

200806732

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

765798

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96113646

※申請日期：96年04月18日

※IPC分類：

C08L 27/18
C08J 3/24

一、發明名稱：

(中) 含氟彈性體組成物及含氟橡膠成型品
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 旭硝子股份有限公司
(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED
代表人：(中) 1. 門松正宏
(英) 1. KADOMATSU, MASAHIRO
地 址：(中) 日本國東京都千代田區有樂町一丁目二番一號
(英) 12-1, Yurakucho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8405 Japan
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 舟木宙
(英) FUNAKI, HIROSHI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 本多誠
(英) HONDA, MAKOTO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 齊藤正幸
(英) SAITO, MASAYUKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 神谷浩樹
(英) KAMIYA, HIROKI
國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項:◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權:

【格式請依: 受理國家(地區); 申請日; 申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/04/19 ; 2006-115359 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可得耐熱性優異之含氟橡膠成型品，及含氟彈性體組成物。

【先前技術】

氟橡膠已知有二氟乙烯／六氟丙烯系共聚合物，及四氟乙烯／丙烯系共聚合物，四氟乙烯／全氟（烷基乙烯基醚）系共聚合物等。

四氟乙烯／全氟（烷基乙烯基醚）系共聚合物被稱為全氟彈性體，特別具有優異的耐藥品性及耐電漿性。

四氟乙烯／丙烯系共聚合物以及二氟乙烯／六氟丙烯系共聚合物具優異之耐藥品性。而四氟乙烯／丙烯系共聚合物則具優異之耐鹼性及耐胺性。

已明確得知這些含氟彈性體係藉由有機系過氧化物而使其進行熱交聯反應（例如參照專利文件 1 及專利文件 2）。

因而得知於使用有機系過氧化物之交聯反應，係藉由使用做為共交聯劑之三聚氰酸三烯、三丙烯異三聚氰酸、三甲代烯丙基異三聚氰酸等多官能性有機化合物，而提升橡膠物性。

然而於使用這些多官能性有機化合物之氟橡膠成型品，因該多官能性有機化合物為碳氫化合物，使氟橡膠成型品之耐熱性受到該多官能性有機化合物之耐熱溫度的影

響，而無法充分地提高（例如參照專利文件 3）。

已知具高耐熱性之氟橡膠成型品，係使含胺基單量體進行共聚合，使含氟共聚合物中之胺基進行反應，而使三氮六環生成之含氟共聚合物（例如參照專利文件 4）。

但該三氮六環之生成反應係反應速度慢，進行交聯反應會有耗費時間的問題。而揭示有不含三氮六環，且交聯反應速度快之交聯性含氟共聚合物，使用含氟二烯之方法（例如參照專利文件 3）。但該方法於聚合時須進行縝密地調整。

另外，已知使未實質地含有氫原子之含氟共聚合物，與含氫原子之單量體及不含氫原子之單量體進行聚合，之含氟共聚合物之組成物（例如參照專利文件 5）。

然而用於該含氟共聚合物組成物之含氟共聚合物具有熔點，即其為樹脂，玻璃轉移溫度為 15℃ 以下，但不具熔點，即使用含氟彈性體之含氟彈性體組成物仍屬未知。

專利文件 1：專利第 3508136 號公報

專利文件 2：專利第 2888972 號公報

專利文件 3：特開平 8-12726 號公報

專利文件 4：特開昭 49-61119 號公報

專利文件 5：特開 2002-114884 號公報

【發明內容】

本發明之目的係提供交聯性優異、成型性良好，且不易焦化之含氟彈性體組成物，及將該含氟彈性體組成物進

行交聯，可得耐熱性及壓縮永久變形特性優異，抗張強度、伸張率等基本物性優異之含氟橡膠成型品。

本發明係具有以下之構成。

〔1〕一種含氟彈性體組成物，其係含有（a）玻璃轉移溫度為 15°C 以下，且氫原子之含有量為 0.1 質量% 以下之全氟彈性體、（b）具有以含氫單量體為基本架構之重複單位之含氟共聚合物，玻璃轉移溫度為 15°C 以下，且氫原子之含有量為 0.3 質量% 以上之含氟彈性體，以及因應需要之（c）有機系過氧化物，相對於（a）成分對（b）成分之含有比例，以質量比為（a）成分／（b）成分 = 1／99～99／1。

〔2〕如〔1〕之含氟彈性體組成物，其中（a）成分係具有以四氟乙烯為基本架構之重複單位，與以 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ （式中 R^f 係可具醚性之氧原子之碳原子數為 1～20 之全氟烷基）為基本架構之重複單位之含氟共聚合物。

〔3〕如〔1〕或〔2〕項之含氟彈性體組成物，其中（b）成分係具有以四氟乙烯為基本架構之重複單位，與以丙烯為基本架構之重複單位之含氟共聚合物。

〔4〕如〔1〕～〔3〕項中任一項之含氟彈性體組成物，其中（a）成分係含有碘原子以及／或溴原子。

〔5〕如〔1〕～〔4〕項中任一項之含氟彈性體組成物，其中該（a）成分／（b）成分 = 95／5～5／95。

〔6〕如〔1〕～〔5〕項中任一項之含氟彈性體組成物，其中該（c）有機系過氧化物之含有量，係相對於

(a) 成分與 (b) 成分之合計量 100 質量份，為 0.05 ~ 10 質量份。

[7] 如 [1] ~ [6] 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中進而含有助交聯劑，且其含有量係相對於 (a) 成分與 (b) 成分之合計量 100 質量份，為 0.1 ~ 10 質量份。

[8] 如 [1] ~ [7] 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中該 (a) 成分係四氟乙烯 / 全氟 (甲基乙烯基醚) 共聚合物。

[9] 如 [1] ~ [8] 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中該 (b) 成分係四氟乙烯 / 丙烯共聚合物。

[10] 一種含氟橡膠成型品，其係藉由將如前述之含氟彈性體組成物進行交聯而得。

[11] 如 [10] 項之含氟橡膠成型品，其中依據 JIS K6251 所測定之抗張強度及伸率，於 250℃ 下 200 小時之耐熱試驗後抗張強度變化率之絕對值為 20% 以下，伸率變化率之絕對值為 10% 以下。

本發明之含氟彈性體組成物係交聯性優異、成型性良好，且不易焦化。藉由將該含氟彈性體組成物進行交聯所得之含氟橡膠成型品，耐熱性及壓縮永久變形特性優異，且抗張強度、伸張率等基本物性優異。

本發明之含氟彈性體組成物所使用之 (a) 成分，係玻璃轉移溫度為 15℃ 以下，且氫原子之含有量為 0.1 質量 % 以下之全氟彈性體。

(a) 成分之全氟彈性體，係可以四氟乙烯（以下記作 TFE）為基本架構之重複單位，與以 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}^f$ （式中 R^f 係可具醚性之氧原子之碳原子數為 1~20 之全氟烷基）為基本架構之重複單位之含氟共聚物。

可使用 1 種或 2 種以上之 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}^f$ 。以 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ 等為佳， $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_3$ 更佳。

R^f 之碳原子數以 1~20 之範圍為佳，1~8 之範圍更佳。

於該含氟共聚物之共聚合比例，係以 TFE 為基本架構之重複單位 / $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}^f$ 為基本架構之重複單位 = 30~80 / 70~20（莫耳比）為佳。落於該範圍時可得物性優異之橡膠。

全氟彈性體，以使用實質上未含氫原子者為佳，但亦可使用以於鏈轉移劑及共聚單體中含少量氫原子而得之全氟彈性體。含氫原子之鏈轉移劑可舉例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、環己烷等鏈狀或環狀之飽和碳氫化合物類、甲醇、乙醇、丙醇等醇類、叔十二碳硫醇、正十二碳硫醇、正十八碳硫醇等硫醇類等。可使用 1 種或 2 種以上之鏈轉移劑。

含氫原子之共聚單體可舉例如 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} -$

$\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{Br}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{Br}$ 等。可使用 1 種或 2 種以上之含氫原子共聚單體。但氫原子之含量愈多時，會減低耐熱性及耐藥品性等全氟橡膠之性能。

因此，本發明所使用之全氟彈性體中氫原子之含有量為 0.1 質量% 以下，0.07 質量% 以下為佳，0.05 質量% 以下更佳。

進而，本發明中所使用之全氟彈性體為含碘原子以及／或溴原子之全氟彈性體為佳，含碘原子之全氟彈性體更佳。例如可使用加入至少一種選自 TFE 與 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}^f$ 所成群之全氟單體，以含碘原子以及／或溴原子之單體進行聚合，於以 $\text{I} - \text{R}^{f2} - \text{I}$ （式中 R^{f2} 係可具醚性之氧原子之碳原子數為 1～8 之全氟亞烴基）表示之化合物存在下，使其與前述之單體進行聚合，而獲得之含碘原子以及／或溴原子之全氟彈性體。

前述之含碘原子以及／或溴原子之單體，可舉例為 $\text{CF}_2 = \text{CFBr}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{Br}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{Br}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3) - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{I}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3) - \text{O} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2 - \text{Br}$ 等。

前述之 $\text{I} - \text{R}^{f2} - \text{I}$ 具體之例可舉出二碘二氟甲烷、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、1,7—二碘全氟庚烷、1,8—二碘全氟辛烷等，其中以 1,4—二碘全氟丁烷、1,6—二碘全氟己烷為佳，1,4—二碘全氟丁烷特佳。

並未特別限制本發明所使用之全氟彈性體中碘原子以及／或溴原子之含有量，以 0.1～1.5 質量％為佳，0.1～1.0 質量％更佳，0.2～1.0 質量％特佳。於此範圍時，可得賦予交聯橡膠優異的橡膠物性與壓縮永久變形特性之組成物。

本發明所使用之全氟彈性體係依據 JIS K6300，於 100℃ 下之摩尼黏度以 1～100 為佳，5～90 更佳，5～80 最佳，5 以上未達 70 則特佳。摩尼黏度可顯示各種類的平均分子量，其值愈大顯示分子量愈大，其值愈小顯示分子量愈小。摩尼黏度高時會有使混合作業變為困難之傾向，但於前述之範圍時易於進行混合，進而於進行交聯後可得物性良好之橡膠。

本發明所使用之全氟彈性體其玻璃轉移溫度（以下稱為 T_g ）為 15℃ 以下，以 -50～10℃ 為佳，-50～0℃ 更佳，-50～-30℃ 最佳。

並未特別限制本發明所使用之（a）成分之製造方法，可使用乳化聚合，溶液聚合等，特別以乳化聚合為佳。於乳化聚合時乳化劑可使用周知之月桂硫酸鈉及十二苯磺酸鈉等碳氫化物系之乳化劑，以及全氟辛酸銨、全氟

己酸銨、 $C_2F_5-O-C_2F_4-O-CF_2-COONH_4$ 、 $C_3F_7-O-CF(CF_3)-CF_2-O-CF(CF_3)-COONH_4$ 等含氟乳化劑。特別自進行聚合時安定性而言以含氟乳化劑為佳。

(a) 成分之全氟彈性體，可以 1 種或組合 2 種以上而使用。

使用於本發明之全氟彈性體之 (b) 成分，係以含氫單量體為基本架構之重複單位之含氟共聚合物，玻璃轉移溫度為 $15^{\circ}C$ 以下，且氫原子之含有量為 0.3 質量% 以上之含氟彈性體。

該含氟彈性體，可舉出至少一種選自係 TFE 為基本架構之重複單位，與丙烯為基本架構之重複單位為必須成分之含氟共聚合物，以及氟化亞乙烯基為基本架構之重複單位，與六氟丙烯為基本架構之重複單位為必須成分之含氟共聚合物所成群之含氟彈性體。

(b) 成分中含氫單量體可舉出乙烯、丙烯、丁烯等烯類、丁二烯、己二烯等二烯類、氟乙烯、氟化亞乙烯、三氟化乙烯、五氟化丙烯等部份氟化烯類、氯乙烯、氯化亞乙烯等部份氯化烯類、醋酸乙烯、初油酸乙烯、辛酸乙烯、以一般式 $CR^1R^2=CR^3COOCH=CH_2$ (式中 R^1 及 R^2 係分別獨立之氫原子、碳原子數為 1~10 之烷基或含醚性氧原子之碳原子數為 1~10 之環氧烷基、 R^3 為氫原子、氟原子或甲基) 所示之乙烯酯等乙烯酯類、以 $CH_2=CH-O-R^4$ (式中 R^4 係碳原子數為 1~8 之烷基或環氧烷基) 所示之乙烯醚類、 $CF_2=CF-O-CH_2CF_3$ 、 $CF_2=CF-O-$

$\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$ 等部份氟化乙烯醚類等。其中，以烯類及部份氟化烯類為佳，乙烯、丙烯、氟化亞乙烯更佳。

含有以 TFE 為基本架構之重複單位，與以丙烯為基本架構為必須成分之含氟共聚合物中，可因應需要，而含有一種以上選自氟化亞乙烯、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ （式中 R^f 係可具醚性之氧原子之碳原子數為 1~20 之全氟烷基）、乙烯、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^4$ （式中 R^4 係碳原子數為 1~8 之烷基或環氧烷基）、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^f$ （式中 R^f 係可具醚性之氧原子之碳原子數為 1~20 之全氟烷基）、 $\text{CR}^1\text{R}^2=\text{CR}^3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ （式中 R^1 及 R^2 係分別獨立之氫原子、碳原子數為 1~10 之烷基或含醚性氧原子之碳原子數為 1~10 之環氧烷基、 R^3 為氫原子、氟原子或甲基）所成群之單體為基本架構之重複單位。

TFE／丙烯系共聚合物係可舉出例如 TFE／丙烯共聚合物、TFE／丙烯／氟化亞乙烯共聚合物、TFE／丙烯／ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ 共聚合物、TFE／丙烯／ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 共聚合物、TFE／丙烯／ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共聚合物、TFE／丙烯／ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共聚合物、TFE／丙烯／ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$ 共聚合物、TFE／丙烯／ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_3$ 共聚合物，特別以 TFE／丙烯共聚合物、TFE／丙烯／氟化亞乙烯共聚合物、TFE／丙烯／ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共聚合物為佳。

於前述之 TFE／丙烯系共聚合物，其共聚合組成如以

下之範圍時，可得交聯橡膠為交聯橡膠物性優異，且具有良好的耐熱性及耐藥品性、低溫特性及橡膠彈性。

於 TFE／丙烯系共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構之重複單位 = 40～60／60～40（莫耳比），

TFE／丙烯／氟化亞乙烯系共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構之重複單位／以氟化亞乙烯為基本架構之重複單位 = 40～60／60～40／1～10（莫耳比），

TFE／丙烯／ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ 共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構之重複單位／以 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_3$ 為基本架構之重複單位 = 30～70／70～30／1～30（莫耳比），

TFE／丙烯／ $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構之重複單位／以 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ 為基本架構之重複單位 = 30～70／70～30／1～30（莫耳比），

TFE／丙烯／ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構之重複單位／以 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 為基本架構之重複單位 = 40～60／60～40／0.1～10（莫耳比），

TFE／丙烯／ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構

之重複單位／以 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 為基本架構之重複單位 = $40 \sim 60 / 60 \sim 40 / 0.1 \sim 10$ (莫耳比) ,

TFE／丙烯／ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_3$ 共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構之重複單位／以 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - \text{CH}_3$ 為基本架構之重複單位 = $30 \sim 70 / 70 \sim 30 / 1 \sim 30$ (莫耳比) ,

TFE／丙烯／ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_3$ 共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構之重複單位／以 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_3$ 為基本架構之重複單位 = $30 \sim 70 / 70 \sim 30 / 0.01 \sim 10$ (莫耳比) ,

前述之氟化亞乙烯／六氟丙烯系共聚合物中，可舉出例如氟化亞乙烯／六氟丙烯共聚合物、TFE／氟化亞乙烯／六氟丙烯系共聚合物。

於前述之氟化亞乙烯／六氟丙烯系共聚合物，其共聚合組成如以下之範圍時，可得交聯橡膠為交聯橡膠物性優異，且具有良好的耐熱性及耐藥品性、低溫特性及橡膠彈性。

氟化亞乙烯／六氟丙烯系共聚合物中，以氟化亞乙烯為基本架構之重複單位／以六氟丙烯為基本架構之重複單位 = $20 / 80 \sim 95 / 5$ (莫耳比) ,

TFE／氟化亞乙烯／六氟丙烯系共聚合物中，以 TFE 為基本架構之重複單位／以氟化亞乙烯為基本架構之重複單位／以六氟丙烯為基本架構之重複單位 = $20 \sim 40 / 20 \sim$

40 / 20 ~ 40 (莫耳比) ,

(b) 成分之含氟彈性體依據 JIS K6300 所測定於 100℃ 下之摩尼黏度以 1 ~ 200 為佳 , 5 ~ 190 更佳 , 10 ~ 180 特佳。

(b) 成分之含氟彈性體 , T_g 為 15℃ 以下 , 以 - 30 ~ 10℃ 為佳 , - 30 ~ 5℃ 更佳 , - 30 ~ 0℃ 最佳。

並未特別限制 (b) 成分之製造方法 , 可使用乳化聚合 , 溶液聚合等 , 特別以乳化聚合為佳。於乳化聚合時乳化劑可使用周知之月桂硫酸鈉及十二苯磺酸鈉等碳氫化物系之乳化劑 , 以及全氟辛酸銨、全氟己酸銨、 $C_2F_5 - O - C_2F_4 - O - CF_2 - COONH_4$ 、 $C_3F_7 - O - CF(CF_3) - CF_2 - O - CF(CF_3) - COONH_4$ 等含氟乳化劑。

(b) 成分之含氟彈性體 , 可以 1 種或組合 2 種以上而使用。

相對於 (b) 成分 (a) 成分之比例 , 以質量比為 (a) 成分 / (b) 成分為 99 / 1 ~ 1 / 99 之範圍為佳 , (a) 成分 / (b) 成分 = 95 / 5 ~ 5 / 95 更佳 , (a) 成分 / (b) 成分 = 90 / 10 ~ 10 / 90 特佳。含有比例為該範圍時 , 可得耐熱性、抗張強度、伸張率等橡膠物性、壓縮永久變形特性優異之含氟橡膠成型品。

(a) 成分與 (b) 成分之混合方法並未特別加以限定 , 可舉出有聚合後經單離步驟後 , 將固體之 (a) 成分與 (b) 成分以固體狀態進行混合之方法 , 及將 (a) 成分與 1 種以上之水性分散液 , 及一種以上之 (b) 成分之水

性分散液進行混合，之後將（a）成分與（b）成分於混合狀態下，再將其進行凝集後再進行單離之方法。

並未特別限定經單離後之固體（a）成分與經單離後之固體（b）成分其混合方法，可依需求使用捏合機混合方法或混合機混合方法。

並未特別限定（a）成分之水性分散液與（b）成分之水性分散液之凝集方法，可使用使該水性分散液之 pH 改變之方法，使其機械性地凝集之方法，添加金屬鹽再使其進行鹽析之方法。

於本發明之含氟彈性體組成物中，可因應需要使其含有（c）成分之有機過氧化物，且以使其含有為佳。並未特限定（c）成分之有機過氧化物，但該有機過氧化物的一半量可於 1 分鐘內分解之溫度，亦即 1 分鐘半衰期溫度以 150～250℃ 之有機過氧化物為佳，150～200℃ 更佳。具體例為二叔丁基過氧化物、二叔丁基異丙基過氧化物、二異丙基過氧化物、 α, α -雙（叔丁基過氧化）-對-二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基過氧化）己烷、2,5-二甲基-2,5-二（叔丁基過氧化）己烷-3,1,3-雙-（叔丁基過氧化異丙基）苯等二烷基過氧化類、1,1-二（叔丁基過氧化）-3,3,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二羥基過氧化物、過氧苯醌、叔丁基過氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二（過氧苯基）己烷、叔丁基過氧化馬來酸、叔丁基過氧化異丙基碳酸鹽等。（c）成分之有機過氧化物，可以 1 種或組合 2 種以上而使用。

(c) 成分之有機過氧化物之含有量係本發明之含氟彈性體組成物中，相對於(a)成分與(b)成分之合計量100質量份，以0.05~10質量份為佳，0.3~5質量份更佳，0.5~3質量份最佳。於該範圍時，可得耐熱性、橡膠物性、壓縮永久變形特性優異之交聯橡膠之含氟橡膠成型品之組成物。

於本發明之含氟彈性體組成物中，可因應需要使其含有(d)成分之延遲焦化劑。該延遲焦化劑可舉出雙酚A、雙酚AF、酚、甲酚、對苯基酚、間苯基酚、鄰苯基酚、丙烯酸、對羥基安息香酸、對羥基安息香酸乙基等含酚性氫氧基化合物類、對苯二酚、對苯二酚單乙醚、對苯二酚單甲醚等苯酚類、2,4-二(3-異丙基酚基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(4-異丙基酚基)-4-甲基-1-戊烯、2-(3-異丙基酚基)-4-(4-異丙基酚基)-4-甲基-1-戊烯、2-(4-異丙基酚基)-4-(3-異丙基酚基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(3-異丙基酚基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(4-異丙基酚基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(3-異丙基酚基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-二(4-異丙基酚基)-4-甲基-1-戊烯等 α -甲基苯乙烯二聚物類等。

其中以含酚性氫氧基化合物類、 α -甲基苯乙烯二聚物類為佳，而以鄰苯基酚、2,4-二酚基-4-甲基-1-戊烯更佳，鄰苯基酚特佳。(d)成分之延遲焦化劑可使用1種或2種以上。

(d)成分之延遲焦化劑之含有量，係相對於含氟彈

性體組成物之 100 質量份，以 0.05～3 質量份為佳，0.05～1 質量份更佳。

本發明之含氟彈性體組成物進行交聯反應時，以含有助交聯劑為佳。含有助交聯劑時，交聯效率較高。助交聯劑之具體例可舉出三聚氰酸三烯、三丙烯異三聚氰酸、三甲基烯丙基異三聚氰酸、1,3,5-三丙醯基六羥基-1,3,5-三嗪、三丙烯三苯六甲酸酯、間苯二胺雙馬來醯亞胺、對醯醯二肟、p,p'-二苯甲醯醯二肟、二炔丙基對苯二甲酸酯、對苯二酸二烯丙酯、N，N'，N''，N'''-四烯丙基對苯二甲胺、聚甲基乙炔基矽氧烷、聚甲基苯基乙炔基矽氧烷等含乙炔基之矽氧烷寡聚體等。

其中以三聚氰酸三烯、三丙烯異三聚氰酸、三甲基烯丙基異三聚氰酸為佳，三丙烯異三聚氰酸更佳。助交聯劑之含量相對於（a）成分與（b）成分之合計量 100 質量份，以 0.1～10 質量份為佳，0.5～5 質量份更佳。於該範圍時，可得強度與伸展度獲得平衡之交聯物性。

使本發明之含氟彈性體組成物進行交聯時，可使其因應需要而含有金屬氧化物。特別係全氟彈性體為含溴原子之全氟彈性體時，藉由使其含有金屬氧化物，可使交聯反應迅速且確實地進行。金屬氧化物具體可舉出例如氧化鎂、氧化鈣、氧化錫、氧化鉛等二價金屬之氧化物為佳。金屬氧化物之含量相對於（a）成分與（b）成分之合計量 100 質量份，以 0.1～10 質量份為佳，0.5～5 質量份更佳。於該範圍時，可得橡膠物性與壓縮永久變形特性優異

之交聯物性。

亦可使本發明之含氟彈性體組成物含有使其著色之顏料、填充劑、補強劑、加硫促進劑等。一般常用之顏料、填充劑、補強劑可舉出例如碳黑、氧化鈦、二氧化矽、泥巴、滑石、聚 TFE、氟化亞乙烯、聚氟乙烯、聚氯三全氟乙烯、TFE／乙烯共聚合物、TFE／丙烯共聚合物、TFE／氟化亞乙烯共聚合物等。顏料之含量相對於（a）成分與（b）成分之合計量 100 質量份，以 0.1～50 質量份為佳。填充劑之含量相對於（a）成分與（b）成分之合計量 100 質量份，以 1～100 質量份為佳。補強劑之含量相對於（a）成分與（b）成分之合計量 100 質量份，以 1～100 質量份為佳。

加硫促進劑可舉出例如硬酯酸鈉、硬酯酸錫等。加硫促進劑之含量相對於（a）成分與（b）成分之合計量 100 質量份，以 0.01～10 質量份為佳，0.1～5 質量份更佳。

本發明之含氟彈性體組成物係藉由混合上述各成份而得。

混合方法可適用各種混合方法，可以捏合機及混合機、萬馬力機等進行捏合。捏合時劇烈產生熱能時，可以滾筒等捏合機進行冷卻。捏合溫度以 60℃ 以下為佳，50℃ 以下更佳。另外，並未特別限制捏合溫度之下限值，通常為 20℃ 以上。

本發明之含氟橡膠成型品係藉由使以全氟彈性體（a），及含氟彈性體（b）為必須成分，以及因應需要含

有有機系過氧化物（c）之含氟彈性體組成物進行交聯而得。

成型步驟可與交聯同時進行，亦可於進行交聯之前進行。並未特別限定成型之方法，例如可舉出加壓成型、壓縮成型、押出成型、射出成型等各種成型方法。

交聯反應以於 150～300℃ 下進行為佳。於該範圍進行交聯反應可得橡膠物性、壓縮永久變形特性優異之含氟橡膠製品。

交聯反應一般係以於較低溫下之一次交聯反應，與於較高溫下之二次交聯反應組成而進行。一次交聯反應之溫度一般為 150～200℃ 為佳。二次交聯反應之溫度以 200～300℃ 為佳，220～290℃ 更佳，230～280℃ 特佳。交聯時間可適宜地加以選擇。一次交聯反應與二次交聯反應組合之具體例可舉出例如以 150～200℃ 之熱押著機，實施 3～60 分鐘之一次交聯反應，再於 200～300℃ 之烘箱中，進行 1～24 小時之二次交聯反應為佳。

本發明之含氟橡膠製品根據 JIS K6301 所測定之壓縮永久變形係以未達 25 為佳，未達 23.5 更佳。

本發明之含氟橡膠製品根據 JIS K6251 所測定之抗張強度及伸率，於 250℃ 下 200 小時之耐熱試驗後抗張強度變化率之絕對值為 20% 以下，伸率變化率之絕對值為 10% 以下為佳。

【實施方式】

實施例

以下舉實施例具體說明本發明，但本發明並未被限定於此。

使用下述方法測定摩尼黏度及物性。

〔摩尼黏度〕根據 JIS K6300，使用直徑 38.1mm，厚度 5.54mm 之大轉子，以 100℃ 預熱 1 分鐘，設定轉子迴轉時間為 4 分鐘後顯示測定黏度。數值愈大，間接顯示其分子量愈高。

〔物性測定〕將厚度 2mm 之交聯含氟橡膠薄片，以 3 號啞鈴狀打製成試樣，根據 JIS K6251 測定其伸張強度及斷裂伸率。

〔壓縮永久變形（%）〕根據 JIS K6301 進行測定。

〔耐熱性〕將厚度 2mm 之交聯含氟橡膠薄片，以 3 號啞鈴狀打製成試樣，並靜置於設定為 250℃ 之烘箱內 200 小時，再根據 JIS K6251 測定該啞鈴狀試樣之伸張強度及斷裂伸率。其結果為於加熱處理前後變化率愈小者其耐熱性愈優異。

〔焦化性之評價〕使用 Alpha Technologies 公司製之 Rubber Process 試驗機 RPA2000，測定於 177℃ 下 12 分鐘，角度為 3° 進行交聯試驗時之 t_{90} （顯示交聯試驗中達到最大扭矩之 90% 所需時間），而評價其焦化性。以 t_{90} 未達 1 分鐘為發生焦化，1 分鐘以上為未發生焦化。 t_{90} 小表示橡膠組成物經壓延機之金具塑型後到開始進行交聯的時間很短，不利於加工時的操作。

〔實施例 1〕

於 1,4-二碘-全氟丁烷存在下，將 TFE 與全氟（甲基乙烯基醚）（以下稱做 PMVE）藉由乳化聚合而使其進行共聚合，得以 TFE 為基本架構之重複單位／以 PMVE 為基本架構之重複單位 = 65／35（莫耳比）之 50 質量份之全氟彈性體（摩尼黏度 59.3， $T_g = -5.0^\circ\text{C}$ ，碘含量 = 0.36 質量%，氫原子含有率 = 0.05 質量%以下），再將 TFE 與丙烯藉由乳化聚合而使其進行共聚合，得以 TFE 為基本架構之重複單位／以丙烯為基本架構之重複單位 = 55／45（莫耳比）之含氟共聚合物，進行熱處理而得 50 質量份之含氟彈性體（摩尼黏度 160， $T_g = -3.0^\circ\text{C}$ ，氫原子含有率 = 3.7 質量%以下），及 20 質量份之做為補強劑之碳黑，3 質量份之做為助交聯劑之三丙烯異三聚氰酸（以下稱做 TAIC），1 質量份之做為有機過氧化物之 1,3-雙-（叔丁基過氧化異丙基）苯（化藥 Akzo 公司製，商品名「帕卡多斯 14」），1 質量份之做為添加劑之硬酯酸鈉以捏合機進行捏合，得合計為 125 質量份之含氟彈性體組成物。將該含氟彈性體組成物，以 170°C 之熱押著機，進行 20 分鐘之一次交聯反應，再於 250°C 進行 4 小時之二次交聯反應，得厚度為 2mm 之交聯含氟橡膠薄片。測定該含氟橡膠薄片之常態物性及壓縮永久變形以及進行耐熱性試驗。結果示於表 1。

〔實施例 2〕

使用與實施例 1 相同之 20 質量份之含碘 TFE／PMVE 共聚合物之全氟彈性體，80 質量份之 TFE／丙烯共聚合物之含氟彈性體，及 25 質量份之碳黑，5 質量份之 TAIC，1 質量份之帕卡多斯 14，1 質量份之硬酯酸鈉以捏合機進行捏合，得合計為 132 質量份之含氟彈性體組成物。將該含氟彈性體組成物，以 170℃ 之熱押著機，進行 20 分鐘之一次交聯反應，再於 250℃ 進行 4 小時之二次交聯反應，得厚度為 2mm 之交聯含氟橡膠薄片。測定該含氟橡膠薄片之常態物性及壓縮永久變形以及進行耐熱性試驗。結果示於表 1。

〔實施例 3〕

使用與實施例 1 相同之 80 質量份之含碘 TFE／PMVE 共聚合物之全氟彈性體，20 質量份之 TFE／丙烯共聚合物之含氟彈性體，及 25 質量份之碳黑，5 質量份之 TAIC，1 質量份之帕卡多斯 14，1 質量份之硬酯酸鈉以捏合機進行捏合，得合計為 132 質量份之含氟彈性體組成物。將該含氟彈性體組成物，以 170℃ 之熱押著機，進行 20 分鐘之一次交聯反應，再於 250℃ 進行 4 小時之二次交聯反應，得厚度為 2mm 之交聯含氟橡膠薄片。測定該含氟橡膠薄片之常態物性及壓縮永久變形以及進行耐熱性試驗。結果示於表 1。

〔比較例 1〕

使用與實施例 1 相同之 100 質量份之含碘 TFE／PMVE 共聚合物之全氟彈性體，及 20 質量份之碳黑，3 質量份之 TAIC，1 質量份之做為有機過氧化物之 2,5-二甲基-2,5(叔丁基過氧化)己烷(日本油脂公司製，商品名「帕黑其薩 25B」)，0.2 質量份之做為加硫延遲劑之鄰苯基苯酚以捏合機進行捏合，得合計為 124.2 質量份之含氟彈性體組成物。將該含氟彈性體組成物，以 170℃ 之熱押著機，進行 20 分鐘之一次交聯反應，再於 250℃ 進行 4 小時之二次交聯反應，得厚度為 2mm 之交聯含氟橡膠薄片。測定該含氟橡膠薄片之常態物性及壓縮永久變形以及進行耐熱性試驗。結果示於表 1。

〔比較例 2〕

使用與實施例 1 相同之 100 質量份之含碘 TFE／丙烯共聚合物，及 25 質量份之碳黑，5 質量份之 TAIC，1 質量份之帕卡多斯 14，1 質量份之硬脂酸鈉以捏合機進行捏合，得合計為 132 質量份之含氟彈性體組成物。將該含氟彈性體組成物，以 170℃ 之熱押著機，進行 20 分鐘之一次交聯反應，再於 250℃ 進行 4 小時之二次交聯反應，得厚度為 2mm 之交聯含氟橡膠薄片。測定該含氟橡膠薄片之常態物性及壓縮永久變形以及進行耐熱性試驗。結果示於表 1。

表 1

	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2
TFE/PMVE 共聚合物之全氟彈性體	50	20	80	100	0
TFE/丙烯共聚合物之含氟彈性體	50	80	20	0	100
碳黑	20	25	25	20	25
TAIC	3	5	5	3	5
帕卡多斯 14	1	1	1	0	1
帕黑其薩 25B	0	0	0	1	0
硬酯酸鈉	1	1	1	0	1
鄰苯基苯酚	0	0	0	0.2	0
一次交聯條件	170°C×20 分鐘				
二次交聯條件	250°C×4 小時				
焦化之發生	無	無	無	無	無
抗張強度(MPa)	23.5	22.0	25.3	29.1	22.7
抗張伸率(%)	254	255	248	254	321
壓縮永久變形(%)	20.4	23.2	18.6	16.7	25
耐熱試驗後強度之變化率(%)	- 10	- 17	- 9	- 58	- 23
耐熱試驗後伸率之變化率(%)	- 2	+ 7	+ 1	+ 86	+ 13

本發明之含氟彈性體組成物以及含氟橡膠成型品係可用於 O 形環、薄片、墊圈、油封、膜片、V 形環等。尚適用於半導體裝置用密封材料、耐藥品性密封材料、塗料、電線被覆材料等用途。

此處引用 2006 年 4 月 19 日申請專利之日本專利申請 2006-115359 號之說明書，申請專利範圍以及摘要之全部內容，加入做為本發明說明書之揭示。

五、中文發明摘要

發明之名稱：含氟彈性體組成物及含氟橡膠成型品

本發明係提供耐熱性及壓縮永久變形特性優異，可得抗張強度、伸張率等基本物性優異之含氟橡膠成型品，及交聯性優異、成型性良好，且不易焦化之含氟彈性體組成物。

本發明之含氟彈性體組成物係含有（a）玻璃轉移溫度為 15℃ 以下，且氫原子之含有量為 0.1 質量 % 以下之全氟彈性體、（b）具有以含氫單量體為基本架構之重複單位之含氟共聚合物，其玻璃轉移溫度為 15℃ 以下，且氫原子之含有量為 0.3 質量 % 以上之含氟彈性體，以及因應需要之（c）有機系過氧化物，其比例以相對於（b）成分（a）成分之質量比（（a）成分／（b）成分）為 1／99～99／1 之範圍。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1.一種含氟彈性體組成物，其係含有（a）玻璃轉移溫度為 15℃ 以下，且氫原子之含有量為 0.1 質量％以下之全氟彈性體、（b）具有以含氫單量體為基本架構之重複單位之含氟共聚合物，玻璃轉移溫度為 15℃ 以下，且氫原子之含有量為 0.3 質量％以上之含氟彈性體，以及因應需要之（c）有機系過氧化物，相對於（a）成分對（b）成分之含有比例，以質量比為（a）成分／（b）成分 = 1／99～99／1。

2.如申請專利範圍第 1 項之含氟彈性體組成物，其中（a）成分係具有以四氟乙烯為基本架構之重複單位，與以 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}^f$ （式中 R^f 係可具醚性之氧原子之碳原子數為 1～20 之全氟烷基）為基本架構之重複單位之含氟共聚合物。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之含氟彈性體組成物，其中（b）成分係具有以四氟乙烯為基本架構之重複單位，與以丙烯為基本架構之重複單位之含氟共聚合物。

4.如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中（a）成分係含有碘原子以及／或溴原子。

5.如申請專利範圍第 1～4 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中該（a）成分／（b）成分 = 95／5～5／95。

6.如申請專利範圍第 1～5 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中該（c）有機系過氧化物之含有量，係相對於（a）成分與（b）成分之合計量 100 質量份，為 0.05～

10 質量份。

7.如申請專利範圍第 1～6 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中進而含有助交聯劑，且其含有量係相對於（a）成分與（b）成分之合計量 100 質量份，為 0.1～10 質量份。

8.如申請專利範圍第 1～7 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中該（a）成分係四氟乙烯／全氟（甲基乙烯基醚）共聚合物。

9.如申請專利範圍第 1～8 項中任一項之含氟彈性體組成物，其中該（b）成分係四氟乙烯／丙烯共聚合物。

10.一種含氟橡膠成型品，其係藉由將如申請專利範圍第 1～9 項中任一項之含氟彈性體組成物進行交聯而得。

11.如申請專利範圍第 10 項之含氟橡膠成型品，其中依據 JIS K6251 所測定之抗張強度及伸率，於 250℃ 下 200 小時之耐熱試驗後抗張強度變化率之絕對值為 20% 以下，伸率變化率之絕對值為 10% 以下。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無