



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201730248 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：105133012

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 13 日

(51) Int. Cl. : C08J3/24 (2006.01)

C08L15/02 (2006.01)

C08K5/098 (2006.01)

(30) 優先權：2015/10/19 日本

2015-205451

(71) 申請人：旭硝子股份有限公司 (日本) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (JP)

日本

(72) 發明人：山田武志 YAMADA, TAKESHI (JP)；射矢健 IRUYA, KEN (JP)；長井宏樹 NAGAI, HIROKI (JP)

(74) 代理人：憚軼群；劉法正

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 35 頁

(54) 名稱

交聯物之製造方法及氟彈性體組成物

(57) 摘要

本發明提供一種不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體交聯物之製造方法及可適用於前述製造方法之氟彈性體組成物，藉由前述製造方法可抑制白色異物產生。一種交聯物之製造方法，係使含有四氯乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物等氟彈性體及脂肪酸金屬鹽之氟彈性體組成物於較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高之交聯溫度下進行交聯，其中前述氟彈性體不具鍵結於碳原子之氫原子，且前述脂肪酸金屬鹽具有未達 200°C 之熔點；以及，一種氟彈性體組成物，其含有前述氟彈性體、及具有未達 200°C 之熔點的脂肪酸金屬鹽。



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

交聯物之製造方法及氟彈性體組成物

### 【中文】

本發明提供一種不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體交聯物之製造方法及可適用於前述製造方法之氟彈性體組成物，藉由前述製造方法可抑制白色異物產生。

一種交聯物之製造方法，係使含有四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物等氟彈性體及脂肪酸金屬鹽之氟彈性體組成物於較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高之交聯溫度下進行交聯，其中前述氟彈性體不具鍵結於碳原子之氫原子，且前述脂肪酸金屬鹽具有未達200°C之熔點；以及，一種氟彈性體組成物，其含有前述氟彈性體、及具有未達200°C之熔點的脂肪酸金屬鹽。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

交聯物之製造方法及氟彈性體組成物

### 【技術領域】

【0001】 本發明是關於交聯物之製造方法及氟彈性體組成物。

### 【先前技術】

#### 【0002】 背景技術

氟彈性體、尤其是全氟彈性體這類不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體，由於機械特性、耐化學性及耐熱性優異，故其交聯物之成形體可作為O型環、墊圈、密封零件、閥等材料來用於汽車、船舶、航空、一般機器、化學工廠、產業機器、機械人零件等中。

為了使交聯物之加工變得容易，以往使用了各種加工助劑。例如，於專利文獻1、專利文獻2、專利文獻3中記載有已知具有作為潤滑劑之功能之高級脂肪酸金屬鹽可使用於氟彈性體之成形加工或交聯橡膠之特性改善。

先行技術文獻

#### 【0003】 專利文獻

專利文獻1：日本特開第5527204號公報

專利文獻2：日本特開2015-67659號公報

專利文獻3：國際公開第2009/066553號

### 【發明內容】

#### 【0004】 發明概要

發明欲解決之課題

本發明人等發現：若將摻合有高級脂肪酸金屬鹽之氟彈性體組成物、尤其是包含不具鍵結於碳原子之氫原子之氟彈性體的組成物進行交聯，於交聯物容易析出白色異物。

本發明之課題即在於提供一種不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體交聯物之製造方法，其可有效地利用前述氟彈性體優異的機械特性、耐化學性及耐熱性等性質，且不易產生白色異物，本發明並提供適用於前述製造方法之氟彈性體組成物。

**【0005】** 用以解決課題之方法

本發明具有以下構成。

**【0006】** [1]一種交聯物之製造方法，其特徵在於：使含有氟彈性體及脂肪酸金屬鹽之氟彈性體組成物於較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高之交聯溫度下進行交聯，其中前述氟彈性體不具鍵結於碳原子之氫原子，且前述脂肪酸金屬鹽具有未達200℃之熔點。

[2]如[1]記載之交聯物之製造方法，其中前述交聯溫度為200℃以下。

[3]如[1]或[2]記載之交聯物之製造方法，其中前述交聯溫度為較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高1℃以上之溫度。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之交聯物之製造方法，其中前述脂肪酸金屬鹽為下式(3)所示化合物：



[式中，R為碳數10~30之有機基，n為2或3之整數，M

為鹼土金屬、Zn、Cd、Co、Sn、Cu、Pb、Ni或Al]。

[5]如[1]至[4]中任一項記載之交聯物之製造方法，其中前述氟彈性體組成物中，相對於100質量份之前述氟彈性體，前述脂肪酸金屬鹽之含量為0.1~10質量份。

[6]如[1]至[5]中任一項記載之交聯物之製造方法，其中前述氟彈性體組成物進而包含有機過氧化物，且相對於100質量份之前述氟彈性體，該有機過氧化物之含量為0.1~5質量份。

[7]如[1]至[6]中任一項記載之交聯物之製造方法，其中前述氟彈性體組成物進而包含交聯助劑，且相對於100質量份之前述氟彈性體，該交聯助劑之含量為0.1~15質量份。

[8]如[7]記載之交聯物之製造方法，其中前述交聯助劑為三聚異氰酸三烯丙酯。

[9]如[7]記載之交聯物之製造方法，其中前述交聯助劑為具有2個以上鍵結於芳香族環之乙烯基或烯丙基之含氟芳香族化合物。

[10]如[1]至[9]中任一項記載之交聯物之製造方法，其中前述氟彈性體為包含下述結構單元之共聚物：以四氟乙烯為主體之結構單元及以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之結構單元。

[11]一種氟彈性體組成物，其特徵在於：含有不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體、及具有未達200℃之熔點的脂肪酸金屬鹽。

**【0007】 發明效果**

根據本發明之交聯物之製造方法，在製造將氟彈性體組成物進行交聯而成之交聯物時，可抑制白色異物產生，其中前述氟彈性體組成物含有不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體。

本發明之氟彈性體組成物可適用於前述製造方法。

即，根據本發明，可獲得機械特性、耐化學性及耐熱性優異且白色異物之產生得到抑制的交聯物。

**【實施方式】****【0008】 用以實施發明之形態**

本發明之交聯物之製造方法，其特徵在於：使含有氟彈性體及脂肪酸金屬鹽之氟彈性體組成物於較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高之交聯溫度下進行交聯，其中前述氟彈性體不具鍵結於碳原子之氫原子，且前述脂肪酸金屬鹽具有未達200°C之熔點。本發明之交聯物之製造方法亦可將藉由上述交聯而獲得之交聯物進行加熱後再進行交聯。

於本說明書中，所謂氟彈性體是指包含以含氟原子單體為主體之結構單元的彈性共聚物。

**【0009】 [氟彈性體組成物]**

本發明中之氟彈性體組成物，含有不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體、及具有未達200°C之熔點的脂肪酸金屬鹽。又，本發明中之氟彈性體組成物可含有交聯劑、交聯助劑、其他添加劑等。

又，氟彈性體組成物可含有二種以上之氟彈性體，此

時，一部分之氟彈性體亦可為後述之具有鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體。氟彈性體組成物含有二種以上之氟彈性體時，於不特別說明時，所謂氟彈性體組成物中之氟彈性體指二種以上氟彈性體之混合物。

再者，以下亦將不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體稱為「PF彈性體」。

#### 【0010】（氟彈性體）

於本發明中，PF彈性體為不具鍵結於碳原子之氫原子之且具有鍵結於碳原子之氟原子的氟彈性體。即使有氫原子存在於聚合起始劑殘基或鏈轉移劑殘基等之末端基之情形、存在未鍵結於碳原子之氫原子之情形等，將此等情形含括在內來算，PF彈性體中之氫原子之含量仍為0.1質量%以下。

又，PF彈性體宜具有碘原子及溴原子之至少任一者。碘原子及溴原子皆作為交聯點而起作用。作為交聯點起作用之碘原子及溴原子，可存在於高分子鏈之末端部及非末端部中之任一者，較好是存在於高分子鏈之末端部。

再者，上述所謂高分子鏈之末端部是指存在於高分子鏈之末端，且來自單體之部分以外的部分(例如，來自聚合起始劑或鏈轉移劑之部分)。又，以下，亦將作為交聯點起作用之碘原子及溴原子稱為「碘原子等」。

【0011】 將作為交聯點起作用之碘原子等導入氟彈性體之方法，可列舉下述諸方法：於製造氟彈性體時使用具有碘原子等之鏈轉移劑進行導入之方法、使含碘原子

等之全氟單體共聚合而進行導入之方法。

於高分子鏈之末端部具有作為交聯點起作用之碘原子等的氟彈性體，宜藉由於具有碘原子等之鏈轉移劑存在下製造氟彈性體來製造。又，作為交聯點起作用之原子宜為碘原子。

【0012】 於本發明中，作為PF彈性體以後述之CF彈性體、CX彈性體及CG彈性體為佳，較佳為CF彈性體及CX彈性體，由交聯物之耐化學性及耐熱性優異來看，更佳為CF彈性體。

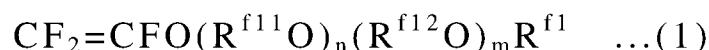
【0013】 <CF彈性體>

於本說明書中，所謂「CF彈性體」為除了末端部外，具有由碳原子、氟原子及氧原子構成之高分子鏈之氟彈性體。較佳為於高分子鏈之末端部具有鏈轉移劑殘基之氟彈性體，該鏈轉移劑殘基具有作為交聯點起作用之碘原子等。

CF彈性體為具有至少二種以全氟單體為主體之結構單元之共聚物。二種全氟單體中之一者為全氟烯烴，另一者為全氟(乙烯基醚)(以下亦稱為「PAVE」)。

【0014】 作為全氟烯烴，宜為四氟乙烯(TFE)及六氟丙烯(HFP)。

【0015】 作為PAVE，以下式(1)所示化合物(以下亦稱為「化合物(1)」)為佳。



[式中， $\text{R}^{\text{f11}}$ 為碳數2~6之直鏈狀或分枝狀全氟伸烷基， $\text{R}^{\text{f12}}$ 為碳數1~6之直鏈狀或分枝狀全氟伸烷基， $m$ 及 $n$ 分別

獨立為0~10之整數， $R^{f1}$ 為碳數1~6之直鏈狀或分枝狀全氟烷基。m及n皆為1以上時， $R^{f11}O$ 與 $R^{f12}O$ 皆可配置於 $CF_2=CFO$ 側，n個 $R^{f11}O$ 與m個 $R^{f12}O$ 之鏈結順序並不限定，可配置成嵌段、交替、無規任一狀態]。

【0016】 作為化合物(1)，宜為m=0、n=0或1之化合物。其具體例可列舉：全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、全氟(甲氧基乙基乙烯基醚)、全氟(乙氧基乙基乙烯基醚)、全氟(丙氧基丙基乙烯基醚)，較佳為全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)。

進而，作為化合物(1)，可舉如 $R^{f11}$ 為 $CF_2CF_2$ 、 $R^{f12}$ 為 $CF_2$ 、 $R^{f1}$ 為碳數1~4之直鏈狀或分枝狀全氟烷基、n為0~3、m為0~4、(n+m)為1~7之化合物(1)。具體例可列舉：  
 $CF_2=CFO-(CF_2CF_2O)-(CF_2O)_4-CF_3$ 、  
 $CF_2=CFO-(CF_2CF_2O)-(CF_2O)_2-CF_3$ 、  
 $CF_2=CFO-(CF_2CF_2O)_2-CF_2CF_3$ 、  
 $CF_2=CFO-(CF_2O)-CF_3$ 、 $CF_2=CFO-(CF_2O)_2-CF_3$ ，較佳為  
 $CF_2=CFO-(CF_2CF_2O)-(CF_2O)_4-CF_3$ 、  
 $CF_2=CFO-(CF_2CF_2O)-(CF_2O)_2-CF_3$ 、  
 $CF_2=CFO-(CF_2CF_2O)_2-CF_2CF_3$ 。

PAVE可使用一種，亦可使用二種以上。

【0017】 作為CF彈性體，可列舉：TFE/PAVE共聚物、HFP/PAVE共聚物、TFE/PAVE/HFP共聚物，較佳為TFE/PAVE共聚物。此等共聚物宜僅於其高分子鏈之末

端部具有碘原子等。CF彈性體之耐熱性優異。

【0018】 CF彈性體除了以全氟烯烴為主體之結構單元(以下亦稱爲「全氟烯烴單元」)及以PAVE為主體之結構單元(以下亦稱爲「PAVE單元」)外，亦可具有以其他全氟單體爲主體之結構單元。惟，作爲其他全氟單體，要剔除後述之單體CX及單體CG。以下，將其他全氟單體稱爲「單體CZ」。又，以下亦將以單體CZ爲主體之結構單元稱爲「單體CZ單元」。

【0019】 作爲「單體CZ」可舉如下式(2)之化合物(以下亦稱爲「化合物(2)」)。



[式中， $\text{R}^{\text{f}^2}$ 爲碳數1~25之直鏈狀或分枝狀全氟烷基， $\text{R}^{\text{f}^2}$ 可含有一個以上醚性氧原子]。

【0020】 化合物(2)之具體例，可列舉：  
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、  
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、  
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_6\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、  
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ ，較佳爲  
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、  
 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

【0021】 CF彈性體具有以化合物(2)爲主體之結構單元時，爲具有分枝結構之氟彈性體，每一分子之高分子鏈末端之平均數超過2。因此，作爲交聯點起作用之碘原子等之數量變多，與不具分枝之直鏈狀且高分子鏈之末端

基數為2的氟彈性體相比較，具有以化合物(2)為主體之結構單元的CF彈性體之交聯反應性較為優異。

【0022】 CF彈性體中，令全氟烯烴單元與PAVE單元合計為100時，PAVE單元之含量以莫耳比計宜為20~70，較佳為25~50，30~45尤佳。又，CF彈性體具有單體CZ單元之情形下，令構成CF彈性體之總構成單元合計為100時，單體CZ單元之含量以莫耳比計宜為0.01~5，較佳為0.01~3，0.05~1尤佳。

【0023】 CF彈性體中碘原子等之合計含量，以CF彈性體每1g之莫耳量計，宜為0.1~30 $\mu\text{mol/g}$ ，較佳為0.2~20 $\mu\text{mol/g}$ 。包含CF彈性體中碘原子等之合計含量於此範圍內之CF彈性體的氟彈性體組成物，交聯反應性優異。

【0024】 就可控制交聯反應點之數量、容易展現橡膠特性之方面而言，CF彈性體以僅於高分子鏈之末端部具有碘原子之TFE/PAVE共聚物及TFE/PAVE/單體CZ共聚物尤佳。

#### 【0025】 <CX彈性體>

於本說明書中，所謂「CX彈性體」是至少包含全氟烯烴單元與以全氟單體(以下亦稱為「單體CX」)為主體之結構單元的氟彈性體，上述單體CX包含PAVE單元與碘原子等。CX彈性體亦可進而包含前述單體CZ單元。

再者，以下亦將以單體CX為主體之結構單元稱為「單體CX單元」。

【0026】 單體CX之具體例可列舉 $CF_2=CFBr$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2I$ ，較佳為 $CF_2=CFBr$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2I$ ，更佳為 $CF_2=CFOCF_2CF_2I$ 。

【0027】 CX彈性體因為具有單體CX單元，故為於高分子鏈之非末端部具有作為交聯點起作用之碘原子等的氟彈性體。

【0028】 令CX彈性體中之全氟烯烴單元與PAVE單元合計為100時之PAVE單元含量、及CX彈性體具有單體CZ單元時之單體CZ單元含量，係與在CF彈性體中之含量相同。

【0029】 又，將CX彈性體中之總構成單元合計設為100時，CX彈性體中之單體CX單元含量以莫耳比計宜為0.01~5、較佳為0.01~3、尤佳為0.05~1。

【0030】 <CG彈性體>

於本說明書中，所謂「CG彈性體」是至少包含全氟烯烴單元、PAVE單元及以全氟單體(以下亦稱為「單體CG」)為主體之結構單元的氟彈性體，上述單體CG具有選自於由硝基、胺基羰基、羧基及酯基所構成群組中之一個或以上之基。CG彈性體亦可進而包含前述單體CZ單元或單體CX單元。

再者，以下亦將以單體CG為主體之結構單元稱為「單體CG單元」。

【0031】 單體CG之具體例可列舉： $CF_2=CFG$ 、

$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{G}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_n\text{G}$ 、

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{G}$ 。再者，上式中， $\text{G}$ 為硝基、胺基羰基、羧基或酯基， $n$ 為1~10之整數。所謂酯基為以 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^{\text{G}}$ 表示之基， $\text{R}^{\text{G}}$ 為碳數1~10之直鏈狀或分枝狀全氟烷基。作為單體 $\text{CG}$ 以 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_5\text{CN}$ 、全氟(8-氟基-5-甲基-3,6-二噁-1-辛烯)為佳。

**【0032】** 令 $\text{CG}$ 彈性體中之全氟烯烴單元與 $\text{PAVE}$ 單元合計為100時之 $\text{PAVE}$ 單元含量、 $\text{CG}$ 彈性體具有單體 $\text{CZ}$ 單元時之單體 $\text{CZ}$ 單元含量、以及 $\text{CG}$ 彈性體具有前述單體 $\text{CX}$ 單元時之單體 $\text{CX}$ 單元含量，係與在 $\text{CF}$ 彈性體及 $\text{CX}$ 彈性體中之含量相同。

**【0033】** 又，將 $\text{CG}$ 彈性體中之總構成單元合計設為100時， $\text{CG}$ 彈性體中之單體 $\text{CG}$ 單元含量以莫耳比計宜為0.01~5、較佳為0.01~3、尤佳為0.05~1。

**【0034】** <具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體>

在無損本發明效果之範圍內，本發明之氟彈性體亦可包含具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體(以下亦稱為「 $\text{CH}$ 彈性體」)。為了使所得交聯物之機械特性、耐化學性及耐熱性進一步提升，於本發明之氟彈性體中，相對於100質量份之 $\text{PF}$ 彈性體， $\text{CH}$ 彈性體之含量宜為50質量份以下，較佳為30質量份以下，尤以不含 $\text{CH}$ 彈性體為佳。另外， $\text{CH}$ 彈性體中之氫原子之含量超過0.1質量%。

**【0035】** <氟彈性體之特性>

氟彈性體之慕尼黏度宜為50~250，且50~200較佳，

50~150尤佳。慕尼黏度為分子量之標準，慕尼黏度越大、即分子量越高，則交聯物之物性越良好，但有流動性變低、加工性不良之傾向。另一方面，慕尼黏度越小、即分子量越低，雖然流動性變高、加工性良好，但有交聯物之物性變不良之傾向。若氟彈性體之慕尼黏度在上述範圍，則加工性優異，且交聯物之橡膠特性優異。

**【0036】** 慕尼黏度是根據 JIS K6300 使用直徑 38.1mm、厚度 5.54mm 之大轉子，並於 100°C 下設定預熱時間為 1 分鐘、轉子旋轉時間為 4 分鐘來進行測定。

**【0037】** 亦可使用貯藏彈性模數作為分子量之標準。氟彈性體之貯藏彈性模數較佳為 50~700kPa，更佳為 300~650kPa，400~600kPa 尤佳。貯藏彈性模數越大、即分子量越高，則交聯物之物性越良好，但有流動性變低、加工性不良之傾向。另一方面，貯藏彈性模數越小、即分子量越低，雖然流動性變高、加工性為良好，但有交聯物之物性變不良之傾向。若氟彈性體之貯藏彈性模數在上述範圍，則加工性優異，且交聯物之橡膠特性優異。

**【0038】** 貯藏彈性模數係藉由動態黏彈性測定裝置 (Alpha Technologies 公司製 RPA2000)，按照 ASTM D5289 及 ASTM D6204，以溫度 100°C、振幅 0.5 度、振動數 50 次/分進行測定。

**【0039】** (脂肪酸金屬鹽)

本發明中之氟彈性體組成物，含有脂肪酸金屬鹽作為展現成為潤滑劑之功能的加工助劑。由適合本發明之交聯

物之製造方法而言，前述脂肪酸金屬鹽之熔點宜未達200°C，且以未達170°C為佳，未達150°C更佳。

【0040】 作為脂肪酸金屬鹽，宜為下式(3)之化合物(以下亦稱為「化合物(3)」)：



[式中，R為碳數10~30之有機基、n為2或3之整數、M為鹼土金屬、Zn、Cd、Co、Sn、Cu、Pb、Ni或Al]。

【0041】 作為R，以碳數10~25之有機基為佳，碳數10~20之有機基較佳，碳數11~17之有機基尤佳。

有機基可為飽和、不飽和任一者，亦可具有取代基。作為有機基，以脂肪族烴基為佳，直鏈脂肪族烴基更佳，飽和之直鏈脂肪族烴基尤佳。

化合物(3)中之金屬之相對陰離子，可列舉：硬脂酸、月桂酸、蓖麻酸、棕櫚酸、肉豆蔻酸之羧酸酯陰離子，較佳為硬脂酸、月桂酸、蓖麻酸之羧酸酯陰離子，更佳為硬脂酸之羧酸酯陰離子。

【0042】 作為M，以鹼土金屬、Zn、Pb、Al為佳，Zn、Ca、Ba較佳，Zn、Ca更佳。

【0043】 化合物(3)可列舉：硬脂酸鈣(147~149°C)、硬脂酸鋅(140°C)、硬脂酸鎂(140°C)、硬脂酸鎘(134°C)、硬脂酸鈷(75°C)、硬脂酸鉛(110°C)、硬脂酸銅(115°C)、硬脂酸鎳(85°C)、月桂酸鋅(110-120°C)、蓖麻酸鋇(117-123°C)、蓖麻酸鋅(94-102°C)；其中以硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、硬脂酸鎂、硬脂酸鎘、硬脂酸鈷、硬脂

酸鉛、硬脂酸銅、硬脂酸鎳為佳，較佳為硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、硬脂酸鎂，更佳為硬脂酸鈣、硬脂酸鋅，尤以硬脂酸鈣為佳。再者，接續上述化合物名稱之括號內表示該化合物之熔點。

**【0044】** 化合物(3)是一般以高級脂肪酸之金屬鹽而為人所知之化合物，可為動物性脂肪酸等來自天然之成分，亦可為人工合成成分。又，亦可為二種以上碳數之脂肪酸之混合物。

**【0045】** 氟彈性體組成物中之化合物(3)含量宜相對於100質量份之氟彈性體為0.1~10質量份，且0.2~5質量份較佳，0.2~3質量份更佳0.3~2質量份尤佳。

於前述含量以下時有成形加工性劣化之情形，於前述含量以上時則有所得交聯橡膠構件之耐熱性降低之情形。只要在前述含量之範圍內，則成形加工性優異，並可於使氟彈性體組成物交聯時抑制交聯物產生白色異物。

**【0046】** (交聯劑)

本發明中之氟彈性體組成物宜進一步含有交聯劑。交聯劑可採用周知者。

於氟彈性體具有硝基時，宜以有機錫化合物作為交聯劑。於氟彈性體具有碘原子等時，則宜為有機過氧化物。有機過氧化物會提高交聯點之反應確率並有助於提升交聯物之機械特性、耐化學性及耐熱性，故本發明之氟彈性體組成物宜含有有機過氧化物作為交聯劑。

**【0047】** 有機過氧化物只要為藉由加熱便容易產

生自由基者即可。作為有機過氧化物，宜為一分鐘半衰期溫度(半衰期為一分鐘之溫度)為80~220℃者，較佳為過氧化二碳酸二異丙酯、1,1-雙(過氧化第三己基)-3,5,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氫過氧化物、過氧化二-第三丁酯、過氧化第三丁基異丙苯酯、過氧化二異丙苯酯、 $\alpha,\alpha'$ -雙(過氧化第三丁基)-對二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-雙(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-雙(過氧化第三丁基)-3-己炔、過氧化二苯甲醯、過氧化苯甲酸第三丁酯、2,5-二甲基-2,5-雙(過氧化苯甲醯)己烷、過氧化順丁烯二酸第三丁酯、過氧化異丙基單碳酸第三己酯，更佳為過氧化二碳酸二異丙酯、2,5-二甲基-2,5-雙(過氧化第三丁基)己烷、過氧化苯甲酸第三丁酯。

作為交聯劑之有機過氧化物可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

**【0048】** 氟彈性體組成物中之有機過氧化物含量宜相對於100質量份之氟彈性體為0.1~5質量份，且0.2~4質量份較佳，0.5~3質量份尤佳。

前述含量若於上述範圍之下限值以上，氟彈性體組成物之交聯反應性優異，前述含量若於上述範圍之上限值以下，有機過氧化物之交聯效率優異，可抑制分解物之生成量。

**【0049】** (交聯助劑)

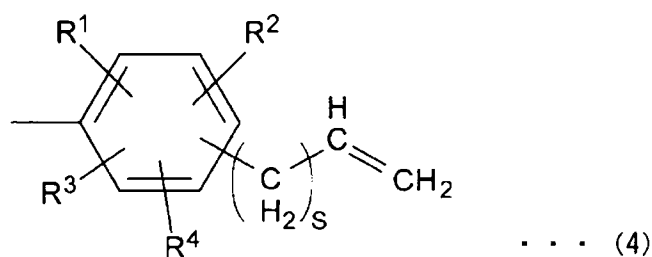
本發明之氟彈性體組成物宜進一步含有交聯助劑。

交聯助劑可列舉：三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三

烯丙酯、三丙烯醯甲縮醛、偏苯三甲酸三烯丙酯、聚對苯二甲酸聯炔丙酯、苯二酸二烯丙酯、對苯二甲醯胺四烯丙酯、磷酸三烯丙酯、三甲代烯丙基三聚異氰酸酯、1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三吡、間苯二胺雙馬來亞醯胺、對苯醯二脞、p,p'-二苯甲醯苯醯二脞、具有二個以上鍵結於含乙烯基之矽氧烷低聚物(聚甲基乙烯基矽氧烷、聚甲基苯基乙烯基矽氧烷等)芳香族環之乙烯基或烯丙基的含氟芳香族化合物等。

上述交聯助劑之含氟芳香族化合物可列舉：具有二個以上下式(4)所示基之化合物、即有二個以上下式(4)所示基鍵結於含氟芳香族環之化合物等。

【0050】 [化1]



[式中，s為0或1， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 分別獨立為氫原子或氟原子]。

【0051】 前述含氟芳香族化合物中之含氟芳香族環，可列舉於苯環、含苯環之縮合環(萘環、蔥環、菲環、芘環等)、聯苯等連結環等的芳香族環上鍵結有氟原子、含氟基等之基。又，每一分子之乙烯基及烯丙基之數量合計宜為2~4。

**【0052】** 作為交聯助劑，以三聚異氰酸三烯丙酯、前述含氟芳香族化合物為佳。其中，由耐熱性優異來看，以含氟芳香族化合物作為交聯助劑尤為理想。

交聯助劑可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

**【0053】** 氟彈性體組成物中之交聯助劑含量宜相對於100質量份之氟彈性體為0.1~15質量份，且0.1~12質量份較佳，0.1~10質量份尤佳。

前述含量若於上述範圍內，氟彈性體組成物之交聯反應性優異，且所得交聯物之耐化學性、耐熱性及以壓縮永久應變為代表之橡膠物性優異。

**【0054】** (其他添加劑)

本發明中之氟彈性體組成物亦可含有上述以外之添加劑。

其他添加劑可列舉：酸接受劑、焦化延遲劑、顏料、填充劑、補強材及脂肪酸金屬鹽以外之加工助劑等。

**【0055】** 酸接受劑可列舉二價金屬之氧化物或氫氧化物、水滑石。具體而言，可列舉：氧化鎂、氧化鈣、氧化鋅、氧化鉛、氧化銅、氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鈣、水滑石。酸接受劑可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

氟彈性體組成物中之酸接受劑含量宜相對於100質量份之氟彈性體為0.1~20質量份，且0.2~10質量份較佳，0.5~5質量份尤佳。

**【0056】** 焦化延遲劑可列舉：雙酚A、雙酚AF、苯

酚、對羥基苯甲酸乙酯等含酚性羥基之化合物類；氫醌、氫醌單甲醚等醌類；2,4-雙(3-異丙基苯基)-4-甲基-1-戊烯、2-(3-異丙基苯基)-4-(4-異丙基苯基)-4-甲基-1-戊烯、2,4-雙(4-甲基苯基)-4-甲基-1-戊烯等 $\alpha$ -甲基苯乙烯二聚物類。

氟彈性體組成物中之焦化延遲劑含量宜相對於100質量份之氟彈性體為0.1~5質量份，且0.1~3質量份較佳，0.1~2質量份尤佳。

**【0057】** 顏料、填充劑、補強材則可列舉：碳黑、氧化鈦、二氧化矽、粘土、滑石、聚四氟乙烯、聚氟化亞乙烯、聚氟化乙炔、聚三氟氯乙烯、TFE/乙炔共聚物、TFE/丙烯共聚物、TFE/氟化亞乙炔共聚物。

氟彈性體組成物中之其他添加劑含量宜相對於100質量份之氟彈性體為0.1~100質量份，且0.5~50質量份較佳，0.5~30質量份尤佳。

**【0058】** 脂肪酸金屬鹽以外之加工助劑可列舉：聚乙烯蠟等合成蠟、甘油油酸酯等脂肪酸酯。

**【0059】** [氟彈性體組成物之製造方法]

本發明中之氟彈性體組成物可藉由於氟彈性體摻合由具有未達200℃之熔點之脂肪酸金屬鹽構成的必須成分來製造。視需要，亦可摻合選自交聯劑、交聯助劑、其他添加劑等之一種以上任意成分。

**【0060】** (氟彈性體之製造方法)

本發明中之氟彈性體可藉由利用一般方法將所期望之

單體混合物進行自由基聚合來製造。

自由基聚合法可列舉乳化聚合法、溶液聚合法、懸濁聚合法、塊狀聚合法等周知之聚合法。尤以使用水溶性自由基聚合起始劑之乳化聚合法為佳。乳化聚合適於製造高分子量之氟彈性體。

乳化聚合係於自由基聚合起始劑、水性介質、乳化劑、視需要添加之鏈轉移劑存在下，將單體混合物聚合，製造氟彈性體。

聚合溫度宜為 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，且 $10\sim 90^{\circ}\text{C}$ 較佳。聚合時間宜為 $6\sim 24$ 小時，且 $6\sim 12$ 小時較佳。聚合壓力宜為 $0.1\sim 20\text{MPa}$ 且 $0.3\sim 10\text{MPa}$ 較佳。若於此範圍，單體轉化率較佳，聚合物產率亦較高，且生產率優異。

**【0061】** 自由基聚合起始劑可舉如用於製造全氟彈性體之周知之自由基聚合起始劑。自由基聚合起始劑根據聚合方法適當選擇即可。乳化聚合法等於水性介質中進行聚合之情形，係以水溶性自由基聚合起始劑為佳。若為溶液聚合，則以有機過氧化物起始劑或偶氮系起始劑為佳。

水溶性自由基聚合起始劑可列舉：過硫酸銨等過硫酸鹽、過氧化氫、二琥珀酸過氧化物、偶氮二異丁基脒二鹽酸鹽等之有機系起始劑。又，亦可使用由過硫酸類或過氧化氫與亞硫酸氫鈉、硫代硫酸鈉等還原劑之組合構成的氧化還原系起始劑，或於該氧化還原系起始劑進而共存有少量鐵、亞鐵鹽、硫酸銀等之無機系起始劑。

自由基聚合起始劑可於聚合開始時一次添加，亦可連

續或斷續地添加。由聚合反應之均勻性、所得全氟彈性體之分子量分布控制性之方面來看，宜連續或斷續地添加。

自由基聚合起始劑之量宜相對於全單體合計質量為0.01~3質量%，較佳為0.1~1質量%。

**【0062】** 水性介質可列舉水、水與水溶性有機溶劑之混合物。

水溶性有機溶劑可列舉：第三丁醇、丙二醇、二丙二醇、二丙二醇單甲醚、三丙二醇。水性介質含有水溶性有機溶劑時，單體之溶解性或分散性、及所生成之氟彈性體之分散穩定性提升，生產性較高。另一方面，由聚合之後處理製程中容易分離、回收、再生之方面來看，即使不添加水溶性有機溶劑，只要可確保單體之溶解性或分散性、及所生成之氟彈性體之分散穩定性、以及生產性，宜不使用水溶性有機溶劑。

作為水性介質來說，以水為佳。

**【0063】** 乳化劑可舉如先前用於乳化聚合之乳化劑。由所得乳膠之機械性及化學性穩定性優異之方面來看，則以陰離子性乳化劑更佳。

陰離子性乳化劑可列舉陰離子性烴系乳化劑、陰離子性含氟乳化劑。

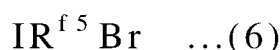
陰離子性烴系乳化劑可列舉：月桂基硫酸鈉、月桂基硫酸銨、十二烷基苯磺酸鈉等。

陰離子性含氟乳化劑可舉陰離子性含氟磺酸為例，如：全氟辛烷磺酸、 $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3H$ 。

【0064】 就可適當控制氟彈性體之分子量之方面來看，宜使用鏈轉移劑。鏈轉移劑以具有碘原子等之化合物為佳。例如可列舉：具有二個碘原子之二碘化合物、具有各一個碘原子及溴原子之單碘單溴化合物。

尤其是於製造在高分子鏈末端部含有碘原子等之氟彈性體上，宜使用具有碘原子等之鏈轉移劑。

作為具有碘原子等之鏈轉移劑，宜為下式(5)、或下式(6)之化合物(以下分別亦稱為「化合物(5)」、「化合物(6)」)。



[式中， $\text{R}^{\text{f}4}$  及  $\text{R}^{\text{f}5}$  各自獨立為碳數1~12之直鏈狀或分枝狀氟伸烷基、或於碳原子-碳原子間具有一個以上醚性氧原子之碳數2~12之直鏈狀或分枝狀氟伸烷基(亦稱為「氧代氟伸烷基」)]。

【0066】  $\text{R}^{\text{f}4}$  及  $\text{R}^{\text{f}5}$  宜為碳數3~12之氟伸烷基或氧代氟伸烷基，較佳為碳數3~12之全氟伸烷基。

化合物(5)可列舉：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，較佳為1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷。

化合物(6)可列舉：1-碘-4-溴全氟丁烷、1-碘-6-溴全氟己烷。

【0067】 鏈轉移劑可於自由基聚合之聚合開始時添加，亦可隨著聚合之進行而依序添加。於使用具有碘原

子等之鏈轉移劑時宜於自由基聚合之聚合開始時添加。

【0068】 鏈轉移劑之使用量宜相對於總單體之合計莫耳數為0.01~5莫耳%，較佳為0.05~1莫耳%。

【0069】 於乳化聚合中，亦可使用pH值緩衝劑。

pH值緩衝劑可列舉磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉、碳酸氫鈉及此等之水合物等無機鹽類。

【0070】 (摻合方法)

作為摻合方法並無特別限定，可採用周知之方法。較佳為使用開放式輥軋機、密閉式混合機、捏合機等混練機將必要成分、或必要成分與任意成分加以混練之方法。又，亦可採用於將前述各成分溶解或分散於溶劑之狀態下進行混練來摻合之方法。進而，於氟彈性體係由二種以上氟彈性體構成時，可藉由混練機等將分別製造之氟彈性體進行混合混練來形成氟彈性體混合物，且後述於氟彈性體混合添加劑等進行混練時亦可使用二種以上之氟彈性體同時進行混合混練。

【0071】 前述各成分之摻合順序，宜將藉由發熱不易產生反應或分解之成分與氟彈性體充分地混練，接著混練藉由發熱容易產生反應之成分或容易分解之成分。例如，宜將交聯助劑與氟彈性體混練，接著混練交聯劑。為了不使交聯反應進行，混練時宜將混練機水冷後維持於20~120℃之溫度範圍。混練溫度較佳為40~60℃。混練時間以5~60分鐘為佳，且10~30分鐘較佳。

【0072】 [一次交聯]

於本發明之交聯物之製造方法中，將含有脂肪酸金屬鹽之氟彈性體組成物於較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高之交聯溫度下進行交聯。

將使氟彈性體化學性三維化地鍵結，不可逆地變化為具有強度或復原性、伸縮性之形態稱為交聯或一次交聯，以下稱為「一次交聯」。

可將一次交聯所得之交聯物(以下亦稱為一次交聯物)直接用作成形體，又，於一次交聯中交聯不足時，宜利用加熱爐等進一步加熱、使交聯充分地進行。以下，亦將一次交聯物之交聯稱為二次交聯。

一次交聯中之交聯溫度宜相對於前述脂肪酸金屬鹽之熔點高 $1^{\circ}\text{C}$ 以上，較佳為高 $3^{\circ}\text{C}$ 以上，高 $5^{\circ}\text{C}$ 以上更佳。交聯溫度過高時，會有加熱裝置與氟彈性體組成物接觸之部分的氟彈性體組成物表面之交聯急遽進行而難以成形之情形。一次交聯中之交聯溫度宜為 $200^{\circ}\text{C}$ 以下、較佳為 $190^{\circ}\text{C}$ 以下、更佳為 $170^{\circ}\text{C}$ 以下。交聯溫度過低時，有氟彈性體組成物之交聯未充分地進行、縱使進行完亦需要長時間之情形，故宜為 $130^{\circ}\text{C}$ 以上。

**【0073】** 若將含有具有一次交聯之交聯溫度以上熔點之脂肪酸金屬鹽的氟彈性體組成物進行交聯並獲得交聯物，則脂肪酸金屬鹽聚集於交聯物之外部，成為於成形品端部或自成形品溢出之一般稱為毛邊之部分產生白色異物的原因。於成形品端部產生白色異物會導致外觀上及功能上之不良。因此，為抑制白色異物之產生，使氟彈性體

組成物交聯時之交聯溫度為較使用之脂肪酸金屬鹽之熔點高之溫度在獲得本發明之效果上為必要條件。

一次交聯中之加熱時間宜為5~40分鐘、較佳為10~30分鐘。

**【0074】** 氟彈性體組成物亦可於成形為目標之成形體之形狀後，提供給本發明之製造方法而成為交聯物，亦可與提供給本發明之製造方法的同時成形為目標之成形體之形狀後，成為交聯物。

氟彈性體組成物之製造方法可採用擠出成形、射出成形、轉注成形、壓製成形等周知之成形方法。

壓製成形時，以使用可吸引交聯時捲入之空氣或產生之氣體的真空壓製機、真空壓製機、真空模具之成形方法為佳。

#### **【0075】 [二次交聯]**

若將一次交聯物進行二次交聯，可使氟彈性體組成物之交聯充分地進行，且使交聯物所含之交聯劑等其他成分之殘渣分解、揮散，減低成形體所含之該等殘渣量。因此，宜於一次交聯後接著進行二次交聯。

二次交聯中之加熱溫度以150~330℃為佳，且180℃~320℃較佳，200~300℃尤佳。即使將二次交聯之溫度進行加熱至脂肪酸金屬鹽之熔點以上，亦不會消除一次交聯時產生之白色異物，故宜以使用交聯體之溫度以上來實施。

二次交聯中之加熱時間宜為1~48小時、較佳為2~24

小時。

二次交聯可於大氣下、或與氟彈性體不反應之惰性氣體下進行。尤其是交聯物為壁厚之交聯物時、或前述二次交聯之交聯溫度高於250°C時，二次交聯宜於惰性氣體下進行。藉由於惰性氣體下進行二次交聯，所得交聯物之耐熱性優異。

作為惰性氣體，只要為與氟彈性體不反應之氣體即可，並無特別限制，具體而言可列舉氮氣、氬氣，較佳為氮氣。

二次交聯所使用之加熱裝置宜為惰性氣體爐。

#### 【0076】 [作用機制]

本發明人等為查明於交聯物析出白色異物之原因，進行白色異物之分析，確認此白色異物為加工助劑之脂肪酸金屬鹽。然後，對白色異物析出之原因進行各種研究，結果認為由於脂肪酸金屬鹽與PF彈性體之相溶性較低，故於交聯時析出脂肪酸金屬鹽。然後，發現若將氟彈性體組成物於較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高之交聯溫度下進行交聯則不產生白色異物，臻至完成本發明。如此本發明能顯著奏效之原因，認為是於交聯時脂肪酸金屬鹽熔融，藉此PF彈性體與脂肪酸金屬鹽之相溶性提高，結果抑制了白色異物朝所得交聯物表面析出。

#### 實施例

【0077】 以下，舉實施例具體地說明本發明，但本發明不限定於此等實施例。再者，各測定項目利用下述方法進行測定。

**【0078】 (NMR分析)**

$^1\text{H}$ -NMR光譜、及 $^{19}\text{F}$ -NMR光譜使用日本電子公司製(JEOL)之FT-NMR裝置JNM-AL300進行測定。

**【0079】 (玻璃轉移溫度)**

使用TA Instrument公司製DSC Q-100，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 $135^\circ\text{C}$ ，以冷卻速度 $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 冷卻，再以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 $135^\circ\text{C}$ ，於此條件下測定玻璃轉移溫度(Tg)，並將所得DSC曲線之反曲點之溫度設為Tg。

**【0080】 (熔點)**

使用TA Instrument公司製DSC Q-100，以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 $135^\circ\text{C}$ ，以冷卻速度 $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 冷卻，再以升溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 升溫至 $135^\circ\text{C}$ ，於此條件下測定熔點(Tm)，並將所得DSC曲線之吸熱波峰之峰頂之溫度設為Tm。再者，於觀測到複數個Tm時，從較低者開始記載為 $T_{m1}$ 、 $T_{m2}$ 、 $T_{m3}$ 等。觀測到複數個Tm之理由，認為是因為存在複數個結晶狀態。

**【0081】 (白色異物出現數量)**

分別針對實施例及比較例作成9個交聯物，以目視觀察所得交聯物，確認有無白色異物。將觀察到的白色異物之個數作為分子，將9作為分母，以分數表示白色異物出現數量。另外，關於無法藉由交聯成形者則為「不能成形」。

**【0082】 (判定)**

考量可否成形及白色異物出現數，將判斷為可獲得具

有所要求之性質之交聯物者設為「A」，將判斷為無法獲得具有所要求之性質之交聯物者設為「B」。

**【0083】** (含氟芳香族化合物(X)之合成)

於具備用以導入氮氣之三向旋塞、熱電偶溫度計之1L之四口燒瓶中放入25.0g之全氟甲苯、68.7g之對乙酸基苯乙烯，使之溶解於385.0g之二甘二甲醚後，加入102.5g之48%氫氧化鈉水溶液，攪拌使之反應。反應液溫度控制於60°C，使之反應6小時。然後，將反應粗液滴加於1744g之0.5mol/L之鹽酸中，析出白色固體。藉由過濾將所得固體過濾出，以離子交換水洗淨二次，由此獲得30.1g之白色固體之含氟芳香族化合物(X)(產率53.0%)。

所得含氟芳香族化合物(X)之物理化學性質如下所示。

**【0084】**  $^1\text{H-NMR}$ 光譜(300.4MHz、溶劑：重丙酮、基準：四甲基矽烷、內部標準：雙(三氟甲基)苯) $\delta(\text{ppm})$ 7.50、7.15、6.75、5.75、5.20。 $^{19}\text{F-NMR}$ 光譜(282.7MHz、溶劑：重丙酮、基準：三氟氟甲烷、內部標準：雙(三氟甲基)苯) $\delta(\text{ppm})$ -56.7、-142.0。 $T_g=-0.4^\circ\text{C}$ 。 $T_{m1}=122.1^\circ\text{C}$ 、 $T_{m2}=130.2^\circ\text{C}$ 。

**【0085】** 於各實施例及比較例使用之各成分如下所述。

**【0086】** (氟彈性體)

FFKM1：四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚系共聚物(旭硝子股份有限公司製、製品名：AFLAS(註冊商標)Premium PM-1100、含碘原子)

FFKM2：四氟乙烯/全氟烷基乙基醚系共聚物(旭硝子股份有限公司製、製品名：AFLAS(註冊商標)Premium PM-3000、含碘原子)

**【0087】** (加工助劑)

加工助劑1：硬脂酸鈉(日油股份有限公司製)

加工助劑2：硬脂酸鈣(關東化學股份有限公司製)

加工助劑3：硬脂酸鋇(和光純藥工業股份有限公司製)

加工助劑4：硬脂酸鋅(日油股份有限公司製)

**【0088】** (交聯劑)

2,5-二甲基-2,5-二(過氧第三丁基)己烷  
(2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane)(日油股份有限公司製、製品名：PERHEXA25B)

**【0089】** (交聯助劑)

交聯助劑1：三聚異氰酸三烯丙酯 二氧化矽60%稀釋品、製品名：TAIC WH-60(日本化成股份有限公司製)

交聯助劑2：上述合成之含氟芳香族化合物(X)

**【0090】** (填充劑)

二氧化矽1：日本AEROSIL股份有限公司製、製品名：AEROSIL R8200

碳黑1：Cancarb Limited製、製品名：Thermax N990

碳黑2：Coal Fillers Incorporated製、製品名：Austin Black 325

**【0091】** (酸接受劑)

二種氧化鋅(堺化學工業股份有限公司製)

### 【0092】 實施例1~8、比較例1~7

根據表1或表2，將各成分以開放式輥軋機混練10分鐘，調製氟彈性體組成物。接著，將所得氟彈性體組成物以如下之交聯條件進行交聯。

交聯條件「a」：設置於經加熱至150°C之模具，使用熱壓機於150°C下保持20分鐘，藉此進行交聯。

交聯條件「b」：設置於經加熱至135°C之模具，使用熱壓機於135°C下保持30分鐘，藉此進行交聯。

交聯條件「c」：設置於經加熱至230°C之模具，使用熱壓機於230°C下保持10分鐘，藉此進行交聯。

接著，從熱壓機取出模具，將交聯物(P-26型O形環)脫模，觀察表面。將結果顯示於表1或表2。

再者，於無特別記載時，表中之數字表示各摻合成分之質量%，「-」表示未摻合。

### 【0093】

[表1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
氟彈性體	FFKM1	100	100	-	-	-	-	-	-
	FFKM2	-	-	100	100	100	100	100	100
加工助劑 (脂肪酸金 屬鹽)	加工助劑1	-	-	-	-	-	-	-	-
	加工助劑2	1	1	1	-	1	1	1	1
	加工助劑3	-	-	-	-	-	-	-	-
	加工助劑4	-	-	-	1	-	-	-	-
交聯劑		1	1	1	1	1	2	1	1
交聯助劑	交聯助劑1	5	5	3	3	3	-	0.5	3
	交聯助劑2	-	-	-	-	-	10	3	1
填充劑	碳黑1	10	-	15	15	12	5	5	15
	碳黑2	-	-	-	-	3	-	-	-
	二氧化矽I	-	10	-	-	-	-	-	-
酸接受劑		-	-	-	-	-	3	1	-
交聯條件		a	a	a	a	a	a	a	a
加工助劑之熔點(°C)		147	147	147	140	147	147	147	147
交聯溫度(°C)		150	150	150	150	150	150	150	150
白色異物出現數量		0/9	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9	0/9
判定		A	A	A	A	A	A	A	A

### 【0094】

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
氟彈性體	FFKM1	100	100	100	-	-	-	-
	FFKM2	-	-	-	100	100	100	100
加工助劑 (脂肪酸金屬鹽)	加工助劑1	1	1	-	1	1	-	-
	加工助劑2	-	-	1	-	-	1	-
	加工助劑3	-	-	-	-	-	-	1
	加工助劑4	-	-	-	-	-	-	-
交聯劑		1	1	1	1	1	1	1
交聯助劑	交聯助劑1	5	5	5	3	3	3	3
	交聯助劑2	-	-	-	-	-	-	-
填充劑	碳黑1	10	10	10	15	15	15	15
	碳黑2	-	-	-	-	-	-	-
	二氧化矽1	-	-	-	-	-	-	-
酸接受劑		-	-	-	-	-	-	-
交聯條件		A	c	b	a	c	b	a
加工助劑之熔點(°C)		220	220	147	220	220	147	225
交聯溫度(°C)		150	230	135	150	230	135	150
白色異物出現數量		8/9	不能成形	2/9	8/9	不能成形	5/9	9/9
判定		B	B	B	B	B	B	B

【0095】 由上述結果可知，在高於作為加工助劑之脂肪酸金屬鹽熔點之交聯溫度下使氟彈性體組成物交聯之實施例1~7，得到未出現白色異物之交聯物。

如比較例2及比較例5所示，使用具有200°C以上熔點之脂肪酸金屬鹽時，即使於較該熔點高之交聯溫度下交聯，亦無法藉由交聯成形。又，如比較例3及比較例6所示，即使使用具有未達200°C之熔點之脂肪酸金屬鹽，於該熔點以下之交聯溫度下進行交聯時，雖然可藉由交聯成形，但有數個所得交聯物出現白色異物。

於比較例1、比較例4及比較例7中，雖然以認為是適當交聯溫度之150°C之交聯溫度進行交聯，但脂肪酸金屬鹽之熔點為200°C以上，由於在上述交聯溫度以上，故雖然可藉由交聯成形，但所得交聯物幾乎都出現白色異物。

【0096】 由以上結果可知，於氟彈性體組成物進行交聯時，藉由在高於作為加工助劑之脂肪酸金屬鹽熔點之

交聯溫度下進行交聯，可獲得白色異物之產生得到抑制的可成形之交聯物。又，可知爲了可藉由交聯而成形，上述交聯溫度宜爲200℃以下。

#### 產業上之可利用性

**【0097】** 根據本發明之交聯物之製造方法，在製造含有不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體之交聯物時，可抑制白色異物產生。本發明之氟彈性體組成物可適合用於交聯物之前述製造方法，其特徵在於可抑制白色異物之產生。

**【0098】** 另外，將2015年10月19日所申請之日本專利申請案2015-205451號說明書、專利申請範圍及摘要之全部內容引用於此，納入作爲本發明之說明書之揭示。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種交聯物之製造方法，其特徵在於：使含有氟彈性體及脂肪酸金屬鹽之氟彈性體組成物於較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高之交聯溫度下進行交聯，其中前述氟彈性體不具鍵結於碳原子之氫原子，且前述脂肪酸金屬鹽具有未達200°C之熔點。

【第2項】 如請求項1之交聯物之製造方法，其中前述交聯溫度為200°C以下。

【第3項】 如請求項1或2之交聯物之製造方法，其中前述交聯溫度為較前述脂肪酸金屬鹽之熔點高1°C以上之溫度。

【第4項】 如請求項1至3中任一項之交聯物之製造方法，其中前述脂肪酸金屬鹽為下式(3)所示化合物：



[式中，R為碳數10~30之有機基、n為2或3之整數、M為鹼土金屬、Zn、Cd、Co、Sn、Cu、Pb、Ni或Al]。

【第5項】 如請求項1至4中任一項之交聯物之製造方法，其中前述氟彈性體組成物中，相對於100質量份之前述氟彈性體，前述脂肪酸金屬鹽之含量為0.1~10質量份。

【第6項】 如請求項1至5中任一項之交聯物之製造方法，其中前述氟彈性體組成物進而包含有機過氧化物，且相對於100質量份之前述氟彈性體，該有機過氧化物之含量為0.1~5質量份。

【第7項】 如請求項1至6中任一項之交聯物之製造方法，其中前述氟彈性體組成物進而包含交聯助劑，且相對於100質量份之前述氟彈性體，該交聯助劑之含量為0.1~15質量份。

【第8項】 如請求項7之交聯物之製造方法，其中前述交聯助劑為三聚異氰酸三烯丙酯。

【第9項】 如請求項7之交聯物之製造方法，其中前述交聯助劑為具有2個以上鍵結於芳香族環之乙烯基或烯丙基之含氟芳香族化合物。

【第10項】 如請求項1至9中任一項之交聯物之製造方法，其中前述氟彈性體為包含下述結構單元之共聚物：以四氟乙烯為主體之結構單元及以全氟(烷基乙烯基醚)為主體之結構單元。

【第11項】 一種氟彈性體組成物，其特徵在於：含有不具鍵結於碳原子之氫原子的氟彈性體、及具有未達200℃之熔點的脂肪酸金屬鹽。