



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103068907 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201180040841. X

C08J 5/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 25

C08K 3/04(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/376, 997 2010. 08. 25 US

(56) 对比文件

JP 2003-13041 A, 2003. 01. 15, 实施例 2.

US 4543394 A, 1985. 09. 24, 实施例 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 22

CN 101724213 A, 2010. 06. 09, 全文.

JP 3-122153 A, 1991. 05. 24, 实施例 1.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/069232 2011. 08. 25

审查员 韩晶

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/026556 JA 2012. 03. 01

(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 寺田纯平 太田大助 北市雅纪

植田丰 守田滋 川崎一良

森川达也 福冈昌二

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 孟伟青

(51) Int. Cl.

C08L 27/12(2006. 01)

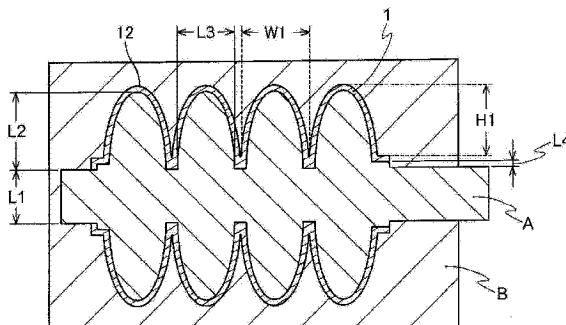
权利要求书1页 说明书29页 附图1页

(54) 发明名称

复杂形状氟橡胶成型体

(57) 摘要

本发明提供成型时的脱模性优异的复杂形状氟橡胶成型体。一种复杂形状氟橡胶成型体,其具有通过对含有氟橡胶(A)和炭黑(B)的氟橡胶组合物进行交联而得到的交联氟橡胶层;交联氟橡胶层在动态粘弹性试验(测定温度:160℃、拉伸应变:1%、初始载荷:157cN、频率:10Hz)中的损耗模量E''为400kPa以上6000kPa以下。



CN 103068907 B

1. 一种复杂形状氟橡胶成型体,其中,该成型体具有对含有氟橡胶(A)和炭黑(B)的氟橡胶组合物进行交联成型而得到的交联氟橡胶层;在测定温度为160℃、拉伸应变为1%、初始载荷为157cN、频率为10Hz的动态粘弹性试验中,交联氟橡胶层的损耗模量E''为400kPa以上且6000kPa以下,

该复杂形状氟橡胶成型体是波纹结构成型体或起动阀,

氟橡胶(A)为偏二氟乙烯系共聚物橡胶、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)系共聚物橡胶、或四氟乙烯/丙烯系共聚物橡胶。

2. 如权利要求1所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,在测定温度为160℃、拉伸应变为1%、初始载荷为157cN、频率为10Hz的动态粘弹性试验中,交联氟橡胶层的储能模量E'为1500kPa以上且20000kPa以下。

3. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,在氟橡胶组合物中,相对于氟橡胶(A)100质量份,含有炭黑(B)5质量份~50质量份。

4. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,炭黑(B)是氮吸附比表面积(N₂SA)为5m²/g~180m²/g、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量为40ml/100g~180ml/100g的炭黑。

5. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,氟橡胶组合物含有交联剂(C)和/或交联助剂(D)。

6. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,交联氟橡胶层在160℃的拉伸断裂伸长率为140%~700%。

7. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,交联氟橡胶层在160℃的断裂拉伸强度为3MPa~20MPa。

8. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,交联氟橡胶层在160℃的撕裂强度为3kN/m~30kN/m。

9. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,交联氟橡胶层在200℃的拉伸断裂伸长率为110%~700%。

10. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,交联氟橡胶层在200℃的断裂拉伸强度为2MPa~20MPa。

11. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,交联氟橡胶层在200℃的撕裂强度为3kN/m~30kN/m。

12. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,该成型体为波纹结构成型体。

13. 权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,该成型体为接头部件。

14. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,该成型体为防护罩。

15. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,该成型体为护孔环。

16. 如权利要求1或2所述的复杂形状氟橡胶成型体,其中,该成型体为起动阀。

复杂形状氟橡胶成型体

技术领域

[0001] (与关联申请的相互参照)

[0002] 本申请请求 2010 年 8 月 25 日提交的美国临时专利申请第 61/376,997 号的基于 35U. S. C. § 119(e) 的利益, 该美国临时专利申请的全部内容以参照的形式并入到本说明书中。

[0003] 本发明涉及具有复杂形状的氟橡胶成型体。

背景技术

[0004] 对于具有复杂形状的橡胶成型体、例如起动阀(プライマールバルブ)、具有波纹结构(蛇腹構造)的挠性接头或伸缩接头、防护罩(ブーツ)、护孔环(グロメット)等, 通常是在与其复杂形状对应的模具中加热橡胶组合物进行交联和成型的。但是, 在从模具中进行脱模时, 由于形状复杂, 因而交联体可能会发生破损。

[0005] 已知氟橡胶在耐化学药品性、耐油性、耐热性上优异, 在高温下具有良好的耐压缩永久变形性(例如专利文献 1、2)。但是, 氟橡胶的交联体在高温时的机械特性通常不如非氟系橡胶那么优异, 在进行上述那样的具有复杂形状的氟橡胶成型体的成型时, 具有容易发生破损这样的问题。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1 : 日本特开昭 60-55050 号公报

[0009] 专利文献 2 : 日本特开平 9-124871 号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明的目的在于提供成型时的脱模性优异的复杂形状氟橡胶成型体。

[0012] 解决课题的手段

[0013] 本发明人进行了深入研究, 结果发现, 若着眼于损耗模量(E''), 制成含有具有特定损耗模量的交联氟橡胶层的成型体, 则其在超过 100°C 的高温环境下的机械物性、例如高温(熱時)强度、高温伸长率、撕裂强度等优异, 在脱模时的破损少, 从而完成了本发明。

[0014] 即, 本发明涉及复杂形状氟橡胶成型体, 其中, 该成型体具有通过对含有氟橡胶(A)和炭黑(B)的氟橡胶组合物进行交联而得到的交联氟橡胶层; 交联氟橡胶层在动态粘弹性试验(测定温度: 160°C、拉伸应变: 1%、初始载荷: 157cN、频率: 10Hz)中的损耗模量 E'' 为 400kPa 以上 6000kPa 以下。

[0015] 此处, 所谓复杂形状成型体为具有交联氟橡胶层且具备复杂形状部的成型体。所谓复杂形状部是指例如凸部。

[0016] 复杂形状成型体优选为具有 1 个以上(或 2 个以上)凸部的成型体。更优选为具有 1 个或 2 个以上在圆筒的外周方向突出的凸部的成型体。

[0017] 作为复杂形状成型体,可以举出例如波纹结构成型体、起动车等。

[0018] 波纹结构例如为在圆筒的外周方向具有峰部或谷部、或具有这两者的结构,峰部或谷部的形状可以为带有圆弧的波形状,也可以为三角波形状。从成型时的脱模性优异的方面考虑,本发明的复杂形状成型体为波纹结构成型体是优选方式之一。

[0019] 起动车为用于将燃料预先送入汽化器(汽化器的浮子室)中以使得发动机能够易于启动的泵。起动车例如在圆筒的外周方向具有一个峰部,峰部的形状为带有圆弧的波形状。起动车的形状例如为图2所示的形状,起动车21通常配置在吐出侧(发动机侧)软管22与吸入侧(燃料箱侧)软管23之间。

[0020] 本发明的复杂形状成型体在汽车用起动车、船舶用起动车、航空器用起动车、建设机械用起动车、农业机械用起动车、矿业机械用起动车中的任意一种中均可应用。例如作为船舶用起动车是特别有用的。

[0021] 另外,优选交联氟橡胶层在动态粘弹性试验(测定温度:160℃、拉伸应变:1%、初始载荷:157cN、频率:10Hz)中的储能模量 E' 为1500kPa以上20000kPa以下。

[0022] 作为可在该交联氟橡胶层中提供损耗模量 E'' 、进一步提供储能模量 E' 的炭黑(B),从与氟橡胶形成碳凝胶网络增强结构、有助于提高常态物性和高温时机械物性的方面考虑,优选氮吸附比表面积(N_2SA)为 $5m^2/g \sim 180m^2/g$ 、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量为 $40ml/100g \sim 180ml/100g$ 的炭黑。

[0023] 作为氟橡胶(A),从耐热性(耐热老化性)、耐油性良好的方面考虑,优选偏二氟乙烯系共聚物橡胶、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)系共聚物橡胶、或四氟乙烯/丙烯系共聚物橡胶。

[0024] 上述氟橡胶组合中可以进一步配合交联剂(C)和/或交联助剂(D)。

[0025] 另外,从改善复杂形状成型体的脱模性的方面考虑,优选交联氟橡胶层在160℃的拉伸断裂伸长率为140%~700%、断裂拉伸强度为3MPa~20MPa、撕裂强度为3kN/m~30kN/m。

[0026] 此外,从改善复杂形状成型体的脱模性的方面考虑,优选交联氟橡胶层在200℃的拉伸断裂伸长率为110%~700%、断裂拉伸强度为2MPa~20MPa、撕裂强度为3kN/m~30kN/m。

[0027] 发明效果

[0028] 利用本发明,可以提供成型时的脱模性优异的复杂形状氟橡胶成型体。

附图说明

[0029] 图1为在实施例中在脱模性评价中所用的模具的示意性截面图。

[0030] 图2为示出起动车的形状的一例的示意图。

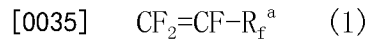
具体实施方式

[0031] 本发明涉及复杂形状氟橡胶成型体,该成型体具有通过对含有氟橡胶(A)和炭黑(B)的氟橡胶组合物进行交联而得到的交联氟橡胶层;交联氟橡胶层在动态粘弹性试验(测定模式:拉伸、夹头间距离:20mm、测定温度:160℃、拉伸应变:1%、初始载荷:157cN、频率:10Hz)中的损耗模量 E'' 为400kPa以上6000kPa以下。

[0032] 本发明的复杂形状氟橡胶成型体在超过 100℃ 的高温环境下的机械物性、例如高温（熱時）强度、高温伸长率、撕裂强度等优异，因而尽管其为形状复杂的成型体，成型时的脱模性也优异。

[0033] 下面对各要件进行说明。

[0034] 作为本发明中的氟橡胶 (A)，优选含有来源于选自由例如四氟乙烯 (TFE)、偏二氟乙烯 (VdF) 和式 (1)：



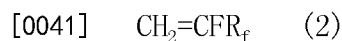
[0036] (式中， R_f^a 是 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{OR}_f^b$ (R_f^b 是碳原子数为 1 ~ 5 的全氟烷基)) 所表示的全氟烯键式不饱和化合物 (例如六氟丙烯 (HFP)、全氟 (烷基乙烯基醚) (PAVE) 等) 组成的组中的至少一种单体的结构单元。

[0037] 从其它方面出发，作为氟橡胶 (A) 优选非全氟氟橡胶或全氟氟橡胶。

[0038] 作为非全氟氟橡胶，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 (Pr)/ 偏二氟乙烯 (VdF) 系氟橡胶、乙烯 (Et)/ 六氟丙烯 (HFP) 系氟橡胶、乙烯 (Et)/ 六氟丙烯 (HFP)/ 偏二氟乙烯 (VdF) 系氟橡胶、乙烯 (Et)/ 六氟丙烯 (HFP)/ 四氟乙烯 (TFE) 系氟橡胶、氟硅酮系氟橡胶、或氟磷腈系氟橡胶等，它们可以分别单独使用、或在无损于本发明效果的范围内任意组合使用。这些之中，从耐热老化性、耐油性良好的方面考虑，选自由 VdF 系氟橡胶、TFE/Pr 系橡胶以及 TFE/Pr/VdF 系橡胶组成的组中的至少一种是更为适宜的。

[0039] 上述 VdF 系橡胶中，VdF 重复单元优选为 VdF 重复单元与来源于其它共聚单体的重复单元的合计摩尔数的 20 摩尔 % 以上、90 摩尔 % 以下，更优选为 40 摩尔 % 以上、85 摩尔 % 以下。更优选的下限为 45 摩尔 %、特别优选的下限为 50 摩尔 %，更优选的上限为 80 摩尔 %。

[0040] 另外，作为上述 VdF 系橡胶中的共聚单体，只要能够与 VdF 共聚就没有特别限定，可以举出例如：TFE、HFP、PAVE、三氟氯乙烯 (CTFE)、三氟乙烯、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、氟乙烯、含碘氟化乙烯基醚、以及通式 (2)：



[0042] (式中， R_f 是碳原子数为 1 ~ 12 的直链或支链的氟代烷基) 所表示的含氟单体等含氟单体；乙烯 (Et)、丙烯 (Pr)、烷基乙烯基醚等非含氟单体；可提供交联性基团 (硫化点) 的单体；以及反应性乳化剂等，可以使用这些单体或化合物中的 1 种或组合使用 2 种以上。

[0043] 作为上述 PAVE，优选全氟 (甲基乙烯基醚) (PMVE) 或全氟 (丙基乙烯基醚) (PPVE)，特别优选 PMVE。

[0044] 另外，作为上述 PAVE，可以使用式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}_f^c$

[0045] (式中， R_f^c 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、含有 1 ~ 3 个氧原子的碳原子数为 2 ~ 6 的直链或支链状全氟烷氧基) 所表示的全氟乙烯基醚，优选使用 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、或 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 。

[0046] 作为上述式 (2) 所表示的含氟单体 (2)，优选 R_f 为直链氟代烷基的单体，更优选 R_f 为直链全氟烷基的单体。 R_f 的碳原子数优选为 1 ~ 6。作为上述式 (2) 所表示的含氟单体 (2)，可以举出 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等，其中优选 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 所表示的 2, 3, 3- 四氟丙烯。

[0047] 作为上述 VdF 系橡胶,优选为选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/TFE/HFP 共聚物、VdF/CTFE 共聚物、VdF/CTFE/TFE 共聚物、VdF/PAVE 共聚物、VdF/TFE/PAVE 共聚物、VdF/HFP/PAVE 共聚物、VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物、VdF/TFE/ 丙烯 (Pr) 共聚物、以及 VdF/ 乙烯 (Et)/HFP 共聚物、VdF/ 式 (2) 所示的含氟单体 (2) 的共聚物组成的组中的至少一种共聚物,另外,更优选具有 TFE、HFP、和 / 或 PAVE 作为 VdF 以外的其它共聚单体。其中优选选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/TFE/HFP 共聚物、VdF/ 式 (2) 所示的含氟单体 (2) 的共聚物、VdF/PAVE 共聚物、VdF/TFE/PAVE 共聚物、VdF/HFP/PAVE 共聚物以及 VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物组成的组中的至少一种共聚物,更优选为选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/TFE/HFP 共聚物、VdF/ 式 (2) 所示的含氟单体 (2) 的共聚物以及 VdF/PAVE 共聚物组成的组中的至少一种共聚物,特别优选为选自由 VdF/HFP 共聚物、VdF/ 式 (2) 所示的含氟单体 (2) 的共聚物以及 VdF/PAVE 共聚物组成的组中的至少一种共聚物。

[0048] VdF/HFP 共聚物中,VdF/HFP 的组成优选为 (45 ~ 85)/(55 ~ 15) (摩尔%)、更优选为 (50 ~ 80)/(50 ~ 20) (摩尔%)、进一步优选为 (60 ~ 80)/(40 ~ 20) (摩尔%)。

[0049] VdF/TFE/HFP 共聚物中,优选 VdF/TFE/HFP 的组成为 (30 ~ 80)/(4 ~ 35)/(10 ~ 35) (摩尔%)。

[0050] 作为 VdF/PAVE 共聚物,优选 VdF/PAVE 的组成为 (65 ~ 90)/(35 ~ 10) (摩尔%)。

[0051] 作为 VdF/TFE/PAVE 共聚物,优选 VdF/TFE/PAVE 的组成为 (40 ~ 80)/(3 ~ 40)/(15 ~ 35) (摩尔%)。

[0052] 作为 VdF/HFP/PAVE 共聚物,优选 VdF/HFP/PAVE 的组成为 (65 ~ 90)/(3 ~ 25)/(3 ~ 25) (摩尔%)。

[0053] 作为 VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物,优选 VdF/HFP/TFE/PAVE 的组成为 (40 ~ 90)/(0 ~ 25)/(0 ~ 40)/(3 ~ 35) (摩尔%),该组成更优选为 (40 ~ 80)/(3 ~ 25)/(3 ~ 40)/(3 ~ 25) (摩尔%)。

[0054] 作为 VdF/ 式 (2) 所示的含氟单体 (2) 系共聚物,优选 VdF/ 含氟单体 (2) 单元的摩尔 % 比为 85/15 ~ 20/80、除 VdF 和含氟单体 (2) 以外的其它单体单元为全部单体单元的 0 ~ 50 摩尔%,更优选 VdF/ 含氟单体 (2) 单元的摩尔 % 比为 80/20 ~ 20/80。另外还优选 VdF/ 含氟单体 (2) 单元的摩尔 % 比为 85/15 ~ 50/50、除 VdF 和含氟单体 (2) 以外的其它单体单元为全部单体单元的 1 摩尔% ~ 50 摩尔%。作为除 VdF 和含氟单体 (2) 以外的其它单体,优选 TFE、HFP、PMVE、全氟乙基乙烯基醚 (PEVE)、PPVE、CTFE、三氟乙烯、六氟异丁烯、氟乙烯、乙烯 (Et)、丙烯 (Pr)、烷基乙烯基醚、可提供交联性基团的单体、以及反应性乳化剂等作为上述 VdF 的共聚单体所示例出的单体,其中更优选 PMVE、CTFE、HFP、TFE。

[0055] 所谓 TFE/ 丙烯 (Pr) 系氟橡胶是指含有 TFE45 摩尔% ~ 70 摩尔%、丙烯 (Pr) 55 摩尔% ~ 30 摩尔% 的含氟共聚物。除了这 2 种成分以外,也可以含有 0 ~ 40 摩尔% 特定的第 3 种成分 (例如 PAVE)。

[0056] 作为乙烯 (Et)/HFP 系氟橡胶 (共聚物),Et/HFP 的组成优选为 (35 ~ 80)/(65 ~ 20) (摩尔%)、更优选为 (40 ~ 75)/(60 ~ 25) (摩尔%)。

[0057] Et/HFP/TFE 系氟橡胶 (共聚物) 中,Et/HFP/TFE 的组成优选为 (35 ~ 75)/(25 ~ 50)/(0 ~ 15) (摩尔%)、更优选为 (45 ~ 75)/(25 ~ 45)/(0 ~ 10) (摩尔%)。

[0058] 作为全氟氟橡胶,可以举出含有 TFE/PAVE 的全氟氟橡胶等。TFE/PAVE 的组成优选

为 (50 ~ 90)/(50 ~ 10) (摩尔%)、更优选为 (50 ~ 80)/(50 ~ 20) (摩尔%)、进一步优选为 (55 ~ 75)/(45 ~ 25) (摩尔%)。

[0059] 作为这种情况下的 PAVE, 可以举出例如 PMVE、PPVE 等, 它们可以分别单独使用、或任意组合使用。

[0060] 另外, 氟橡胶的数均分子量优选为 5000 ~ 500000、更优选为 10000 ~ 500000、特别优选为 20000 ~ 500000。

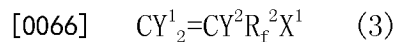
[0061] 另外, 从加工性的方面出发, 氟橡胶 (A) 在 100°C 的门尼粘度优选处于 20 ~ 200、更优选处于 30 ~ 180 的范围。门尼粘度以 ASTM-D1646 和 JIS K6300 为基准进行测定。

[0062] 以上说明的非全氟氟橡胶和全氟氟橡胶可以通过乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合等常规方法进行制造。特别是若利用作为碘(溴)转移聚合而已知的使用碘(溴)化合物的聚合法, 则可制造分子量分布窄的氟橡胶。

[0063] 另外, 例如在希望降低氟橡胶组合物的粘度的情况时等, 可以在上述氟橡胶 (A) 中混合其它氟橡胶。作为其它氟橡胶, 可以举出低分子量液态氟橡胶(数均分子量为 1000 以上)、数均分子量为 10000 左右的低分子量氟橡胶, 进而数均分子量为 100000 ~ 200000 左右的氟橡胶等。

[0064] 另外, 作为上述非全氟氟橡胶或全氟氟橡胶所示例出的物质为主要单体的构成, 也能够适当使用将可提供交联性基团的单体进行共聚而成的物质。作为可提供交联性基团的单体, 只要可根据制造法或交联体系来导入适当的交联性基团即可, 可以举出例如含有碘原子、溴原子、碳-碳双键、氰基、羧基、羟基、氨基、酯基等的公知的聚合性化合物、链转移剂等。

[0065] 作为优选的可提供交联性基团的单体, 可以举出通式 (3) 所表示的化合物:

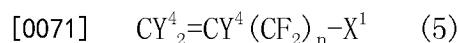


[0067] (式中, Y^1 、 Y^2 为氟原子、氢原子或 $-\text{CH}_3$; R_f^2 为具有 1 个以上的醚型氧原子或不具有醚型氧原子、具有或不具有芳香环、且氢原子的一部分或全部被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟亚烷基; X^1 为碘原子或溴原子)。

[0068] 具体地说, 可以举出例如通式 (4) 所表示的含碘单体或含溴单体; 通式 (5) ~ (22) 所表示的含碘单体、含溴单体等, 它们可以分别单独使用或任意组合使用;



[0070] (式中, Y^1 、 Y^2 、 X^1 与上述相同, R_f^3 为具有 1 个以上醚型氧原子或不具有醚型氧原子、且氢原子的一部分或全部被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟亚烷基, 即为氢原子的一部分或全部被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟亚烷基、氢原子的一部分或全部被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟氧化亚烷基、或氢原子的一部分或全部被氟原子所取代的直链状或支链状的含氟多氧化亚烷基; R^1 为氢原子或甲基)



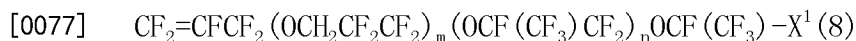
[0072] (式中, Y^4 相同或不同, 为氢原子或氟原子; n 为 1 ~ 8 的整数)



[0074] (式中, R_f^4 为 $-(\text{OCF}_2)_n-$ 、 $-(\text{OCF}(\text{CF}_3))_n-$, n 为 0 ~ 5 的整数)



[0076] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数、 n 为 0 ~ 5 的整数)



[0078] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数、n 为 0 ~ 5 的整数)



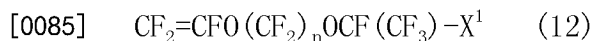
[0080] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数、n 为 1 ~ 8 的整数)



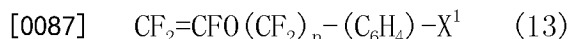
[0082] (式中, m 为 1 ~ 5 的整数)



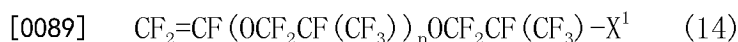
[0084] (式中, n 为 1 ~ 4 的整数)



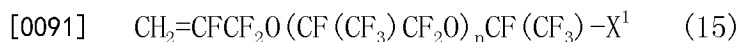
[0086] (式中, n 为 2 ~ 5 的整数)



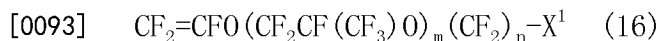
[0088] (式中, n 为 1 ~ 6 的整数)



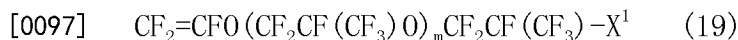
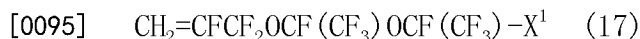
[0090] (式中, n 为 1 ~ 2 的整数)



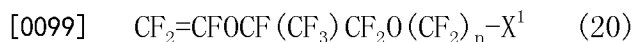
[0092] (式中, n 为 0 ~ 5 的整数)



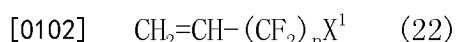
[0094] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数、n 为 1 ~ 3 的整数)



[0098] (式中, m 为 0 以上的整数)



[0100] (式中, n 为 1 以上的整数)



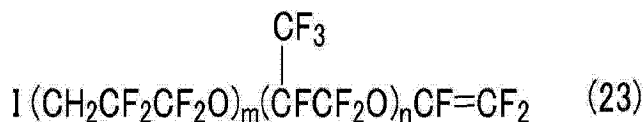
[0103] (式中, n 为 2 ~ 8 的整数)

[0104] (通式 (5) ~ (22) 中, X^1 与上述相同)。

[0105] 作为通式 (4) 所示的含碘单体或含溴单体, 优选可以举出通式 (23) 所表示的含碘氟化乙烯基醚:

[0106] [化 2]

[0107]



[0108] (式中, m 为 1 ~ 5 的整数、n 为 0 ~ 3 的整数), 更具体地说, 可以举出:

[0109] [化 3]



[0112]



[0113] 等,这些之中,优选 $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

[0114] 作为通式 (5) 所示的含碘单体或含溴单体,更具体地说,优选可以举出 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

[0115] 作为通式 (9) 所示的含碘单体或含溴单体,更具体地说,优选可以举出 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

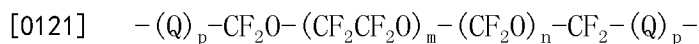
[0116] 作为通式 (22) 所表示的含碘单体或含溴单体,更具体地说,优选可以举出 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

[0117] 另外,式 $:\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4-\text{Z}-\text{CR}^5=\text{CR}^6\text{R}^7$

[0118] (式中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 相同或不同,均为 H、或碳原子数为 1 ~ 5 的烷基;Z 为直链或者支链状的含有或不含有氧原子的、优选至少部分被氟化的碳原子数为 1 ~ 18 的亚烷基或环亚烷基、或者(全)氟代多氧化亚烷基)所表示的二烯烃化合物也优选作为可提供交联性基团的单体。需要说明的是,在本说明书中,所谓“(全)氟代多氧化亚烷基”是指“氟代多氧化亚烷基或全氟代多氧化亚烷基”。

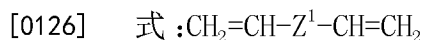
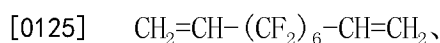
[0119] Z 优选是碳原子数为 4 ~ 12 的(全)氟代亚烷基, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 优选为氢原子。

[0120] Z 为(全)氟代多氧化亚烷基的情况下,优选为



[0122] (式中,Q 是碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基或碳原子数为 2 ~ 10 的氧化亚烷基,p 为 0 或 1,m 和 n 是 m/n 比达到 0.2 ~ 5 且该(全)氟代多氧化亚烷基的分子量达到 500 ~ 10000、优选达到 1000 ~ 4000 的范围的整数。)所表示的(全)氟代多氧化亚烷基。在该式中,优选 Q 从 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_s\text{CH}_2-$ (s=1 ~ 3) 中选择。

[0123] 优选的二烯烃可以举出:



[0127] (式中, Z^1 为 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ (m/n 为 0.5)) 等。

[0128] 其中优选 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ 所表示的 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8- 十二氟-1,9- 癸二烯。

[0129] 本发明中,作为炭黑(B),只要为可提供上述范围的损耗模量 E'' 、进一步优选提供上述范围的储能模量 E' 的炭黑,就没有特别限制。

[0130] 作为这样的炭黑,可以举出炉黑、乙炔黑、热裂法炭黑、槽法炭黑、石墨等,具体地说,可以举出例如:SAF-HS(N_2SA :142 m^2/g 、DBP:130ml/100g)、SAF(N_2SA :142 m^2/g 、DBP:115ml/100g)、N234(N_2SA :126 m^2/g 、DBP:125ml/100g)、ISAF(N_2SA :119 m^2/g 、DBP:114ml/100g)、ISAF-LS(N_2SA :106 m^2/g 、DBP:75ml/100g)、ISAF-HS(N_2SA :99 m^2/g 、DBP:129ml/100g)、N339(N_2SA :93 m^2/g 、DBP:119ml/100g)、HAF-LS(N_2SA :84 m^2/g 、DBP:

75ml/100g)、HAS-HS(N_2SA :82m²/g、DBP:126ml/100g)、HAF(N_2SA :79m²/g、DBP:101ml/100g)、N351(N_2SA :74m²/g、DBP:127ml/100g)、LI-HAF(N_2SA :74m²/g、DBP:101ml/100g)、MAF-HS(N_2SA :56m²/g、DBP:158ml/100g)、MAF(N_2SA :49m²/g、DBP:133ml/100g)、FEF-HS(N_2SA :42m²/g、DBP:160ml/100g)、FEF(N_2SA :42m²/g、DBP:115ml/100g)、SRF-HS(N_2SA :32m²/g、DBP:140ml/100g)、SRF(N_2SA :29m²/g、DBP:152ml/100g)、GPF(N_2SA :27m²/g、DBP:87ml/100g)、SRF(N_2SA :27m²/g、DBP:68ml/100g)、SRF-LS(N_2SA :23m²/g、DBP:51ml/100g)、FT(N_2SA :19m²/g、DBP:42ml/100g)、MT(N_2SA :8m²/g、DBP:43ml/100g)等。这些炭黑可以单独使用,并且也可2种以上合用。

[0131] 其中,作为炭黑的优选物,可以举出氮吸附比表面积(N_2SA)为5m²/g~180m²/g、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量为40ml/100g~180ml/100g的炭黑。

[0132] 氮吸附比表面积(N_2SA)若小于5m²/g,则在配合至橡胶中的情况下的机械物性有降低的倾向,从该方面出发,氮吸附比表面积(N_2SA)优选为10m²/g以上、更优选为20m²/g以上、特别优选为30m²/g以上、最优选为40m²/g以上。从容易获得的方面考虑,上限通常优选为180m²/g。

[0133] 邻苯二甲酸二丁酯(DBP)吸油量若小于40ml/100g,则在配合至橡胶中的情况下的机械物性有降低的倾向,从该方面出发,该吸油量优选为50ml/100g以上、更优选为60ml/100g以上、特别优选为70ml/100g以上。从容易获得的方面考虑,上限通常优选为175ml/100g、更优选为170ml/100g。

[0134] 相对于氟橡胶(A)100质量份,炭黑(B)的混合量优选为5质量份~50质量份。炭黑(B)若过多,则交联物的机械物性有降低的倾向、有过硬的倾向;另外,若其过少,则有机机械物性降低的倾向。从物性平衡良好的方面考虑,相对于氟橡胶(A)100质量份,更优选的混合量优选为6质量份以上、更优选为10质量份以上、进一步优选为20质量份以上;从物性平衡良好的方面考虑,优选为49质量份以下、特别是更优选为45质量份以下。

[0135] 为了得到本发明中的交联氟橡胶层,作为氟橡胶组合物,可以适当使用下述氟橡胶组合物:例如未交联橡胶中的在利用橡胶加工分析仪(RPA)的动态粘弹性试验(测定温度:100℃、测定频率:1Hz)中的动态应变为1%时的剪切模量 G' (1%)与动态应变为100%时的剪切模量 G' (100%)之差 $\delta G'$ (G' (1%) $-G'$ (100%))为120kPa以上3,000kPa以下。

[0136] 差 $\delta G'$ 作为对橡胶组合物的增强性这一性质进行评价的指标来使用,在利用橡胶加工分析仪的动态粘弹性试验中进行测定计算。

[0137] 从常态物性和高温时的机械物性等方面考虑,差 $\delta G'$ 处于120kPa以上3,000kPa以下的范围的氟橡胶组合物是有利的。

[0138] 从常态物性和高温时的机械物性等良好的方面考虑,差 $\delta G'$ 优选为150kPa以上、更优选为160kPa以上;从常态物性和高温时的机械物性等良好的方面考虑,差 $\delta G'$ 优选为2,800kPa以下、更优选为2,500kPa以下。

[0139] 差 $\delta G'$ 为120kPa以上3,000kPa以下的氟橡胶组合物可使用例如混炼机或辊炼机等来进行制备。

[0140] 更具体地说,可以举出下述各方法,但并不限于这些方法。

[0141] (1) 向密炼机中投入规定量的氟橡胶(A)与炭黑(B)、必要时使用的后述有机胺化合物和/或吸酸剂,将转子的平均剪切速度调整为50~1000(1/秒)、优选为100~

1000(1/秒)、进一步优选为 200 ~ 1000(1/秒),在混炼温度的最高温度 T_m 为 80℃ ~ 220℃ (优选 120℃ ~ 200℃) 的条件下进行混炼的方法 (即,优选以混炼时混炼物的最高温度 T_m 为 80℃ ~ 220℃、在该温度下排出的条件来进行混炼。以下相同)。另外,作为密炼机,可以举出加压捏合机、班伯里混炼机、单螺杆混炼机、双螺杆混炼机等。

[0142] (2) 向辊炼机中投入规定量的氟橡胶 (A) 与炭黑 (B)、必要时使用的后述有机胺化合物和 / 或吸酸剂,在转子的平均剪切速度为 50(1/秒) 以上、混炼温度的最高温度 T_m 为 80℃ ~ 220℃ (优选 120℃ ~ 200℃) 的条件下进行混炼的方法。

[0143] 利用上述 (1)、(2) 的方法得到的氟橡胶组合物不含有交联剂 (和 / 或交联助剂 (D))、交联促进剂等。并且,上述 (1)、(2) 的方法中的混炼可以进行 2 次以上。在进行 2 次以上的情况下,在第 2 次以后的混炼条件中,除使混炼温度的最高温度 T_m 为 140℃ 以下以外,与上述 (1)、(2) 的方法为相同条件即可。

[0144] 本发明中所用的交联性氟橡胶组合物的制备法之一例如为,在通过上述 (1)、(2) 的方法得到的、或者反复进行 2 次以上的上述 (1)、(2) 的方法得到的氟橡胶组合物中进一步配合交联剂 (C) (和 / 或交联助剂 (D)) 和交联促进剂进行混炼的方法。

[0145] 可以同时配合交联剂 (C) (和 / 或交联助剂 (D)) 与交联促进剂进行混炼,也可以先配合交联促进剂进行混炼,接着配合交联剂 (C) (和 / 或交联助剂 (D)) 进行混炼。交联剂 (C) (和 / 或交联助剂 (D)) 与交联促进剂的混炼条件中,混炼温度的最高温度 T_m 为 130℃ 以下,除此之外,与上述 (1)、(2) 的方法为相同条件即可。

[0146] 对于交联性氟橡胶组合物的其它制备法,可以举出例如下述方法:以适当的顺序向辊炼机中投入规定量的氟橡胶 (A) 与炭黑 (B)、交联剂 (C) (和 / 或交联助剂 (D)) 和交联促进剂,在转子的平均剪切速度为 50(1/秒) 以上、混炼温度的最高温度 T_m 为 130℃ 以下的条件进行混炼。

[0147] 另外,在为多元醇交联体系的情况下,可以预先将氟橡胶 (A) 与交联剂 (C) 及交联促进剂混合,制成均匀分散体进行使用。例如可以举出下述方法:首先进行氟橡胶 (A) 与多元醇系交联剂及交联促进剂的混炼,接着配合炭黑与后述的有机胺化合物进行混炼,使混炼温度的最高温度 T_m 为 80℃ ~ 220℃。并且,最后配合吸酸剂进行混炼,使混炼温度的最高温度 T_m 为 130℃ 以下。另外,在混炼时,更优选采用在平均剪切速度为 50(1/秒) 以上进行混炼的方法。

[0148] 上述差 $\delta G'$ 的范围优选在配合交联剂 (C) 和 / 或交联助剂 (D)、交联促进剂前的氟橡胶组合物中满足。另外,对于配合了交联剂 (C) 和 / 或交联助剂 (D)、交联促进剂的氟橡胶组合物,优选上述差 $\delta G'$ 也落入上述范围。

[0149] 从可得到具备上述特定的损耗模量 E'' 和储能模量 E' 的氟橡胶层的方面考虑,优选平均剪切速度为 50(1/秒) 以上。通过使平均剪切速度为 50(1/秒) 以上,可以得到所期望的常态物性和高温时的机械物性。

[0150] 平均剪切速度 (1/秒) 通过下式计算出。

[0151] 平均剪切速度 (1/秒) = $(\pi \times D \times R) / (60(\text{秒}) \times c)$

[0152] (式中,

[0153] D: 转子径或辊径 (cm)

[0154] R: 旋转速度 (rpm)

[0155] c:齿顶间隙 (tip clearance) (cm。为转子与外壳的间隙的距离、或辊之间的间隙的距离)

[0156] 对于交联剂 (C) 和 / 或交联助剂 (D)、交联促进剂,可以根据交联体系、所交联的氟橡胶 (A) 的种类 (例如共聚组成、交联性基团的有无及种类等)、所得到的复杂形状成型体的具体的用途及使用形态、以及混炼条件等来适宜选择。

[0157] 本发明中,交联助剂 (D) 指的是在后述的三嗪交联体系中引发交联反应的化合物、以及在噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系中促进交联反应的化合物。

[0158] 作为交联体系,例如可以采用过氧化物交联体系、多元醇交联体系、多元胺交联体系、噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系、三嗪交联体系等。

[0159] (过氧化物交联体系)

[0160] 在通过过氧化物交联体系进行交联的情况下,由于在交联点具有碳-碳键,因而与在交联点具有碳-氧键的多元醇交联体系以及具有碳-氮双键的多元胺交联体系相比,其具有耐化学药品性和耐蒸气性优异这样的特征。

[0161] 作为交联剂 (C) 优选过氧化物交联体系的交联剂。作为过氧化物交联体系的交联剂,只要为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过氧化物即可,具体地说,可以举出例如:1,1-双(叔丁基过氧化)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二过氧化氢、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(叔丁基过氧化)-对二异丙基苯、 α, α -双(叔丁基过氧化)-间二异丙基苯、 α, α -双(叔丁基过氧化)-间二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-3-己炔、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯等有机过氧化物。这些之中,优选2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷或2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-3-己炔。

[0162] 另外,在过氧化物交联体系中,通常优选含有交联促进剂。作为过氧化物系交联剂、特别是有机过氧化物系交联剂的交联促进剂,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-1,3,5-三嗪、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)-s-三嗪、亚磷酸三烯丙酯 (亜リン酸トリアリル)、N,N-二烯丙基丙烯酰胺、1,6-二乙烯基十二氟己烷、六烯丙基磷酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基邻苯二甲酰胺、N,N,N',N'-四烯丙基丙二酰胺、三乙烯基异氰脲酸酯、2,4,6-三乙烯基甲基三硅氧烷、三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯、三烯丙基亚磷酸酯 (トリアリルホスファイト) 等。这些之中,从交联性、交联物的物性的方面考虑,优选三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC)。

[0163] 作为适于过氧化物交联体系的氟橡胶 (A),可以使用至少含有 TFE 单元、VdF 单元或式 (1) 的含氟单体单元的全氟氟橡胶和非全氟氟橡胶中的任意一种,但特别优选为选自 VdF 系橡胶和 TFE/Pr 系橡胶组成的组中的至少一种橡胶。

[0164] 另外,从交联性的方面出发,作为适于过氧化物交联体系的氟橡胶 (A),优选含有碘原子和 / 或溴原子作为交联点的氟橡胶。作为碘原子和 / 或溴原子的含量,从物性平衡

良好的方面考虑,优选为 0.001 质量%~10 质量%、进一步优选为 0.01 质量%~5 质量%、特别优选为 0.1 质量%~3 质量%。

[0165] 作为过氧化物交联剂的混合量,相对于氟橡胶(A)100 质量份优选为 0.01 质量份~10 质量份、更优选为 0.1 质量份~9 质量份、特别优选为 0.2 质量份~8 质量份。过氧化物交联剂若小于 0.01 质量份,则有未能充分进行氟橡胶(A)的交联的倾向;若超过 10 质量份,则有物性平衡降低的倾向。

[0166] 另外,相对于氟橡胶(A)100 质量份,交联促进剂的混合量通常为 0.01 质量份~10 质量份、优选为 0.1 质量份~9 质量份。交联促进剂若少于 0.01 质量份,则有交联时间变长、无法实用的倾向;若超过 10 质量份,则有交联时间过短、并且物性平衡降低的倾向。

[0167] (多元醇交联体系)

[0168] 在通过多元醇交联体系进行交联的情况下,其具在交联点具有碳-氧键、压缩永久变形小、成型性优异这样的特征,从这方面出发是适宜的。

[0169] 作为多元醇交联剂,可以使用以往作为氟橡胶的交联剂而已知的化合物,例如可以适当使用多羟基化合物,从耐热性优异的方面考虑,特别适于使用多羟基芳香族化合物。

[0170] 作为上述多羟基芳香族化合物没有特别限定,可以举出例如 2,2-双(4-羟苯基)丙烷(下文称为双酚 A)、2,2-双(4-羟苯基)全氟丙烷(下文称为双酚 AF)、间苯二酚、1,3-二羟基苯、1,7-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯、二苯乙烯-4,4'-二醇、2,6-二羟基蒽、对苯二酚、邻苯二酚、2,2-双(4-羟苯基)丁烷(下文称为双酚 B)、4,4-双(4-羟苯基)戊酸、2,2-双(4-羟苯基)四氟二氯丙烷、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯基甲酮、三(4-羟苯基)甲烷、3,3',5,5'-四氯双酚 A、3,3',5,5'-四溴双酚 A 等。这些多羟基芳香族化合物可以为碱金属盐、碱土金属盐等,但在使用酸进行共聚物的沉析的情况下,优选不使用上述金属盐。

[0171] 这些之中,从所得到的成型品等的压缩永久变形小、成型性也优异的方面考虑,优选多羟基化合物;出于耐热性优异的原因,更优选多羟基芳香族化合物、进一步优选双酚 AF。

[0172] 另外,在多元醇交联体系中,优选通常含有交联促进剂。若使用交联促进剂,则可促进氟橡胶主链的脱氟酸反应中的分子内双键的生成、以及促进多羟基化合物向所生成的双键上的加成,从而可促进交联反应。

[0173] 作为多元醇交联体系的交联促进剂,一般使用镧化合物。作为镧化合物没有特别限定,可以举出例如季铵盐等铵化合物、季磷盐等磷镧化合物、氧镧化合物、铈化合物、环状胺、1 官能性胺化合物等,这些之中,优选季铵盐、季磷盐。

[0174] 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]-7-十一碳烯镧氯化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯镧碘化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯镧氢氧化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯镧甲基硫酸盐、8-乙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯镧氯化物、8-丙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯镧氯化物、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯镧氯化物、8-二十烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯镧氯化物、8-二十四烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯镧氯化物、8-苄基-1,8-二

氮杂双环 [5, 4, 0]-7-十一碳烯鎓氯化物 (下文称为 DBU-B)、8-苄基-1, 8-二氮杂双环 [5, 4, 0]-7-十一碳烯鎓氢氧化物、8-苄乙基-1, 8-二氮杂双环 [5, 4, 0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-(3-苄基丙基)-1, 8-二氮杂双环 [5, 4, 0]-7-十一碳烯鎓氯化物等。这些之中, 从交联性、交联物的物性的方面考虑, 优选 DBU-B。

[0175] 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、苄基三苄基氯化磷 (下文称为 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、交联物的物性的方面考虑, 优选苄基三苄基氯化磷 (BTPPC)。

[0176] 另外, 作为交联促进剂, 也可以使用季铵盐或季磷盐与双酚 AF 的固溶体、日本特开平 11-147891 号公报中公开的无氯交联促进剂。

[0177] 作为适于多元醇交联体系的氟橡胶 (A), 可以使用至少含有 TFE 单元、VdF 单元或式 (1) 的含氟单体单元的全氟氟橡胶和非全氟氟橡胶中的任意一种, 特别优选 VdF 系橡胶、TFE/Pr 系橡胶。

[0178] 作为多元醇交联剂的混合量, 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份优选为 0.01 质量份~10 质量份、更优选为 0.1 质量份~7 质量份。多元醇交联剂若小于 0.01 质量份, 则有氟橡胶 (A) 的交联未能充分进行的倾向; 若超过 10 质量份, 则有物性平衡降低的倾向。

[0179] 另外, 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份, 交联促进剂的混合量优选为 0.01 质量份~8 质量份、更优选为 0.02 质量份~5 质量份。交联促进剂若小于 0.01 质量份, 则有氟橡胶 (A) 的交联未能充分进行的倾向; 若超过 8 质量份, 则有物性平衡降低的倾向。

[0180] (多元胺交联体系)

[0181] 在通过多元胺交联进行交联而成的情况下, 其在交联点具有碳-氮双键, 具有动态机械特性优异的特征。但是, 与使用多元醇交联体系或过氧化物交联体系交联剂进行交联的情况相比, 其具有压缩永久变形增大的倾向。

[0182] 作为多元胺系交联剂, 可以举出例如 1, 6-己二胺氨基甲酸酯、N, N'-二次肉桂基-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。这些之中, 优选 N, N'-二次肉桂基-1, 6-己二胺。

[0183] 作为适于多元胺交联体系的氟橡胶 (A), 可以使用至少含有 TFE 单元、VdF 单元或式 (1) 的含氟单体单元的全氟氟橡胶和非全氟氟橡胶中的任意一种, 特别优选 VdF 系橡胶、TFE/Pr 系橡胶。

[0184] 作为多元胺系交联剂的混合量, 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份优选为 0.01 质量份~10 质量份、更优选为 0.2 质量份~7 质量份。多元胺系交联剂若小于 0.01 质量份, 则有氟橡胶 (A) 的交联未能充分进行的倾向; 若超过 10 质量份, 则有物性平衡降低的倾向。

[0185] (噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系)

[0186] 噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系为压缩永久变形小、耐热性优异的交联体系。

[0187] 作为噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系中所用的交联剂, 可以示例出:

[0188] 至少含有 2 个式 (24) 所表示的交联性反应基团的化合物:

[0189] [化 4]

[0190]



[0191] (式中, R¹相同或不同, 为 -NH₂、-NHR²、-OH 或 -SH; R²为氟原子或 1 价有机基团);

[0192] 式 (25) 所表示的化合物:

[0193] [化 5]

[0194]



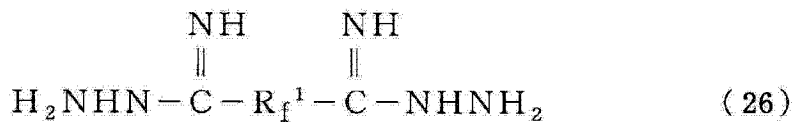
[0195] (R³为 -SO₂-、-O-、-CO-、碳原子数为 1~6 的亚烷基、碳原子数为 1~10 的全氟

亚烷基、或单键, R⁴为 $\begin{matrix} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHNH}_2 \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$);

[0196] 式 (26) 所表示的化合物:

[0197] [化 6]

[0198]

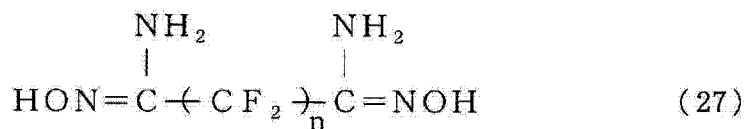


[0199] (式中, R_f¹是碳原子数为 1~10 的全氟亚烷基);

[0200] 以及式 (27) 所表示的化合物:

[0201] [化 7]

[0202]

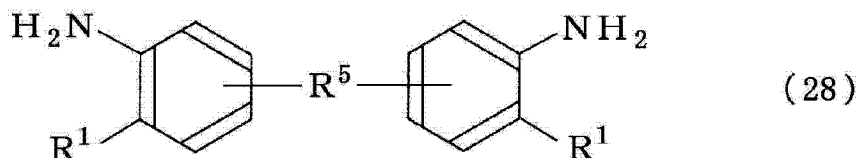


[0203] (式中, n 为 1~10 的整数); 等等。

[0204] 作为具体的交联剂, 可以举出具有 2 个式 (24) 所表示的交联性反应基团的通式 (28) 所表示的化合物:

[0205] [化 8]

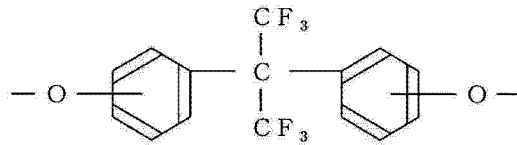
[0206]



[0207] (式中, R¹与上述相同, R⁵为 -SO₂-、-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、单键、或

[0208] [化 9]

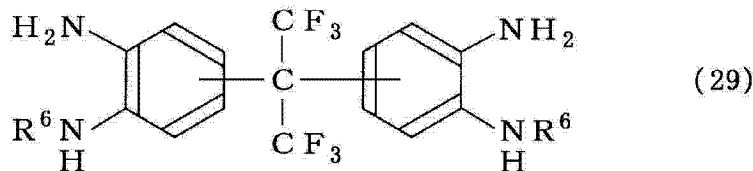
[0209]



[0210] 所表示的基团) ;2, 2- 双 (3- 氨基 -4- 羟苯基) 六氟丙烷、2, 2- 双 (3- 氨基 -4- 巯基苯基) 六氟丙烷、2, 2- 双 (3, 4- 二氨基苯基) 六氟丙烷等, 以及式 (29) 所表示的化合物 :

[0211] [化 10]

[0212]



[0213] (式中, R^6 相同或不同, 均是碳原子数为 1 ~ 10 的烷基 ; 含有氟原子的碳原子数为 1 ~ 10 的烷基 ; 苄基 ; 苄基 ; 1 ~ 5 个氢原子被氟原子和 / 或 $-CF_3$ 所取代的苯基或苄基)。

[0214] 作为它们的具体例并无限定, 可以举出例如 2, 2- 双 (3, 4- 二氨基苯基) 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- 苄基氨基) 苯基] 六氟丙烷、2, 2- 双 [3- 氨基 -4-(N- 全氟苄基氨基) 苯基] 六氟丙烷、2, 2- 双 [3- 氨基 -4-(N- 苄基氨基) 苯基] 六氟丙烷等二氨基苯酚系交联剂等。

[0215] 上述的交联剂中, 从耐热性优异、交联反应性特别良好的方面考虑, 更优选 2, 2- 双 (3- 氨基 -4- 羟苯基) 六氟丙烷 (OH-AF)、2, 2- 双 [3- 氨基 -4-(N- 苄基氨基) 苯基] 六氟丙烷 (Nph-AF)、2, 2- 双 (3, 4- 二氨基苯基) 六氟丙烷 (TA-AF)。

[0216] 另外, 从大幅改善交联速度的方面考虑, 可以在这些噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系中合用交联助剂 (D)。

[0217] 作为在噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系中合用的交联助剂 (D), 可以示例出例如 : (D1) 在 $40^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 产生氨的化合物、或 (D2) 无机氮化物颗粒。

[0218] (D1) 在 $40^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 产生氨的化合物 (产氨化合物)

[0219] 对于产氨化合物 (D1), 其在交联反应温度 ($40^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$) 产生的氨会引起交联, 从而产生固化, 同时还有交联剂促进固化。并且还有与微量的水发生反应而产生氨的化合物。

[0220] 作为产氨化合物 (D1), 优选可以举出脲或其衍生物、或铵盐, 更优选脲或铵盐。作为铵盐, 可以为有机铵盐, 也可以为无机铵盐。

[0221] 作为脲的衍生物, 还包括二脲、硫脲、脲盐酸盐、缩二脲等脲衍生物。

[0222] 作为有机铵盐, 可以示例出 : 日本特开平 9-111081 号公报、国际公开第 00/09603 号小册子、国际公开第 98/23675 号小册子所记载的化合物, 例如全氟己酸铵、全氟辛酸铵等多氟代羧酸的铵盐 ; 全氟己烷磺酸铵、全氟辛烷磺酸铵等多氟磺酸的铵盐 ; 全氟己烷磷酸铵、全氟辛烷磷酸铵等含多氟代烷基的磷酸、膦酸的铵盐 ; 苯甲酸铵、己二酸铵、邻苯二甲酸铵等非氟系的羧酸或磺酸的铵盐。其中, 从分散性的方面出发, 优选氟系的羧酸、磺酸或磷酸的铵盐 ; 另一方面, 从低成本的方面考虑, 优选非氟系的羧酸、磺酸或磷酸的铵盐。

[0223] 作为无机铵盐, 可以示例出日本特开平 9-111081 号公报所记载的化合物, 例如硫

酸铵、碳酸铵、硝酸铵、磷酸铵等,其中若考虑到交联特性,则优选磷酸铵。

[0224] 此外,还可以使用乙醛氨、六亚甲基四胺、甲脒、甲脒盐酸盐、甲脒乙酸盐、叔丁基氨基甲酸酯、苄基氨基甲酸酯、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONH}_2$ 、邻苯二甲酰胺等。

[0225] 这些产氮化合物 (D1) 可以单独使用,也可以将 2 种以上合用。

[0226] (D2) 无机氮化物颗粒

[0227] 作为无机氮化物颗粒 (D2) 没有特别限定,可以举出氮化硅 (Si_3N_4)、氮化锂、氮化钛、氮化铝、氮化硼、氮化钒、氮化锆等。这些之中,出于可提供纳米尺寸微粒的原因,优选氮化硅颗粒。另外,这些氮化物颗粒也可以 2 种以上混合使用。

[0228] 作为无机氮化物颗粒 (D2) 的粒径没有特别限定,优选为 1000nm 以下、更优选为 300nm 以下、进一步优选为 100nm 以下。下限值没有特别限定。

[0229] 另外,这些无机氮化物颗粒 (D2) 可以与产氮化合物 (D1) 合用。

[0230] 这些噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系以如下的具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶、以及具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶为对象。

[0231] (具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶)

[0232] 特定的 VdF 系橡胶是作为下述共聚物的 VdF 系橡胶,该共聚物为 VdF 与选自 TFE、HFP 和氟代(乙烯基醚)组成的组中的至少一种氟代烯烃以及含有氰基、羧基或烷氧基羰基的单体的共聚物。上述氟代烯烃优选为全氟烯烃。

[0233] 但是,为了改善低温下的脆弱性,VdF 的共聚比例大于 20 摩尔%为重要的。

[0234] 作为氟代(乙烯基醚),可以使用通式 (30) 或通式 (31) 所示物质中的 1 种或组合使用 2 种以上;

[0235] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2\text{CFY}^2\text{O})_p-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q-\text{R}_f^5$ (30)

[0236] (式中, Y^2 表示氟原子或 $-\text{CF}_3$, R_f^5 表示碳原子数为 1 ~ 5 的全氟烷基。P 表示 0 ~ 5 的整数,q 表示 0 ~ 5 的整数。)

[0237] $\text{CFX}=\text{CX}(\text{OCF}_2\text{OR})$ (31)

[0238] (式中,X 是 F 或 H;R 是碳原子数为 1 ~ 6 的直链状或者支链状的氟代烷基、碳原子数为 5 ~ 6 的环状的氟代烷基、或氟烷氧基。其中可以含有选自 H、Cl、Br、I 中的 1 ~ 2 个原子)。

[0239] 通式 (30) 或通式 (31) 所示的物质中,优选 PAVE,更优选全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚),特别优选全氟(甲基乙烯基醚)。

[0240] 这些物质可以分别单独使用、或任意组合使用。

[0241] 对于 VdF 与特定氟代烯烃的共聚比例,只要 VdF 超过 20 摩尔%即可,其中优选含有 45 摩尔% ~ 85 摩尔%VdF 与 55 摩尔% ~ 15 摩尔%特定氟代烯烃的 VdF 系橡胶,更优选含有 50 摩尔% ~ 80 摩尔%VdF 与 50 摩尔% ~ 20 摩尔%特定氟代烯烃的 VdF 系橡胶。

[0242] 作为 VdF 与特定氟代烯烃的具体组合,具体地说,优选为选自 VdF/HFP 共聚物、VdF/HFP/TFE 共聚物、VdF/PAVE 共聚物、VdF/TFE/PAVE 共聚物、VdF/HFP/PAVE 共聚物以及 VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物组成的组中的至少一种共聚物。

[0243] VdF/HFP 共聚物中,VdF/HFP 的组成优选为 45 ~ 85/55 ~ 15 摩尔%、更优选为 50 ~ 80/50 ~ 20 摩尔%、进一步优选为 60 ~ 80/40 ~ 20 摩尔%。

[0244] VdF/TFE/HFP 共聚物中,VdF/TFE/HFP 的组成优选为 40 ~ 80/10 ~ 35/10 ~ 35 摩

尔 %。

[0245] 作为 VdF/PAVE 共聚物, VdF/PAVE 的组成优选为 65 ~ 90/35 ~ 10 摩尔 %。

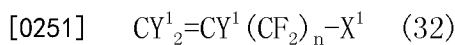
[0246] 作为 VdF/TFE/PAVE 共聚物, VdF/TFE/PAVE 的组成优选为 40 ~ 80/3 ~ 40/15 ~ 35 摩尔 %。

[0247] 作为 VdF/HFP/PAVE 共聚物, VdF/HFP/PAVE 的组成优选为 65 ~ 90/325/325 摩尔 %。

[0248] 作为 VdF/HFP/TFE/PAVE 共聚物, VdF/HFP/TFE/PAVE 的组成优选为 40 ~ 90/0 ~ 25/0 ~ 40/3 ~ 35、更优选为 40 ~ 80/325/340/3 ~ 25 摩尔 %。

[0249] 从良好的交联特性和耐热性的方面出发, 相对于 VdF 与特定氟代烯烃的总量, 含有氰基、羧基或烷氧基羰基的单体优选为 0.1 摩尔 % ~ 5 摩尔 %、更优选为 0.3 摩尔 % ~ 3 摩尔 %。

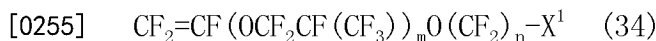
[0250] 作为含有氰基或羧基、或烷氧基羰基的单体, 可以举出例如式 (32) ~ (35) 所示的单体等:



[0252] (式中, Y¹为氢原子或氟原子, n 为 1 ~ 8 的整数)



[0254] (式中, R_f⁶为 -(OCF₂)_n-、-(OCF(CF₃))_n-、n 为 0 ~ 5 的整数)



[0256] (式中, m 为 0 ~ 5 的整数、n 为 1 ~ 8 的整数)



[0258] (式中, m 为 1 ~ 5 的整数)

[0259] (式 (32) ~ (35) 中, X¹为氰基 (-CN 基)、羧基 (-COOH 基)、或烷氧基羰基 (-COOR 基, R 是碳原子数为 1 ~ 10 的含有或不含有氟原子的烷基), 它们可以分别单独使用, 或任意组合使用。

[0260] 这些具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶可通过常规方法进行制造。

[0261] 另外, 作为这些交联性基团的导入方法, 也可以使用国际公开第 00/05959 号小册子所记载的方法。

[0262] 并且, 从加工性良好的方面考虑, 具有特定交联性基团的 VdF 系橡胶的门尼粘度 (ML₁₊₁₀(121℃)) 优选为 5 ~ 140、更优选为 5 ~ 120、特别优选为 5 ~ 100。

[0263] (具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶)

[0264] 具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶为具有下述单体单元的非全氟橡胶, 所述单体单元为: 40 摩尔 % ~ 70 摩尔 % 的 TFE 单元; 30 摩尔 % ~ 60 摩尔 % 的 Pr 单元; 以及具有氰基、羧基或烷氧基羰基的单体单元。

[0265] 另外, 也可以根据需要含有 0 ~ 15 摩尔 % 的 VdF 单元和 / 或 0 ~ 15 摩尔 % 的 PAVE 单元。

[0266] TFE 单元为 40 摩尔 % ~ 70 摩尔 %、优选为 50 摩尔 % ~ 65 摩尔 %, TFE 单元与 Pr 在该范围内可获得弹性体特性。

[0267] Pr 单元为 30 摩尔 % ~ 60 摩尔 %、优选为 35 摩尔 % ~ 50 摩尔 %, Pr 单元与 TFE 在该范围内可获得弹性体特性。

[0268] 作为具有氰基、羧基或烷氧基羰基的单体, 也包括在具有特定交联性基团的 VdF

系橡胶中所优选说明的单体,它们也可用于具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶中。

[0269] 作为可选单元的 VdF 单元或 PAVE 单元至多为 15 摩尔%,进而至多为 10 摩尔%,若超过该范围,则从耐胺性方面考虑,前者不优选;从成本的方面考虑,后者不优选。

[0270] 另外,具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶的门尼粘度 ($ML_{1+10}(121^{\circ}\text{C})$) 通常为 5 ~ 100。门尼粘度若低于 5,则交联性降低,表现不出作为交联橡胶的充分的物理特性;若超过 100,则流动性降低,成型加工性有变差的倾向。优选的门尼粘度 ($ML_{1+10}(121^{\circ}\text{C})$) 为 10 ~ 80。

[0271] 具有特定交联性基团的 TFE/Pr 系橡胶利用通常的乳液聚合法即可制造,但由于 TFE 与 Pr 的聚合速度比较慢,因而例如在利用 2 段聚合法(种子聚合法)进行制造时,可效率良好地进行制造。

[0272] 对于这些噁唑系、噻唑系、咪唑系交联剂的添加量,相对于上述特定氟橡胶 100 质量份优选为 0.1 质量份~20 质量份、更优选为 0.5 质量份~10 质量份。交联剂若小于 0.1 质量份,则有在实用上得不到充分的机械强度、耐热性、耐化学药品性的倾向;若超过 20 质量份,则交联需要花费长时间,并且有交联物变硬、无柔软性的倾向。

[0273] 在这些噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系中合用交联助剂(D)的情况下,相对于上述特定氟橡胶 100 质量份,交联助剂(D)的添加量通常为 0.01 质量份~10 质量份、优选为 0.02 质量份~5 质量份、更优选为 0.05 质量份~3 质量份。

[0274] (三嗪交联体系)

[0275] 三嗪交联体系为压缩永久变形小、耐热性优异的交联体系。在三嗪交联体系中,仅使用引发交联反应的交联助剂(D)。

[0276] 作为三嗪交联体系中所用的交联助剂(D),可以示例出例如在上述噁唑交联体系、噻唑交联体系和咪唑交联体系中可与交联剂合用的交联助剂即(D1)在 40°C ~ 330°C 产生氨的化合物、或(D2)无机氮化物颗粒。

[0277] 在作为上述噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系的对象具有特定交联性基团的氟橡胶之中,三嗪交联体系优选以交联性基团的至少 1 个为氰基的氟橡胶作为对象。

[0278] 产氨化合物(D1)的添加量根据所产生的氨量适宜选择即可,相对于上述含氰基氟橡胶 100 质量份,其添加量通常为 0.05 质量份~10 质量份、优选为 0.1 质量份~5 质量份、更优选为 0.2 质量份~3 质量份。产氨化合物若过少,则交联密度降低,因而有在实用上无法表现出充分的耐热性、耐化学药品性的倾向;若过多,则有焦化的可能性,保存稳定性有变差的倾向。

[0279] 相对于上述含氰基氟橡胶 100 质量份,无机氮化物颗粒(D2)的添加量通常为 0.1 质量份~20 质量份、优选为 0.2 质量份~5 质量份、更优选为 0.2 质量份~1 质量份。无机氮化物颗粒(D2)若小于 0.1 质量份,则交联密度降低,因而有在实用上无法表现出充分的耐热性、耐化学药品性的倾向;若超过 20 质量份,则有焦化的可能性,保存稳定性有变差的倾向。

[0280] 在本发明中,作为交联体系优选过氧化物交联体系、多元醇交联体系、噁唑交联体系、噻唑交联体系、咪唑交联体系、或三嗪交联体系,优选使用适于各交联体系的交联剂(C)或交联助剂(D)。其中,更优选使用过氧化物交联体系、噁唑交联体系、噻唑交联体系和咪唑

交联体系的交联剂；或三嗪交联体系的交联助剂。

[0281] 在用于本发明的氟橡胶组合物中，可以在无损于本发明的效果的范围内根据需要配合通常的橡胶配合物，例如填充材料、加工助剂、增塑剂、着色剂、赋粘剂、粘接助剂、吸酸剂、颜料、阻燃剂、润滑剂、光稳定剂、耐候稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、防粘剂、发泡剂、香料、油、柔软剂，以及聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺、聚酯、聚氨酯等其它聚合物等。

[0282] 作为填充材料，可以示例出：氧化钙、氧化镁、二氧化钛、氧化铝等金属氧化物；氢氧化镁、氢氧化铝、氢氧化钙等金属氢氧化物；碳酸镁、碳酸铝、碳酸钙、碳酸钡等碳酸盐；硅酸镁、硅酸钙、硅酸钠、硅酸铝等硅酸盐；硫酸铝、硫酸钙、硫酸钡等硫酸盐；合成水滑石、二硫化钼、硫化铁、硫化铜等金属硫化物；硅藻土、石棉、锌钡白（硫化锌 / 硫化钡）、石墨、氟化碳、氟化钙、焦炭、石英微粉、滑石、云母粉末、硅灰石、碳纤维、芳族聚酰胺纤维、各种晶须、玻璃纤维、有机增强剂、有机填充材料、聚四氟乙烯、云母、二氧化硅、硅藻土、粘土等。另外，作为吸酸剂，可以举出氧化钙、氧化镁、氧化铅、氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、水滑石等，它们可以单独使用或 2 种以上适宜配合使用。在前述的混炼方法中，它们可以在任一工序中添加，但优选在利用密炼机或辊炼机对氟橡胶与炭黑进行混炼时添加。

[0283] 作为加工助剂，可以示例出：硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸等高级脂肪酸；硬脂酸钠、硬脂酸锌等高级脂肪酸盐；硬脂酰胺、油酸酰胺等高级脂肪酰胺；油酸乙酯等高级脂肪酯；巴西棕榈蜡、地蜡等石油系蜡；乙二醇、甘油、二甘醇等聚二醇；凡士林、链烷烃等脂肪族烃；硅酮系油、硅酮系聚合物、低分子量聚乙烯、邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类、松香、（卤化）二烷基胺、表面活性剂、砷化合物、氟系助剂、有机胺化合物等。

[0284] 其中，在利用密炼机或辊炼机对氟橡胶 (A) 与炭黑 (B) 进行混炼时，通过共存有机胺化合物、吸酸剂，可提高增强性，从该方面考虑有机胺化合物、吸酸剂为优选的配合剂。对于混炼温度，优选在混炼温度的最高温度 T_m 达到 $80^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 来进行。

[0285] 作为有机胺化合物，可以优选举出 $R^1\text{NH}_2$ 所表示的伯胺、 $R^1R^2\text{NH}$ 所表示的仲胺、 $R^1R^2R^3\text{N}$ 所表示的叔胺。 R^1 、 R^2 、 R^3 相同或不同，均优选碳原子数为 $1 \sim 50$ 的烷基，烷基可以含有苯环作为官能团，也可以含有双键、共轭双键。另外，烷基可以为直链型，也可以为支链型。

[0286] 作为伯胺，可以举出例如椰子胺、辛胺、月桂胺、硬脂胺、油胺、牛脂胺、17- 苯基 - 十七烷基胺、十八碳 -7, 11- 二烯胺、十八碳 -7, 9- 二烯胺、十八碳 -9- 烯胺、7- 甲基 - 十八碳 -7- 烯胺等；作为仲胺，可以举出例如二硬脂胺等；作为叔胺，可以举出例如二甲基辛胺、二甲基癸胺、二甲基月桂胺、二甲基肉豆蔻胺、二甲基棕榈胺、二甲基硬脂胺、二甲基二十二烷基胺等。其中，从获得的容易性及增强性增大的方面考虑，优选碳原子数为 20 个左右的胺、特别是伯胺。

[0287] 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份，有机胺化合物的混合量优选为 0.01 质量份 \sim 5 质量份。有机胺化合物若过多，则有不易混炼的倾向；并且若过少，则有增强性降低的倾向。从增强性的方面出发，相对于氟橡胶 (A) 100 质量份，更优选的混合量为 0.1 质量份以上；从增强性的观点以及混炼容易性的方面出发，更优选的混合量为 4 质量份以下。

[0288] 作为吸酸剂，从增强性的方面出发，在前述物质之中，例如优选氢氧化钙等金属氢氧化物；氧化镁、氧化锌等金属氧化物；水滑石等，特别优选氧化锌。

[0289] 相对于氟橡胶 (A) 100 质量份，吸酸剂的混合量优选为 0.01 质量份 \sim 10 质量份。

吸酸剂若过多,则有物性降低的倾向;并且若过少,则有增强性降低的倾向。从增强性的方面出发,相对于氟橡胶(A)100质量份,更优选的混合量为0.1质量份以上;从物性的观点与混炼容易性的方面出发,该混合量优选为8质量份以下、更优选为5质量份以下。

[0290] 作为赋粘剂,可以示例出例如苯并呋喃树脂、苯并呋喃·茛树脂、苯并呋喃·茛·苯乙烯树脂、环烷烃系油、酚树脂、松香、松香酯、氢化松香衍生物、萘烯树脂、改性萘烯树脂、萘烯·酚系树脂、氢化萘烯树脂、 α -蒎烯树脂、烷基苯酚·乙炔系树脂、烷基苯酚·甲醛系树脂、苯乙烯树脂、C5系石油树脂、C9系石油树脂、脂环族系石油树脂、C5/C9共聚系石油树脂、二甲苯-甲醛系树脂、多官能甲基丙烯酸酯、多官能丙烯酸酯、金属氧化物(例如氧化镁等)、金属氢氧化物等,相对于氟橡胶(A)100质量份,其混合量优选为1质量份~20质量份。这些赋粘剂可以单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0291] 本发明的复杂形状氟橡胶成型体具有交联氟橡胶层,该交联氟橡胶层是对本发明中所用的氟橡胶组合物进行交联成型而得到的。

[0292] 本发明的复杂形状成型体可以由交联氟橡胶层的单层构成,也可以为与由其它材料构成的层进行层积而成的多层结构。

[0293] 本发明的复杂形状成型体的制造方法中,除了使用上述氟橡胶组合物作为橡胶组合物以外,可以采用现有的具有复杂形状的成型体的制造方法。例如,可以使用与复杂形状相对应的模具,对上述氟橡胶组合物进行交联成型,从模具中取出,由此来进行制造。

[0294] 用于得到复杂形状成型体的交联和成型方法适当选择即可,例如可以通过使用设有复杂形状的模具的通常的橡胶用成型机进行交联和成型来得到。作为橡胶用成型机可以使用压缩压制机(压缩プレス)、注入成型机、注射成型机等,通过加热进行交联。另外,在根据交联物的使用目的而需要进行二次交联的情况下,可以进一步施以烘箱交联。

[0295] 例如,作为制造波纹结构成型体的方法,可示例出下述方法:

[0296] (I) 制备混炼有交联剂(C)(和/或交联助剂(D))、必要时使用的交联促进剂的含有上述氟橡胶(A)与炭黑(B)的氟橡胶组合物;

[0297] (II) 将氟橡胶组合物装入设有可提供波纹结构的模具的压缩压制成型机中;

[0298] (III) 在 130°C ~ 230°C 进行交联,得到含有交联氟橡胶层的交联成型体;

[0299] (IV) 在 130°C ~ 230°C 的温度下,将所得到的交联成型体从模具中取出。

[0300] 对于所得到的交联氟橡胶层,在动态粘弹性试验(测定模式:拉伸、夹头间距离:20mm、测定温度: 160°C 、拉伸应变:1%、初始载荷:157cN、频率:10Hz)中的损耗模量 E'' 为400kPa以上6000kPa以下。上述损耗模量 E'' 是利用宽3mm×厚2mm的长方体试验片进行测定的。

[0301] 损耗模量 E'' 为上述范围时,常态物性和高温时的机械物性等特别优异。作为下限,优选为420kPa、更优选为430kPa。作为上限,优选为5900kPa、更优选为5800kPa。

[0302] 另外,对于交联氟橡胶层来说,从提高高温时的机械物性的方面考虑更优选动态粘弹性试验(测定模式:拉伸、夹头间距离:20mm、测定温度: 160°C 、拉伸应变:1%、初始载荷:157cN、频率:10Hz)中的储能模量 E' 为1500kPa以上20000kPa以下。作为下限,优选为1600kPa、更优选为1800kPa,作为上限,优选为19000kPa、更优选为18000kPa。上述储能模量 E' 是利用宽3mm×厚2mm的长方体试验片进行测定的。

[0303] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,优选

在 160℃ 具有 140% ~ 700% 的拉伸断裂伸长率。160℃ 的拉伸断裂伸长率更优选为 150% ~ 700%、进一步优选为 180% 以上、特别优选为 200% 以上、并且更优选为 650% 以下、特别优选为 600% 以下。

[0304] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,在 160℃ 具有优选为 3MPa ~ 20MPa、更优选为 3.5MPa 以上、特别优选为 4MPa 以上、并且优选为 17MPa 以下、特别优选为 15MPa 以下的拉伸断裂强度。

[0305] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,在 160℃ 具有优选为 3kN/m ~ 30kN/m、进一步优选为 4kN/m 以上、特别优选为 5kN/m 以上、并且优选为 29kN/m 以下、特别优选为 28kN/m 以下的撕裂强度。撕裂拉伸强度和拉伸断裂伸长率基于 JIS-K6251 使用 6 号哑铃进行测定。

[0306] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,优选在 200℃ 具有 110% ~ 700% 的拉伸断裂伸长率。200℃ 的拉伸断裂伸长率更优选为 120% ~ 700%、进一步优选为 150% 以上、特别优选为 200% 以上、并且更优选为 650% 以下、特别优选为 600% 以下。

[0307] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,在 200℃ 具有优选为 2MPa ~ 20MPa、更优选为 2.2MPa 以上、特别优选为 2.5MPa 以上、并且优选为 17MPa 以下、特别优选为 15MPa 以下的拉伸断裂强度。

[0308] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,在 200℃ 具有优选为 3kN/m ~ 30kN/m、更优选为 4kN/m 以上、特别优选为 5kN/m 以上、并且优选为 29kN/m 以下、特别优选为 28kN/m 以下的撕裂强度。

[0309] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,在 230℃ 优选具有 80% ~ 700% 的拉伸断裂伸长率。230℃ 的拉伸断裂伸长率更优选为 100% ~ 700%、更进一步优选为 120% 以上、特别优选为 130% 以上、并且更优选为 650% 以下、特别优选为 600% 以下。

[0310] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,在 230℃ 具有优选为 1MPa ~ 20MPa、更优选为 1.2MPa 以上、特别优选为 1.5MPa 以上、并且优选为 17MPa 以下、特别优选为 15MPa 以下的拉伸断裂强度。

[0311] 另外,对于交联氟橡胶层来说,出于复杂形状成型体的脱模性优异的原因,在 230℃ 具有优选为 3kN/m ~ 30kN/m、更优选为 4kN/m 以上、特别优选为 5kN/m 以上、并且优选为 29kN/m 以下、特别优选为 28kN/m 以下的撕裂强度。

[0312] 在制造多层结构的复杂形状成型体的情况下,可以在对上述氟橡胶组合物进行交联成型前与由其它材料构成的层进行层积,也可以在对上述氟橡胶组合物进行交联成型而形成交联氟橡胶层后与由其它材料构成的层进行层积。

[0313] 另外,在多层结构的复杂形状成型体中,作为由其它材料构成的层,可以举出:由其它橡胶构成的层、由热塑性树脂形成的层、各种纤维增强层、帆布、金属箔层等。

[0314] 作为其它橡胶,在特别要求耐化学药品性、柔软性的情况下,优选为由选自由丁腈橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯的共混橡胶、氟橡胶、环氧氯丙烷橡胶、EPDM 和丙烯酸类橡胶组成的组中的至少一种构成的橡胶,更优选由选自由丁腈橡胶或其氢化橡胶、丁腈橡胶与聚氯乙烯的共混橡胶、氟橡胶、环氧氯丙烷橡胶组成的组中的至少一种橡胶构

成。

[0315] 另外,作为热塑性树脂,优选为由选自自由氟树脂、聚酰胺系树脂、聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚氯乙烯系树脂、聚苯硫醚系树脂组成的组中的至少一种构成的热塑性树脂,更优选为由选自自由氟树脂、聚酰胺系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚苯硫醚系树脂组成的组中的至少一种构成的热塑性树脂。

[0316] 另外,在制作多层结构的复杂形状成型体的情况下,可以根据需要进行表面处理。作为该表面处理,只要为可进行粘接的处理方法即可,对其种类并无特别限制,可以举出例如等离子体放电处理或电晕放电处理等放电处理、属于湿式法的金属钠/萘溶液处理等。另外,将底漆处理(プライマー処理)作为表面处理也是适宜的。底漆处理可按照常规方法进行。实施底漆处理的情况下,尽管对未进行表面处理的氟橡胶表面也可进行处理,但若预先施以等离子体放电处理、电晕放电处理、金属钠/萘溶液处理等,之后进一步进行底漆处理,则更有效果。

[0317] 本发明的复杂形状成型体可作为下述领域的成型体使用,所述领域例如为:汽车、建设机械车辆、农业机械车辆、铁道车辆等各种产业车辆领域;工作机械、建设机械、农业机械、矿业机械、产业机器人、化学设备、涂布机、化学药品输送机械、食品工业机械、油压工具等各种工·矿业机械领域;船舶领域、航空器领域等。

[0318] 作为本发明的复杂形状成型体,可以举出例如波纹结构成型体,具体地说,可以举出例如:挠性接头、伸缩接头等接头部件;防护罩、护孔环等。

[0319] 所谓接头部件为配管和配管设备中所用的接头,其用于下述用途中:防止由配管系统产生的振动、噪音;吸收温度变化、压力变化所致的伸缩或移位;吸收尺寸变动;缓和、防止地震、地面沉降所致的影响;等等。

[0320] 挠性接头、伸缩接头可优选用作例如造船配管用、泵或压缩机等机械配管用、化学设备配管用、电气配管用、土木·水道配管用、汽车用等的复杂形状成型体。

[0321] 对于防护罩,例如可优选用作下述复杂形状成型体:等速接头防护罩、灰尘罩、齿轮齿条转向器防护罩、销(ピン)防护罩、活塞防护罩等汽车用防护罩;农业机械用防护罩、产业车辆用防护罩、建筑机械用防护罩、油压机械用防护罩、空压机械用防护罩、集中润滑机用防护罩、液体输送用防护罩、消防用防护罩、各种液化气体输送用防护罩等各种产业用防护罩;等等。

[0322] 本发明的复杂形状成型体也可适当地用于以下所示的起动阀中。可以举出汽车用、船舶用、航空器用、建设机械用、农业机械用、矿业机械用等的起动阀。例如作为船舶用起动阀是特别有用的。

[0323] 本发明的复杂形状成型体也可以适当地用于以下所示的隔膜中。

[0324] 例如,作为汽车发动机的用途,可以举出要求耐热性、抗氧化性、耐燃料性、低气体透过性等的燃料系统、排气系统、制动装置系统、驱动系统、点火系统等隔膜。

[0325] 作为汽车发动机的燃料系统中所用的隔膜,可以举出例如燃料泵用隔膜、汽化器用隔膜、压力调节器用隔膜、脉冲阻尼器用隔膜、ORVR用隔膜、罐(キャニスター)用隔膜、自动燃油开关(オートフューエルコック)用隔膜等。

[0326] 作为汽车发动机的排气系统中所用的隔膜,可以举出例如废气门用隔膜、致动器用隔膜、EGR用隔膜等。

[0327] 作为汽车发动机的制动装置系统中所用的隔膜,可以举出例如空气制动装置用隔膜等。

[0328] 作为汽车发动机的驱动系统中所用的隔膜,可以举出例如油压用隔膜等。

[0329] 作为汽车发动机的点火系统中所用的隔膜,可以举出例如配电器用隔膜等。

[0330] 作为汽车发动机以外的用途,可以举出要求耐热性、耐油性、耐化学药品性、耐蒸气性、低气体透过性等的下述用途:一般泵用隔膜、阀用隔膜、压滤机用隔膜、鼓风机用隔膜、空调机器用隔膜、控制机器用隔膜、给水用隔膜、热水供应用的输送热水的泵等中所用的隔膜、高温蒸气用隔膜、半导体装置用隔膜(例如制造工序等中所使用的试剂输送用隔膜)、食品加工处理装置用隔膜、液体储藏罐用隔膜、压力开关用隔膜、石油勘探·石油钻井用途中所用的隔膜(例如石油钻井钻头等的润滑油供给用隔膜)、快速燃气热水器或燃气表等的气体器具用隔膜、蓄电池用隔膜、悬架等空气弹簧用隔膜、船舶用螺旋输送机用隔膜、医疗用人工心脏用隔膜等。

[0331] 实施例

[0332] 接下来举出实施例说明本发明,但本发明并不限定于所述实施例。

[0333] 本发明中采用的各种物性的测定方法如下所述。

[0334] (1) 动态粘弹性试验 1(损耗模量 E'' 和储能模量 E')

[0335] (测定装置)

[0336] IT Keisoku Seigyo K. K. 制造的动态粘弹性测定装置 DVA-220

[0337] (测定条件)

[0338] 试验片:宽度 3mm×厚度 2mm 尺寸的长方体状的交联后橡胶

[0339] 测定模式:拉伸

[0340] 夹头间距离:20mm

[0341] 测定温度:160℃

[0342] 初始载荷:157cN

[0343] 频率:10Hz

[0344] 在上述条件下测定应变分散,计算出拉伸应变为 1% 的损耗模量 E'' 和储能模量 E' 。

[0345] (2) 动态粘弹性试验 2(剪切模量 G')

[0346] (测定装置)

[0347] Alpha Technology 社制造橡胶加工分析仪(型号:RPA2000)

[0348] (测定条件)

[0349] 在 100℃、1Hz 的条件下测定应变分散,求出剪切模量 G' 。此时,求出动态应变为 1%、100% 时的各 G' ,计算出 $\delta G'$ ($G'(1\%) - G'(100\%)$)。

[0350] (3) 断裂拉伸强度、拉伸断裂伸长率和撕裂强度

[0351] 使用 ORIENTEC 社制造的 RTA-1T、(株)岛津制作所制造的 AG-I,基于 JIS-K6251,使用 6 号哑铃,测定拉伸强度、拉伸断裂伸长率。测定温度为 25℃、160℃、200℃ 和 230℃。另外,使用无割口直角型试样测定撕裂强度。测定温度为 25℃、160℃、200℃。

[0352] (4) 具有复杂形状的橡胶成型体的脱模性的评价方法

[0353] 使用图 1 所示的由模具 A 与模具 B 构成的模具 ($L1=10\text{mm}\Phi$ 、 $L2=12\text{mm}$ 、 $L3=8\text{mm}$ 、 $L4=2\text{mm}$ 、成型体的厚度 2mm),投入规定量的氟橡胶终炼胶,在特定条件进行压缩成型。成型

后,利用 1.5MPaG 气流 (エア一) 进行从模具 A 中的成型体 1 的脱模。此时,将产生了龟裂 (割れ)、破裂 (裂け) 的物品作为不良品处理。进行 5 次成型,求出成型体的不良率。

[0354] (5) 门尼粘度 ($ML_{1+10}(100^{\circ}C)$)

[0355] 门尼粘度以 ASTM-D1646 和 JIS K6300 为基准进行测定。测定温度为 $100^{\circ}C$ 。

[0356] 在实施例以及比较例中,使用下述的氟橡胶、炭黑、交联剂和交联促进剂。

[0357] (氟橡胶)

[0358] A1: 将纯水 0.99L、 $CH_2=CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 的 50% 水溶液 0.2g、 $F(CF_2)_3COONH_4$ 的 50% 水溶液 1.072g 投入到 3L 的不锈钢制造的高压釜中,利用氮气对体系内进行充分置换。一边在 600rpm 进行搅拌一边升温至 $80^{\circ}C$ 后,压入单体以使初期槽内单体组成为 VdF/HFP=50/50 摩尔%、压力为 1.52MPa。接着利用氮气压入将 APS23.6mg 溶解在 5ml 的纯水中所得到的聚合引发剂溶液,引发反应。在随着聚合的进行而内压降低至 1.42MPa 的时刻压入作为追加单体的 VdF/HFP=78/22 摩尔%的混合单体,直至内压为 1.52MPa。此时压入二碘化合物 I $(CF_2)_4I$ 1.65g。反复进行升压、降压,同时每 3 小时用氮气压入 APS23.6mg/纯水 5ml 的水溶液,继续聚合反应。在追加了混合单体 333g 的时刻,放出未反应单体,冷却高压釜,得到固体成分浓度为 24.1 质量%的氟橡胶的分散体。通过 NMR 分析研究该氟橡胶的共聚组成,结果为 VdF/HFP=78/22 (摩尔%),门尼粘度 ($ML_{1+10}(100^{\circ}C)$) 为 55。将该氟橡胶作为氟橡胶 A1。

[0359] A2: 将初期槽内单体变更为 VdF/TFE/HFP=19/11/70 摩尔%、将追加单体变更为 VdF/TFE/HFP=51/20/29 摩尔%、将二碘化合物 I $(CF_2)_4I$ 变更为 1.03g,并在追加了混合单体 15g 的时刻追加 $ICH_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ 1.67g,除此之外,与氟橡胶 A1 的制造方法同样地进行聚合,得到固体成分浓度为 23.2 质量%的分散体。该氟橡胶的共聚组成为 VdF/TFE/HFP=52/22/26 (摩尔%),门尼粘度 ($ML_{1+10}(100^{\circ}C)$) 为 75。将该氟橡胶作为氟橡胶 A2。

[0360] (炭黑)

[0361] B1: HAF ($N_2SA=79m^2/g$ 、DBP 吸油量 =101ml/100g)。东海炭素株式会社制造的“SEAST3” (商品名)

[0362] B2: MT ($N_2SA=8m^2/g$ 、DBP 吸油量 =43ml/100g)。Cancarb Thermax 社制造的“N990” (商品名)

[0363] B3: FEF ($N_2SA=42m^2/g$ 、DBP 吸油量 =115ml/100g)。东海炭素株式会社制造的“SEAST S0” (商品名)

[0364] B4: ISAF ($N_2SA=119m^2/g$ 、DBP 吸油量 =114ml/100g)。东海炭素株式会社制造的“SEAST6” (商品名)

[0365] (交联剂)

[0366] 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷。日油株式会社制造的“PERHEXA 25B” (商品名)

[0367] (交联促进剂)

[0368] 三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC)。日本化成株式会社制造的“TAIC” (商品名)

[0369] (加工助剂)

[0370] 硬脂胺 (FAIMIN 86T) (花王株式会社制造)

[0371] (吸酸剂)

[0372] 氧化锌（一种）（堺化学工业株式会社制造）

[0373] 实施例 1

[0374] 使用混炼机（Toshin 株式会社制造的 TD35 100MB、转子直径：30cm、齿顶间隙：0.1cm），在前转子转速：29rpm、后转子转速：24rpm 的混炼条件下，在 100 质量份的氟橡胶 A1 中混炼 30 质量份炭黑 B1，制备氟橡胶预混胶。另外，所排出的混炼物的最高温度为 170℃。

[0375] 接着利用 8 英寸开放式辊（KANSAI ROLL Co., Ltd. 制造），在前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm 的混炼条件下，利用 30 分钟时间在氟橡胶预混胶中混炼交联剂 1 质量份、交联促进剂（TAIC）1.5 质量份、氧化锌 1 质量份，制备氟橡胶终炼胶。另外，所排出的混炼物的最高温度为 71℃。

[0376] 接着，对所得到的氟橡胶终炼胶实施动态粘弹性试验 2，求出 $\delta G'$ 。结果列于表 1。

[0377] 另外，在 160℃ 下对该氟橡胶终炼胶进行 30 分钟压制来进行交联，制作出厚度为 2mm 的片状试验片。使用所得到的交联后片材，测定拉伸断裂伸长率、拉伸强度、撕裂强度。结果列于表 2。

[0378] 进一步对所得到的交联氟橡胶实施动态粘弹性试验 1，求出损耗模量 E'' 和储能模量 E' 。结果列于表 2。

[0379] 另外，使用图 1 所示的模具，在 160℃ 进行 30 分钟交联成型的条件下，由所得到的氟橡胶终炼胶制作波纹形状的复杂形状成型体，求出不良率。结果列于表 2。

[0380] 实施例 2 ~ 3

[0381] 利用 8 英寸开放式辊（KANSAI ROLL Co., Ltd. 制造），在前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm 的条件下，利用 30 分钟在 100 质量份的氟橡胶 A1 中混炼表 1 所示量的炭黑 B1 ~ B2、交联剂、交联促进剂（TAIC）、氧化锌，制备氟橡胶终炼胶。另外，所排出的混炼物的最高温度为 70℃。

[0382] 对于所得到的氟橡胶终炼胶实施动态粘弹性试验 2，求出 $\delta G'$ 。结果列于表 1。

[0383] 接下来，在 160℃ 下对所得到的氟橡胶终炼胶进行 30 分钟压制来进行交联，制作出厚度为 2mm 的片状试验片。使用所得到的交联后片材，测定断裂拉伸强度、拉伸断裂伸长率、撕裂强度。结果列于表 2。

[0384] 进一步对所得到的交联氟橡胶实施动态粘弹性试验 1，求出损耗模量 E'' 和储能模量 E' 。结果列于表 2。

[0385] 另外，使用图 1 所示的模具，在 160℃ 进行 30 分钟交联成型的条件下，由所得到的氟橡胶终炼胶制作波纹形状的复杂形状成型体，求出不良率。结果列于表 2。

[0386] 实施例 4

[0387] 使用混炼机（（株）Moriyama 制造的 MixLabo 0.5L、转子直径：6.6cm、齿顶间隙：0.05cm），在前转子转速：60rpm、后转子转速：50rpm 的混炼条件下，在 100 质量份氟橡胶 A1 中混炼 20 质量份炭黑 B3、0.5 质量份硬脂胺、1.0 质量份氧化锌，制备氟橡胶预混胶。另外，所排出的混炼物的最高温度为 175℃。

[0388] 使用 8 英寸开放式辊（KANSAI ROLL Co., Ltd. 制造），在前辊转速为 21rpm、后辊转速为 19rpm、辊间隙为 0.1cm 的混炼条件下，利用 30 分钟的时间在所得到的氟橡胶预混胶 121.5 质量份中混炼交联剂 0.75 质量份、交联促进剂（TAIC）0.5 质量份、硬脂胺 0.5 质

量份,制备氟橡胶终炼胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 71℃。

[0389] 接下来,对所得到的氟橡胶终炼胶实施动态粘弹性试验 2,求出 $\delta G'$ 。结果列于表 1。

[0390] 另外,在 170℃ 下对该氟橡胶终炼胶进行 30 分钟压制来进行交联,制作出厚度为 2mm 的片状试验片。使用所得到的交联后片材,测定拉伸断裂伸长率、拉伸强度、撕裂强度。结果列于表 2。

[0391] 进一步对所得到的交联氟橡胶实施动态粘弹性试验 1,求出损耗模量 E'' 和储能模量 E' 。结果列于表 2。

[0392] 另外,使用图 1 所示的模具,在于 170℃ 进行 30 分钟交联成型的条件下,由所得到的氟橡胶终炼胶制作波纹形状的复杂形状成型体,求出不良率。结果列于表 2。

[0393] 实施例 5

[0394] 除了将炭黑变更为炭黑 B4 以外,在与实施例 4 同样的条件下制备氟橡胶预混胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 168℃。并且,除了将交联促进剂 (TAIC) 变更为 4 质量份以外,在与实施例 4 同样的条件下制备氟橡胶终炼胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 73℃。

[0395] 接下来,对所得到的氟橡胶终炼胶实施动态粘弹性试验 2,求出 $\delta G'$ 。结果列于表 1。

[0396] 另外,在 170℃ 下对该氟橡胶终炼胶进行 30 分钟压制来进行交联,制作出厚度为 2mm 的片状试验片。使用所得到的交联后片材,测定拉伸断裂伸长率、拉伸强度、撕裂强度。结果列于表 2。

[0397] 进一步对所得到的交联氟橡胶实施动态粘弹性试验 1,求出损耗模量 E'' 和储能模量 E' 。结果列于表 2。

[0398] 另外,使用图 1 所示的模具,在于 170℃ 进行 30 分钟交联成型的条件下由所得到的氟橡胶终炼胶制作波纹形状的复杂形状成型体,求出不良率。结果列于表 2。

[0399] 表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
配比(质量份)					
氟橡胶 A1	100	100	100	100	100
氟橡胶 A2	—	—	—	—	—
炭黑 B1	30	30	—	—	—
炭黑 B2	—	—	30	—	—
炭黑 B3	—	—	—	20	—
炭黑 B4	—	—	—	—	20
交联促进剂	1.5	1.5	1.5	0.5	4
交联剂	1	1	1	0.75	0.75
氧化锌	1	1	1	1	1
硬脂胺	—	—	—	1	1
差 $\delta G'(G'(1\%) - G'(100\%))$	481	432	176	430	559

[0400]

[0401] 表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
压制交联条件	160℃ 30 分	160℃ 30 分	160℃ 30 分	170℃ 30 分	170℃ 30 分
交联物的机械物性					
测定温度 25℃					
拉伸断裂强度 (MPa)	22.6	22.5	11.3	13.4	23.1
拉伸断裂伸长率 (%)	478	486	494	798	433
撕裂强度 (kN/m)	47.4	42.7	33.3	36.0	43.2
测定温度 160℃					
拉伸断裂强度 (MPa)	7.2	6.3	3.5	3.5	6.0
拉伸断裂伸长率 (%)	344	308	194	429	233
撕裂强度 (kN/m)	15.6	17.4	11.9	10.3	17.2
测定温度 200℃					
拉伸断裂强度 (MPa)	5.9	5.6	2.7	2.9	4.9
拉伸断裂伸长率 (%)	275	266	143	365	203
撕裂强度 (kN/m)	13.4	14.6	12.2	9.2	14.8
测定温度 230℃					
拉伸断裂强度 (MPa)	4.5	4.5	2.4	2.2	3.7
拉伸断裂伸长率 (%)	215	224	128	266	147
动态粘弹性试验 (160℃)					
储能模量 E' (kPa)	9486	8589	4862	3588	10656
损耗模量 E'' (kPa)	2078	1804	523	906	1970
波纹成型体的评价					
不良率 (%)	0	0	20	20	0

[0403] 实施例 6

[0404] 在混炼机 ((株)Moriyama 制造的 MixLabo0.5L、转子直径 :6.6cm、齿顶间隙 :0.05cm) 中变更为前转子转速 :120rpm、后转子转速 :107rpm,除此以外,在与实施例 5 同样的条件下制备氟橡胶预混胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 175℃。另外,除了将交联促进剂 (TAIC) 变更为 0.5 质量份以外,在与实施例 5 同样的条件下制备氟橡胶终炼胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 72℃。

[0405] 接下来,对所得到的氟橡胶终炼胶实施动态粘弹性试验 2,求出 $\delta G'$ 。结果列于表 3。

[0406] 另外,在 170℃下对该氟橡胶终炼胶进行 30 分钟压制来进行交联,制作出厚度为 2mm 的片状试验片。使用所得到的交联后片材,测定拉伸断裂伸长率、拉伸强度、撕裂强度。结果列于表 4。

[0407] 进一步对所得到的交联氟橡胶实施动态粘弹性试验 1,求出损耗模量 E'' 和储能模量 E'。结果列于表 4。

[0408] 另外,使用图 1 所示的模具,在于 170℃进行 30 分钟交联成型的条件下由所得到的

氟橡胶终炼胶制作波纹形状的复杂形状成型体,求出不良率。结果列于表 4。

[0409] 实施例 7

[0410] 除了将氟橡胶变更为氟橡胶 A2 以外,在与实施例 6 同样的条件下制备氟橡胶预混胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 170℃。并在与实施例 6 同样的条件下制备氟橡胶终炼胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 70℃。

[0411] 接下来,对所得到的氟橡胶终炼胶实施动态粘弹性试验 2,求出 $\delta G'$ 。结果列于表 3。

[0412] 另外,在 170℃ 下对该氟橡胶终炼胶进行 30 分钟压制来进行交联,制作出厚度为 2mm 的片状试验片。使用所得到的交联后片材,测定拉伸断裂伸长率、拉伸强度、撕裂强度。结果列于表 4。

[0413] 进一步对所得到的交联氟橡胶实施动态粘弹性试验 1,求出损耗模量 E'' 和储能模量 E' 。结果列于表 4。

[0414] 另外,使用图 1 所示的模具,在于 170℃ 进行 30 分钟交联成型的条件下由所得到的氟橡胶终炼胶制作波纹形状的复杂形状成型体,求出不良率。结果列于表 4。

[0415] 比较例 1

[0416] 除将炭黑变更为炭黑 B2 以外,在与实施例 7 同样的条件下制备氟橡胶预混胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 170℃。并在与实施例 6 同样的条件下制备氟橡胶终炼胶。另外,所排出的混炼物的最高温度为 70℃。

[0417] 对于所得到的氟橡胶终炼胶实施动态粘弹性试验 2,求出 $\delta G'$ 。结果列于表 3。

[0418] 接下来,在 170℃ 下对所得到的氟橡胶终炼胶进行 30 分钟压制来进行交联,制作出厚度为 2mm 的片状试验片。使用所得到的交联后片材,测定断裂拉伸强度、拉伸断裂伸长率、撕裂强度。结果列于表 4。

[0419] 进一步对所得到的交联氟橡胶实施动态粘弹性试验 1,求出损耗模量 E'' 和储能模量 E' 。结果列于表 4。

[0420] 另外,使用图 1 所示的模具,在于 170℃ 进行 30 分钟交联成型的条件下由所得到的氟橡胶终炼胶制作波纹形状的复杂形状成型体,求出不良率。结果列于表 4。

[0421] 表 3

[0422]

	实施例 6	实施例 7	比较例 1
配比(质量份)			
氟橡胶 A1	100	—	—
氟橡胶 A2	—	100	100
炭黑 B1	—	—	—
炭黑 B2	—	—	20
炭黑 B3	—	—	—
炭黑 B4	20	20	—
交联促进剂	0.5	0.5	0.5
交联剂	0.75	0.75	0.75
氧化锌	1	1	1
硬脂胺	1	1	1
差 $\delta G'(G'(1\%) - G'(100\%))$	652	609	152

[0423] 表 4

	实施例 6	实施例 7	比较例 1
压制交联条件	170℃ 30 分	170℃ 30 分	170℃ 30 分
交联物的机械物性			
测定温度 25℃			
拉伸断裂强度 (MPa)	19.6	21.6	10.5
拉伸断裂伸长率 (%)	688	348	540
撕裂强度 (kN/m)	39.0	34.4	20.6
测定温度 160℃			
拉伸断裂强度 (MPa)	3.8	4.6	1.3
拉伸断裂伸长率 (%)	404	190	57
撕裂强度 (kN/m)	14.8	13.2	5.4
测定温度 200℃			
拉伸断裂强度 (MPa)	3.2	3.8	1.0
拉伸断裂伸长率 (%)	343	166	45
撕裂强度 (kN/m)	12.7	11.4	4.6
测定温度 230℃			
拉伸断裂强度 (MPa)	2.5	2.9	0.9
拉伸断裂伸长率 (%)	263	118	32
动态粘弹性试验 (160℃)			
储能模量 E' (kPa)	6084	9156	3169
损耗模量 E'' (kPa)	1492	1676	381
波纹成型体的评价			
不良率 (%)	0	0	100

[0425] 符号说明

[0426] 1 :成型体

[0427] 12、22 :凸部

[0428] 21 :起动阀

[0429] 23 :吐出侧 (发动机侧) 软管

[0430] 24 :吸入侧 (燃料箱侧) 软管

[0431] H1 :成型体凸部的高度 W1 :成型体凸部的宽度

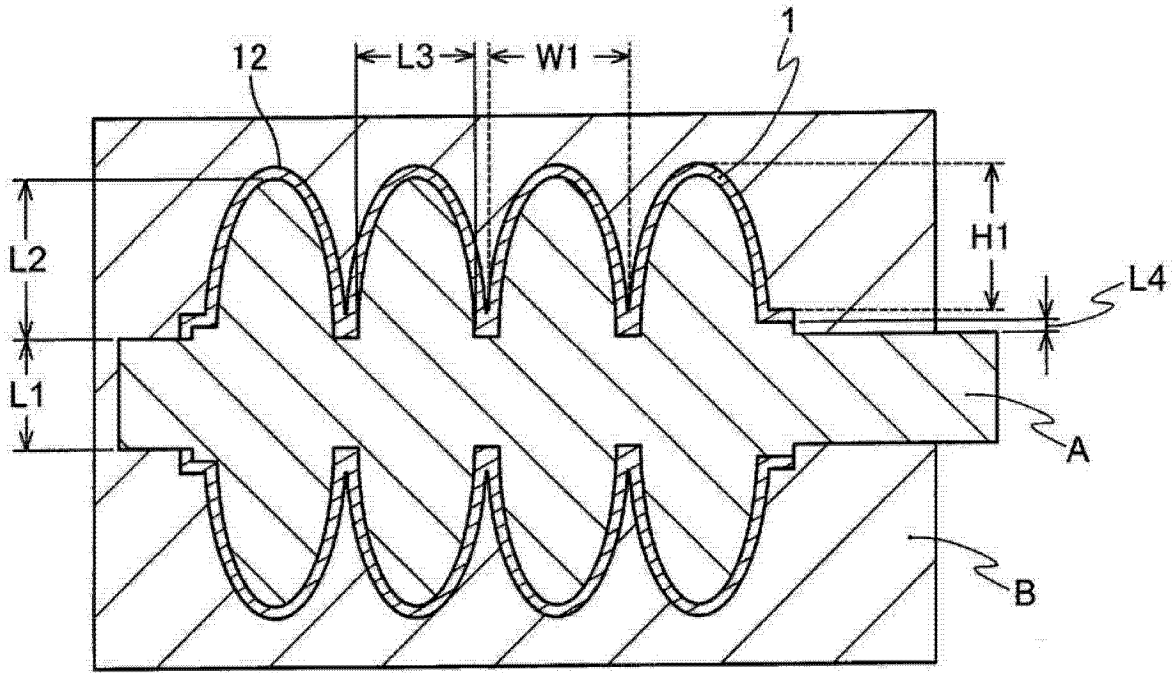


图 1

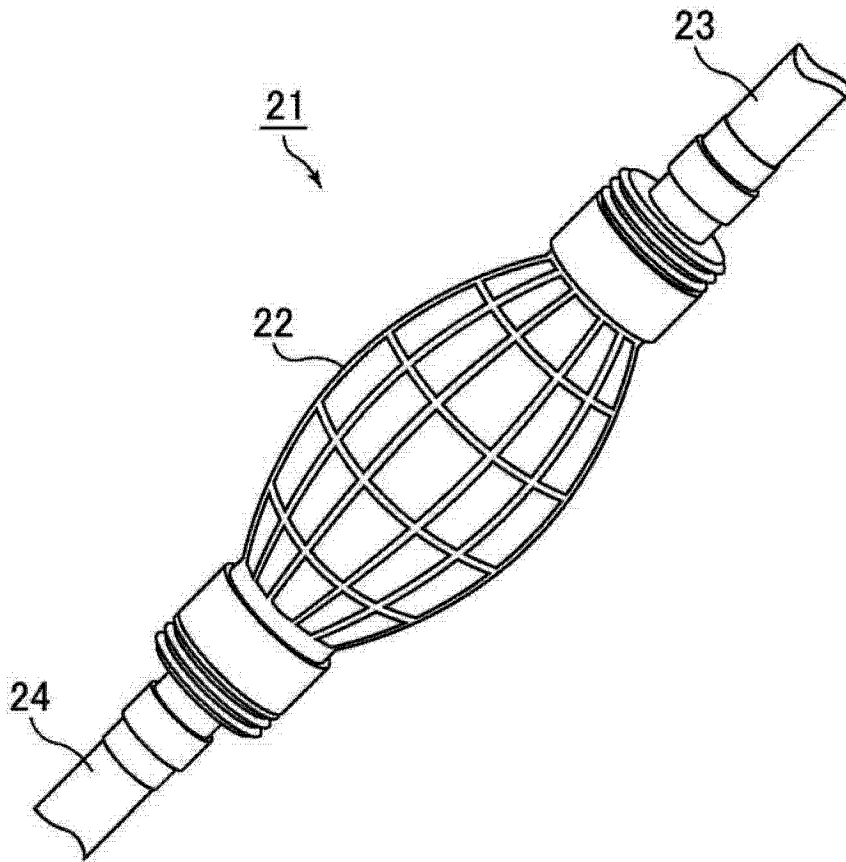


图 2