무 시트를 3 호 덤벨로 타발하여, 측정 시료를 제조하였다.

[0265] 얻어진 측정 시료를 사용하여, JIS K6251 : 2017 에 준거하는 방법으로, 인장 강도, 100 % 모듈러스 및 절단시 신장률을 측정하였다. 또, 얻어진 측정 시료를 사용하여, JIS K6253-3 : 2012 에 준거하여, 타입 A 듀로미터를 사용해서 경도 (Shore-A) 를 측정하였다.

[0266] 인장 강도, 100 % 모듈러스 및 절단시 신장률은 데이터 처리 부여 인장 시험기 (퀵 리더) TS-2530 (우에시마 제작소사 제조) 을 사용하고, 경도는 디지테스트 쇼어 A (H. 바레이스 시험기사 제조) 를 사용하여 측정을 실시하였다.

[0267] 인장 강도가 1 ㎫ 이상이면, 가교 고무의 인장 강도가 우수하다고 할 수 있다.

[0268] 인장 강도가 5 ㎫ 이상이면, 가교 고무의 인장 강도가 보다 우수하다고 할 수 있다.

[0269] 경도가 70 이하이면, 가교 고무의 부드러움이 우수하다고 할 수 있다.

[0270] 경도가 60 이하이면, 가교 고무의 부드러움이 보다 우수하다고 할 수 있다.

[0271] [공중합체 A1 의 제조]

[0272] 국제공개 제2017/057512호의 실시예 5 의 방법을 참고로 하여, 공중합체 A1 을 제조하였다.

[0273] 공중합체 A1 의 공중합 조성은, TFE 단위/P 단위/C3DVE 단위 = 56/43.8/0.2 (몰비) 였다. 공중합체 A1 중의 요오드 원자의 함유량은 0.37 질량% 였다.

[0274] [공중합체 A2 의 제조]

[0275] 국제공개 제2009/119202호의 실시예 1 의 방법을 참고로 하여, 공중합체 A2 를 제조하였다.

[0276] 공중합체 A2 의 공중합 조성은, TFE 단위/P 단위 = 56/44 (몰비) 였다. 공중합체 A2 중의 요오드 원자의 함유량은 0.26 질량% 였다.

[0277] [공중합체 B1 의 제조]

[0278] 국제공개 제2010/082633호의 비교예 1 의 방법을 참고로 하여, 공중합체 B1 을 제조하였다.

[0279] 공중합체 B1 의 공중합 조성은, TFE 단위/PMVE 단위 = 66/34 (몰비) 였다. 공중합체 B1 중의 요오드 원자의 함유량은 0.20 질량% 였다.

[0280] [공중합체 B2 의 제조]

[0281] PBDVE 를 C3DVE 로 변경한 것 이외에는, 국제공개 제2010/082633호의 실시예 1 의 방법을 참고로 하여, 공중합체 B2 를 제조하였다.

[0282] 공중합체 B2 의 공중합 조성은, TFE 단위/PMVE 단위/C3DVE 단위 = 65.9 : 34.0 : 0.1 (몰비) 이었다. 공중합체 B2 중의 요오드 원자의 함유량은 0.20 질량% 였다.

[0283] [예 1-1 ~ 예 1-18 및 예 2-1 ~ 예 2-9]

[0284] 표에 나타내는 성분 및 배합량으로 조합하고, 2 본 롤에 의해, 실온하에서 10 분간 혼련하여, 혼합된 조성물을 얻었다. 얻어진 조성물을, 후술하는 표에 나타내는 가교 조건에서 열 프레스 (1 차 가교) 하여, 시트상의 예 1-1 ~ 예 1-14 및 예 2-1 ~ 예 2-9 의 가교 고무 (가교 고무 시트) 를 얻었다. 예 1-15 ~ 예 1-18 의 조성물에 대해서는, 조성물이 가교되지 않아, 가교 고무가 얻어지지 않았다.

[0285] 얻어진 조성물 및 가교 고무를 사용하여, 상기 서술한 각종 물성을 측정하였다. 측정 결과를 표에 나타낸다.

[0286] 공중합체를 제외한 표에 기재된 각 성분의 개요를 이하에 나타낸다.

[0287] R8200 : 상품명「AEROSIL (등록 상표) R8200」, 닛폰 아에로질사 제조, 보강제

[0288] 퍼카독스 14 : 상품명, 카야쿠 아쿠조사 제조, α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시)-p-디이소프로필벤젠, 가교제 (유기 과산화물)

[0289] 퍼헥사 25B : 상품명, 니혼 유지사 제조, 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)헥산, 가교제 (유기 과산화물)

[0290] TAIC : 상품명, 미츠비시 케미컬사 제조, 트리알릴이소시아네이트, 가교 보조제

[0291] 스테아르산 Ca : 스테아르산칼슘, 수산제

표 1

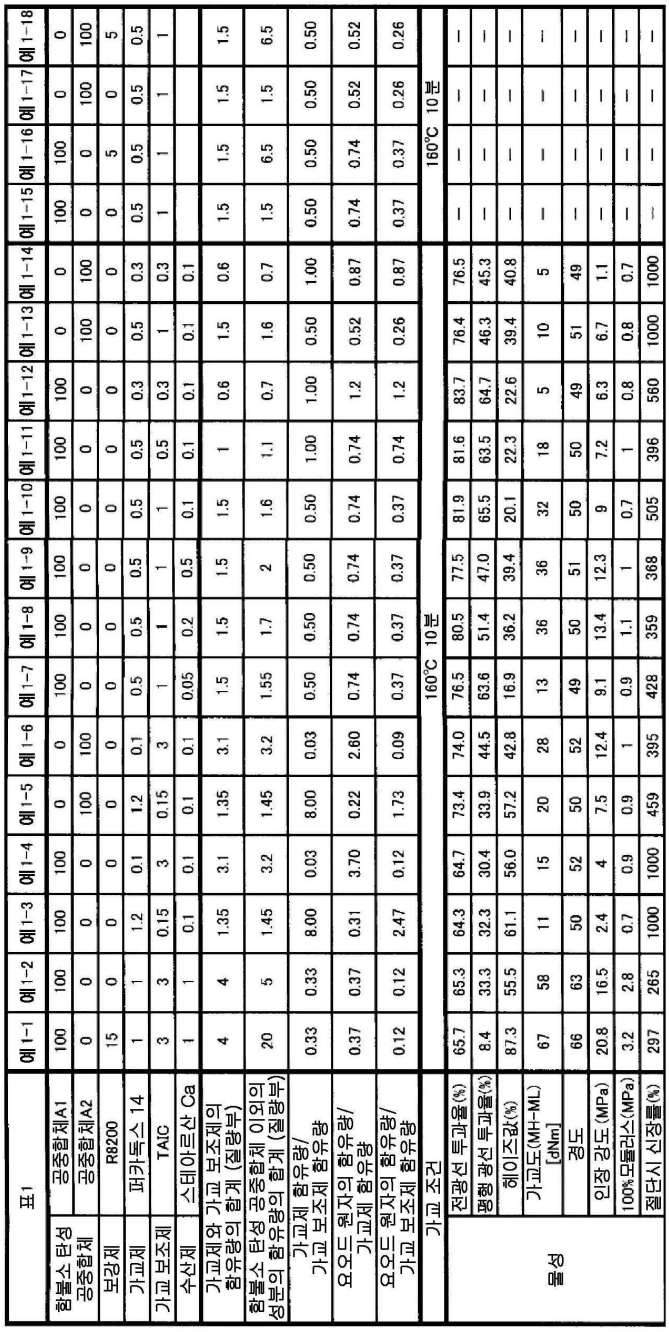


표1		예 1-1	예 1-2	예 1-3	예 1-4	예 1-5	예 1-6	예 1-7	예 1-8	예 1-9	예 1-10	예 1-11	예 1-12	예 1-13	예 1-14	예 1-15	예 1-16	예 1-17	예 1-18
함불소 탄성 공중합체	공중합체A1	100	100	100	100	0	0	100	100	100	100	100	100	0	0	100	100	0	0
	공중합체A2	0	0	0	0	100	100	0	0	0	0	0	0	100	100	0	0	100	100
보강제	R8200	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	5
가교제	퍼카독스 14	1	1	1.2	0.1	1.2	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
가교 보조제	TAIC	3	3	0.15	3	0.15	3	1	1	1	1	0.5	0.3	1	0.3	1	1	1	1
수산제	스테아르산 Ca	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.2	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1				
가교제와 가교 보조제의 함유량의 합계 (질량부)		4	4	1.35	3.1	1.35	3.1	1.5	1.5	1.5	1.5	1	0.6	1.5	0.6	1.5	1.5	1.5	1.5
함불소 탄성 공중합체 이외의 성분의 함유량의 합계 (질량부)		20	5	1.45	3.2	1.45	3.2	1.55	1.7	2	1.6	1.1	0.7	1.6	0.7	1.5	6.5	1.5	6.5
가교제 함유량/ 가교 보조제 함유량		0.33	0.33	8.00	0.03	8.00	0.03	0.50	0.50	0.50	0.50	1.00	1.00	0.50	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50
요오드 원자의 함유량/ 가교제 함유량		0.37	0.37	0.31	3.70	0.22	2.60	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	1.2	0.52	0.87	0.74	0.74	0.52	0.52
요오드 원자의 함유량/ 가교 보조제 함유량		0.12	0.12	2.47	0.12	1.73	0.09	0.37	0.37	0.37	0.37	0.74	1.2	0.26	0.87	0.37	0.37	0.26	0.26
가교 조건		160℃ 10분															160℃ 10분		
물성	전광선 투과율(%)	65.7	65.3	64.3	64.7	73.4	74.0	76.5	80.5	77.5	81.9	81.6	83.7	76.4	76.5	—	—	—	—
	평행 광선 투과율(%)	8.4	33.3	32.3	30.4	33.9	44.5	63.6	51.4	47.0	65.5	63.5	64.7	46.3	45.3	—	—	—	—
	헤이즈값(%)	87.3	55.5	61.1	56.0	57.2	42.8	16.9	36.2	39.4	20.1	22.3	22.6	39.4	40.8	—	—	—	—
	가교도(MH-ML) [dNm]	67	58	11	15	20	28	13	36	36	32	18	5	10	5	—	—	—	—
	경도	66	63	50	52	50	52	49	50	51	50	50	49	51	49	—	—	—	—
	인장 강도(MPa)	20.8	16.5	2.4	4	7.5	12.4	9.1	13.4	12.3	9	7.2	6.3	6.7	1.1	—	—	—	—
	100%모듈러스(MPa)	3.2	2.8	0.7	0.9	0.9	1	0.9	1.1	1	0.7	1	0.8	0.8	0.7	—	—	—	—
	절단시 신장률(%)	297	265	1000	1000	459	395	428	359	368	505	396	560	1000	1000	—	—	—	—

[0292]

표 2

표2		예2-1	예2-2	예2-3	예2-4	예2-5	예2-6	예2-7	예2-8	예2-9
함불소 탄성 공중합체	공중합체 B1	100	0	0	100	0	100	100	0	0
	공중합체 B2	0	100	100	0	100	0	0	100	100
보강제	R8200	0	0	0	15	15	0	0	0	0
가교제	퍼카독스 14	0	0	0	1	1	1.2	0.15	1.2	0.15
	퍼헥사 25B	0.3	0.5	0.3	0	0	0	0	0	0
가교 보조제	TAIC	0.3	0.5	0.3	3	3	0.15	3	0.15	3
수산제	스테아르산 Ca	0	0	0	1	1	0	0	0	0
가교제와 가교 보조제의 함유량의 합계 (질량부)		0.6	1	0.6	4	4	1.35	3.15	1.35	3.15
함불소 탄성 공중합체 이외의 성분의 함유량의 합계 (질량부)		0.6	1	0.6	20	20	1.35	3.15	1.35	3.15
가교제 함유량/ 가교 보조제 함유량		1.00	1.00	1.00	0.33	0.33	8.00	0.05	8.00	0.05
요오드 원자의 함유량/ 가교제 함유량		0.67	0.40	0.67	0.20	0.20	0.17	1.33	0.17	1.33
요오드 원자의 함유량/ 가교 보조제 함유량		0.67	0.40	0.67	0.07	0.07	1.33	0.07	1.33	0.07
가교 조건		150℃ 20분			150℃ 20분					
물성	전광선 투과율(%)	92.0	79.5	89.0	67.3	68.1	13.3	9.5	12.5	9.0
	평행 광선 투과율(%)	84.0	59.4	76.8	8.6	8.8	0.1	0.1	0.1	0
	헤이즈값(%)	8.6	25.4	13.7	87.2	88.0	99.4	99.5	99.4	99.5
	가교도(MH-ML) [dNm]	45	47	44	110	120	6	89	17	83
	경도	57	57	56	75	75	58	59	61	52
	인장 강도(MPa)	9.9	10.7	10.7	25.4	26.5	2.7	22.4	4.1	21.8
	100%모듈러스(MPa)	1.9	1.9	1.9	8.1	8.2	1.7	2.3	2.1	2.6
	절단시 신장률(%)	226	221	232	200	200	170	210	274	198

[0293]

[0294] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 함불소 공중합체인 공중합체 A (공중합체 A1 또는 공중합체 A2) 의 가교물로서, 전광선 투과율이 60 ~ 100 % 인 가교 고무는, 얻어지는 가교 고무의 부드러움이 우수하고 (경도가 70 이하), 또한 인장 강도도 우수한 (인장 강도가 1.0 ㎫ 이상) 것을 확인할 수 있었다 (예 1-1 ~ 예 1-14).

[0295] 또, 예 1-8 및 예 1-10 ~ 예 1-12 는, 예 1-7 과 비교하여 수산제의 양이 많고, 불균일 없이 가교 반응이 진행되며, 또한, 예 1-9 와 비교하여 수산제의 양이 적고, 미결정이 잘 생성되지 않았기 때문에, 부드러움이 예 1-7 및 1-9 와 비교하여 우수한 것으로 생각된다.

[0296] 이에 대하여, 표 1 에 나타내는 바와 같이, 예 1-15 ~ 예 1-18 에서는, 함불소 공중합체인 공중합체 A (공중합체 A1 또는 공중합체 A2) 의 가교물이 얻어지지 않아, 고무로서 사용할 수 없었기 때문에, 각종 물성의 측정이 불가능하였다.

[0297] 표 2 에 나타내는 바와 같이, 함불소 공중합체인 공중합체 B (공중합체 B1 또는 공중합체 B2) 의 가교물로서, 전광선 투과율이 70 ~ 100 % 인 가교 고무 (예 2-1 ~ 예 2-3) 는, 인장 강도가 보다 우수하고 (인장 강도가 5.0 ㎫ 이상), 전광선 투과율이 70 % 미만인 가교 고무 (예 2-4 ~ 예 2-9) 와 비교하여, 부드러움이 보다 우수한 (경도가 60 이하) 것을 확인할 수 있었다.

[0298] 또한, 2019년 03월 08일에 출원된 일본 특허출원 2019-042766호의 명세서, 특허 청구의 범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.