



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I711636 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：105131653

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F210/00 (2006.01)

C08F214/18 (2006.01)

C08F216/12 (2006.01)

C08F2/38 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2015/10/01 日本

2015-196146

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72)發明人：八木啟介 YAGI, KEISUKE (JP) ; 巨勢丈裕 KOSE, TAKEHIRO (JP) ; 長井宏樹

NAGAI, HIROKI (JP) ; 安田智子 YASUDA, SATOKO (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

CN 104583253A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

含氟彈性共聚物、其製造方法、交聯橡膠及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種可獲得抗拉強度優異且高溫條件下之壓縮永久應變小之交聯橡膠的含氟彈性共聚物、該含氟彈性共聚物之製造方法、交聯橡膠及該交聯橡膠之製造方法。一種含氟彈性共聚物，具有單體(a)、(b)及(c)之構成單元，更具有碘原子。單體(a)：選自於由四氟乙烯、六氟丙烯、二氟亞乙烯、氯三氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)所構成群組中之 1 種以上。單體(b)：選自於由下述式(I)所示化合物所構成群組中之 1 種以上。 $CR^1R^2=CR^3-R^4-CR^5=CR^6R^7\cdots(I)$  (式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及  $R^7$  分別獨立表示氫原子、氟原子或甲基， $R^4$  表示可有醚性氧原子安插於碳原子間之碳原子數 1~10 之全氟伸烷基。)單體(c)：選自於由乙烯及丙烯所構成群組中之 1 種以上。



# 公告本

申請日：105/09/30

I711636 案號：105131653

IPC分類：.09.30

**C08F 210/00** (2006.01)

**C08F 214/18** (2006.01)

**C08F 216/12** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

**C08J 3/24** (2006.01)

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

含氟彈性共聚物、其製造方法、交聯橡膠及其製造方法

### 【中文】

本發明提供一種可獲得抗拉強度優異且高溫條件下之壓縮永久應變小之交聯橡膠的含氟彈性共聚物、該含氟彈性共聚物之製造方法、交聯橡膠及該交聯橡膠之製造方法。

一種含氟彈性共聚物，具有單體(a)、(b)及(c)之構成單元，更具有碘原子。

單體(a)：選自於由四氟乙烯、六氟丙烯、二氟亞乙烯、氯三氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)所構成群組中之1種以上。

單體(b)：選自於由下述式(I)所示化合物所構成群組中之1種以上。



(式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 及 $R^7$ 分別獨立表示氫原子、氟原子或甲基， $R^4$ 表示可有醚性氧原子安插於碳原子間之碳原子數1~10之全氟伸烷基。)

單體(c)：選自於由乙烯及丙烯所構成群組中之1種以上。

【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】

含氟彈性共聚物、其製造方法、交聯橡膠及其製造方法

## 【技術領域】

### 【0001】 發明領域

本發明係關於含氟彈性共聚物、含氟彈性共聚物之製造方法、交聯橡膠及交聯橡膠之製造方法。

## 【先前技術】

### 【0002】 發明背景

含氟彈性共聚物基於耐熱性、耐藥性、耐油性、耐候性等優異，所以適合在經系聚合物無法承受之嚴酷環境下使用。含氟彈性共聚物周知有二氟亞乙烯/六氟丙烯系共聚物、四氟乙烯/丙烯系共聚物、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)系共聚物等。

【0003】 一般而言，含氟彈性共聚物的反應性貧乏，所以在形成交聯橡膠時爲了提升過氧化物的交聯反應性，會於製造含氟彈性共聚物時使用含有碘原子之含氟鏈轉移劑(專利文獻 1)。但，在專利文獻 1 所記載之製造方法中，聚合速度很慢，含氟彈性共聚物之生產性非常低。又，所得含氟彈性共聚物的交聯反應性不夠充分，連壓縮永久應變等之交聯橡膠物性都無法滿足。

基於改善上述交聯反應性及交聯橡膠物性之目的，專利文獻 2 提議了一種含氟彈性共聚物，其係使特定的含氟單體與選自於由巴豆酸乙烯酯、己二酸乙烯酯及 1,4-丁二醇二乙基醚所構成群組中之單體，在具有碘原子之含氟鏈轉移劑之存在下共聚合而獲得。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻 1：日本特開平 5-222130 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2010/053056 號

## 【發明內容】

## 【0005】 發明概要

發明欲解決之課題

然而，針對專利文獻 1、2 之含氟彈性共聚物希望能進一步提升交聯反應性及交聯橡膠物性。尤其，力求能提升比習知更嚴酷之高溫條件下的壓縮永久應變等交聯橡膠物性。

【0006】 本發明目的在於提供一種可獲得抗拉強度優異且高溫條件下之壓縮永久應變小之交聯橡膠的含氟彈性共聚物、該含氟彈性共聚物之製造方法、交聯橡膠及該交聯橡膠之製造方法。

用以解決課題之手段

【0007】 [1]一種含氟彈性共聚物，其特徵在於：具有碘原子並且具有以下述單體(a)為主體之構成單元(A)、以下述單體(b)為主體之構成單元(B)及以下述單體(c)為主體之構成單元(C)；

單體(a)：選自於由四氟乙烯、六氟丙烯、二氟亞乙烯、氯三氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)所構成群組中之 1 種以上；

單體(b)：選自於由下述式(I)所示化合物所構成群組中之 1 種以上；



(式中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  分別獨立表示氫原子、氟原子或甲基， $\text{R}^4$  表示碳原子數 1~10 之全氟伸烷基或是於該全氟伸烷基之兩末端、一末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基)；

單體(c)：選自於由乙烯及丙烯所構成群組中之 1 種以上。

【0008】 [2]如上述[1]記載之含氟彈性共聚物，其中相對於前述含氟彈性共聚物之總構成單元，前述構成單元(B)之含量為 0.1~1.5 莫耳 %。

[3]如上述[1]或[2]記載之含氟彈性共聚物，其中前述構成單元(A)相對於前述構成單元(C)之莫耳比((A)/(C))為 30/70~99/1。

[4]如上述[1]~[3]中任一項記載之含氟彈性共聚物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  為氟原子或氫原子。

[5]如上述[1]~[4]中任一項記載之含氟彈性共聚物，其中前述單體(b)為選自於由  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$  及  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$  所構成群組中之一種以上。

[6]如上述[1]~[5]中任一項記載之含氟彈性共聚物，其中相對於前述含氟彈性共聚物之總質量，該含氟彈性共聚物中所含碘原子含量為 0.01~5 質量%。

[7]如上述[1]~[6]中任一項記載之含氟彈性共聚物，其中前述單體(a)為四氟乙烯，前述單體(c)為丙烯，且前述構成單元(A)相對於前述構成單元(C)之莫耳比((A)/(C))為 40/60~60/40。

**【0009】** [8]一種含氟彈性共聚物之製造方法，其特徵在於：在自由基聚合引發劑及通式  $\text{RI}_2$ (式中，R 為碳原子數 3 以上之伸烷基或全氟伸烷基)所示碘化合物之存在下，使下述單體(a)、下述單體(b)及下述單體(c)共聚；

單體(a)：選自於由四氟乙烯、六氟丙烯、二氟亞乙烯、氯三氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)所構成群組中之 1 種以上；

單體(b)：選自於由下述式(I)所示化合物所構成群組中之 1 種以上；  

$$\text{CR}^1\text{R}^2=\text{CR}^3-\text{R}^4-\text{CR}^5=\text{CR}^6\text{R}^7\cdots\text{(I)}$$

(式中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  分別獨立表示氫原子、氟原子或甲基， $\text{R}^4$  表示碳原子數 1~10 之全氟伸烷基或是於該全氟伸烷基之兩末端、一末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基)；

單體(c)：選自於由乙烯及丙烯所構成群組中之 1 種以上。

[9]如上述[8]記載之含氟彈性共聚物之製造方法，其聚合溫度在  $0^\circ\text{C}$ ~ $60^\circ\text{C}$  之範圍。

[10]一種交聯橡膠，係由如上述[1]~[7]中任一項記載之含氟彈性共聚物交聯而成。

[11]一種交聯橡膠之製造方法，其特徵在於：以有機過氧化物使如上述[1]~[7]中任一項記載之含氟彈性共聚物交聯而獲得交聯橡膠。

[12]一種交聯性組成物，其含有如上述[1]~[7]中任一項記載之含氟

彈性共聚物及有機過氧化物。

[13]如上述[12]記載之交聯性組成物，其更含有選自交聯助劑、加工助劑、充填劑及補強劑中之至少 1 種添加劑。

發明效果

**【0010】** 本發明之含氟彈性共聚物有優異的交聯反應性。另，藉由本發明之含氟彈性共聚物，可獲得抗拉強度優異且高溫條件下之壓縮永久應變小之交聯橡膠。

根據本發明之含氟彈性共聚物之製造方法，可輕易地製造上述本發明之含氟彈性共聚物。

本發明之交聯橡膠具有優異的交聯橡膠物性，如抗拉強度優異、即使在 200~250°C 之高溫下壓縮永久應變也很小等。

根據本發明之交聯橡膠之製造方法，可輕易地製造上述具有優異的交聯橡膠物性之交聯橡膠。

**【實施方式】**

**【0011】** 用以實施發明之形態

以下分別將四氟乙烯表記為 TFE，六氟丙烯表記為 HFP，二氟亞乙烯表記為 VdF，氯三氟乙烯表記為 CTFE，全氟(烷基乙烯基醚)表記為 PAVE，全氟(甲基乙烯基醚)表記為 PMVE，全氟(丙基乙烯基醚)表記為 PPVE。

又，以各單體為主體之構成單元係於各單體名附上「單元」來表示(例如，「TFE 單元」)。另，以丙烯為主體之構成單元表記為「P 單元」。

**【0012】** <含氟彈性共聚物>

本發明之含氟彈性共聚物具有碘原子並且具有以單體(a)為主體之構成單元(A)、以單體(b)為主體之構成單元(B)及以單體(c)為主體之構成單元(C)。

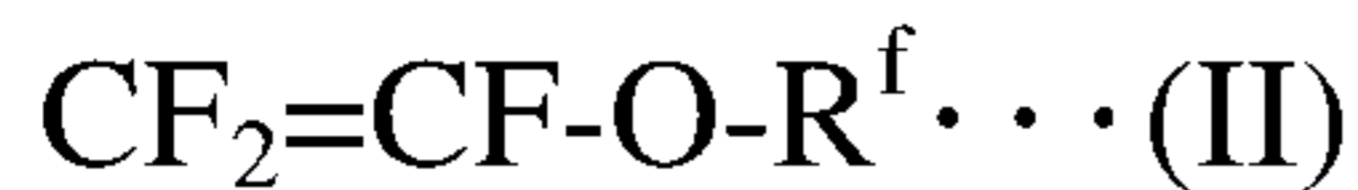
另，以下，亦將本發明之含氟彈性共聚物表記為「共聚物 X」。

**【0013】** 單體(a)係選自於由 TFE、HFP、VdF、CTFE 及 PAVE

所構成群組中之 1 種以上。

從獲得優異的交聯反應性的觀點來看，單體(a)以選自於由 TFE、HFP、VdF 及 PAVE 所構成群組中之 1 種以上較佳，TFE 最佳。

【0014】 PAVE 以下述式(II)所示單體為宜。



式(II)中， $\text{R}^f$  表示碳原子數 1~8 之可含醚性氧原子之全氟烷基。 $\text{R}^f$  之碳原子數宜為 1~6，1~5 較佳。

【0015】 PAVE 之具體例可列舉 PMVE、全氟(乙基乙烯基醚)、PPVE、全氟(3,6-二氧雜-1-庚烯)、全氟(3,6-二氧雜-1-辛烯)、全氟(5-甲基-3,6-二氧雜-1-壬烯)等。

【0016】 單體(b)係選自於由下述式(I)所示單體所構成群組中之 1 種以上。



式(I)中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  分別獨立表示氫原子、氟原子或甲基， $\text{R}^4$  表示碳原子數 1~10 之全氟伸烷基或是於該全氟伸烷基之兩末端、一末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基。

【0017】 從提高共聚物 X 之交聯反應性及耐熱性的觀點來看，上述化合物之  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  宜為氟原子或氫原子， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  全部為氟原子或該等全部為氫原子較佳， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  全部為氟原子尤佳。

$\text{R}^4$  可為直鏈亦可為支鏈，以直鏈為佳。 $\text{R}^4$  之碳原子數宜為 2~8，3~7 較佳，3~6 更佳，3~5 尤佳。另， $\text{R}^4$  中之前述醚性氧原子宜為 0~3 個，1 個或 2 個較佳。1 個或 2 個醚性氧原子宜存在於全氟伸烷基之末端。 $\text{R}^4$  若在該等適宜範圍內，交聯橡膠之抗拉強度即佳，且高溫下之壓縮永久應變更小。

【0018】 單體(b)可列舉如於碳原子數 1~10 之全氟伸烷基兩末端分別透過或未透過醚性氧鍵結有乙烯基或三氟乙烯基之化合物等。

單體 (b) 之適宜具體例可列舉  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、



$\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ 。具有該等化合物之至少 1 種的共聚物 X 尤其有優異的交聯反應性，交聯後(加硫後)之交聯橡膠有優異的抗拉強度，且高溫下之壓縮永久應變更小。

【0019】 使式(I)所示單體(b)共聚合，聚合中位在單體(b)兩末端的聚合性雙鍵之一部分就會進行反應而獲得具有支鏈之共聚物 X。

【0020】 單體(c)係選自於由乙烯及丙烯所構成群組中之 1 種以上。單體(c)以丙烯為宜。

【0021】 相對於共聚物 X 之總構成單元，構成單元(B)之含量宜為 0.1~1.5 莫耳%，0.15~0.8 莫耳%較佳，0.25~0.6 莫耳%更佳。

若在上述範圍之下限值以上，交聯反應性即佳，且交聯橡膠之抗拉強度佳，在高溫下之壓縮永久應變更小。

若在上述範圍之上限值以下，即可維持上述作為交聯橡膠的優異物性，且可確切防止或進一步減低在高溫下施加彎折等應力時的破裂。

【0022】 構成單元(A)比構成單元(C)之莫耳比[(A)/(C)]宜為 30/70~99/1，30/70~70/30 較佳，40/60~60/40 更佳。若在此範圍內，交聯橡膠物性即佳，且耐熱性、耐藥性、耐油性及耐候性佳。

【0023】 就共聚物 X 來說，構成單元(A)及構成單元(C)之組合具體例可列舉下述組合 1~4 等。又因共聚物 X 之交聯反應性優異且交聯橡膠之機械特性、耐熱性、耐藥性、耐油性及耐候性佳，故以組合 1、組合 2、組合 4 較佳，組合 1 更佳。

【0024】 組合 1：TFE 單元與 P 單元之組合

組合 2：TFE 單元、P 單元與 VdF 單元之組合

組合 3：TFE 單元、P 單元與 PPVE 單元之組合

組合 4：TFE 單元、P 單元與 PMVE 單元之組合

【0025】 組合 1~4 之共聚合組成宜為下述莫耳比。若為下述莫耳比，共聚物之交聯反應性更佳，而且交聯橡膠之機械特性、耐熱性、耐藥性、耐油性及耐候性佳。

組合 1：TFE 單元/P 單元=40/60~60/40(莫耳比)

組合 2：TFE 單元/P 單元/VdF 單元=40~59/59~40/1~10(莫耳比)

組合 3：TFE 單元/P 單元/PPVE 單元=30~60/10~40/10~40(莫耳比)

組合 4：TFE 單元/P 單元/PMVE 單元=30~60/10~40/10~40(莫耳比)

【0026】 共聚物 X 除了含有單體(a)、單體(b)及單體(c)，還可在不損及本發明效果之範圍內含有以該等以外之單體為主體的構成單元。其他單體可列舉含氟系單體及非氟系單體。

含氟系單體可列舉氟乙烯、五氟丙烯、全氟環丁烯、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 等(全氟烷基)乙烯類等。

非氟系單體可列舉異丁烯、戊烯等 $\alpha$ -烯烴類、甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚等乙烯基醚類、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、羊油酸乙烯酯、羊羧酸乙烯酯等乙烯酯類等。

以其他單體為主體之構成單元含量在共聚物 X 中宜佔 0.001~2.0 莫耳%，0.01~1.0 莫耳%較佳，0.01~0.5 莫耳%尤佳。

【0027】 亦可使用具碘原子之單體作為其他單體。若使具碘原子之單體行共聚合，即可於共聚物 X 之側鏈亦導入碘原子。

具碘原子之單體可列舉碘乙烯、4-碘-3,3,4,4-四氟-1-丁烯、2-碘-1,1,2,2-四氟-1-乙基氧基乙烷、2-碘乙基乙烯基醚、碘化烯丙基、1,1,2,3,3,3-六氟-2-碘-1-(全氟乙基氧基)丙烷、3,3,4,5,5,5-六氟-4-碘戊烯、碘三氟乙烯、2-碘全氟(乙基乙烯基醚)等。

【0028】 以具碘原子之單體為主體的構成單元含量在共聚物 X 中宜佔 0.001~2.0 莫耳%，0.01~1.0 莫耳%較佳，0.01~0.5 莫耳%尤佳。

【0029】 共聚物 X 之儲存彈性模數  $G'$  宜為 100kPa~600kPa，200kPa~500kPa 較佳，200kPa~400kPa 更佳。儲存彈性模數  $G'$  大表示聚合物之分子量大，分子鏈纏結的密度也高。在此，儲存彈性模數  $G'$  係按 ASTM D5289 及 D6204，在溫度 100°C、振幅 0.5 度、振動數 50 次/分下測得之值。

【0030】 共聚物 X 中之碘原子宜位在該共聚物 X(高分子鏈)之末端。在此，所謂末端係表示共聚物 X 之主鏈末端及支鏈末端兩者。碘原子宜為源自後述作為鏈轉移劑發揮作用之碘化合物的碘原子。

共聚物 X 中所含碘原子不限於源自上述碘化合物，例如，若為前述具有以具碘原子之單體為主體之構成單元的共聚物 X，亦包含該構成單元中之碘原子。

共聚物 X 中之碘原子含量宜為 0.01~5.0 質量%，0.05~2.0 質量%較佳，0.05~1.0 質量%最佳。

碘原子含量若在上述範圍內，共聚物 X 之交聯反應性便更為優異，交聯橡膠之機械特性也更佳。

【0031】 共聚物 X 之交聯特性指標可列舉以後述實施例之方法進行測定的  $M_H-M_L$ (交聯度)。通常，交聯度數值愈大表示交聯反應性愈高。共聚物 X 之上述交聯度宜為 55dNm~150dNm，65dNm~140dNm 較佳，70dNm~130dNm 更佳。

交聯度若在上述範圍，交聯反應便可以適當的速度進行，交聯橡膠之抗拉強度即佳，高溫下之壓縮永久應變更小。

【0032】 共聚物 X 宜利用以下說明之共聚物 X 之製造方法來製造，但不限於以下述製造方法所製造者。

#### 【0033】 <含氟彈性共聚物之製造方法>

本發明之共聚物 X 之製造方法係在自由基聚合引發劑及通式  $RI_2$ (式中，R 為碳原子數 3 以上之伸烷基或全氟伸烷基)所示碘化合物之存在下，使前述單體(a)、前述單體(b)及前述單體(c)共聚之方法。

【0034】 本發明中通式  $RI_2$  所示碘化合物係碳原子數 3 以上之伸烷基或全氟伸烷基兩末端鍵結有碘原子之化合物。具體例可列舉 1,3-二碘丙烷、1,4-二碘丁烷、1,6-二碘己烷、1,8-二碘辛烷、1,3-二碘全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷等。通式  $RI_2$  所示碘化物之碳原子數宜為 3~8。通式  $RI_2$  所示碘化物以具有全氟伸烷基之碘化物較佳，1,4-二碘全氟丁烷最佳。

【0035】 該等碘化物可作為鏈轉移劑發揮作用，所以若在該等碘化物之存在下使前述各單體共聚，便可將碘原子導入共聚物 X 之主鏈末端。另，在本發明中製得具有支鏈之共聚物 X 時，同樣地也可將碘原子導入該支鏈末端。因此，具有碘原子之高分子鏈末端可為主鏈末端亦可為支鏈末端。

【0036】 進行共聚反應時的碘化物存在量可按照共聚物 X 之製造量來適度調整。例如，相對於共聚物 X 之 100 質量份，宜為 0.005~10 質量份，0.02~5 質量份較佳。

【0037】 本發明之製造方法中的聚合方法可列舉如乳化聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法等。又因共聚物 X 之分子量及共聚合組成的調整容易且生產性佳，故以在乳化劑存在下使單體在水性介質中共聚之乳化聚合法為宜。

【0038】 水性介質宜為水、或含有水溶性有機溶劑之水。

水溶性有機溶劑可列舉三級丁醇、丙二醇、二丙二醇、二丙二醇單甲基醚、三丙二醇等，且以三級丁醇、丙二醇、二丙二醇單甲基醚為佳。

水性介質含有水溶性有機溶劑時，相對於水 100 質量份，水溶性有機溶劑之使用量在 1~50 質量份為宜，在 3~20 質量份較佳。

【0039】 在乳化聚合法中，水性介質之 pH 宜為 7~14，較宜為 7~11，更宜為 7.5~11，最宜為 8~10.5。pH 若大於 7，便可充分確保碘化合物之穩定性，進而可充分確保所得共聚物 X 之交聯反應性。

水性介質之 pH 維持在上述範圍內的期間可以不是乳化聚合之聚合起始至聚合結束的全聚合期間。將 pH 維持在上述範圍內之期間宜在全聚合期間之 80% 以上，較宜在 90% 以上，更宜在 95% 以上，最宜為全聚合期間。

【0040】 pH 之調整宜使用 pH 緩衝劑。pH 緩衝劑可列舉無機鹽類等。無機鹽類可列舉磷酸氫二鈉、磷酸二氫鈉等磷酸鹽、碳酸氫鈉、碳酸鈉等碳酸鹽等。磷酸鹽的較宜具體例可列舉磷酸氫二鈉 2 水合物、

磷酸氫二鈉 12 水合物等。

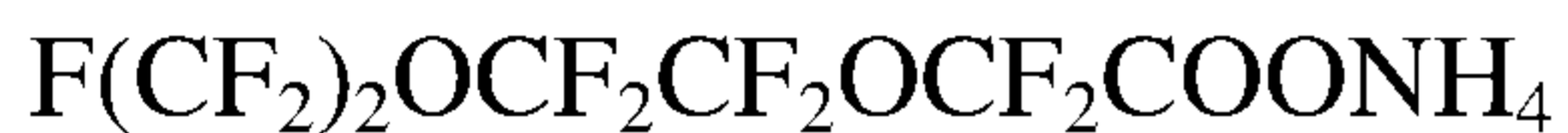
【0041】 就乳化劑而言，由於所得共聚物 X 之乳膠的機械穩定性及化學穩定性佳，所以乳化劑以離子性乳化劑為宜，陰離子性乳化劑較佳。陰離子性乳化劑宜為月桂基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉等烴系乳化劑、全氟辛酸銨、全氟己酸銨、 $\omega$ -氫全氟辛酸銨等含氟烷基羧酸及其鹽、下述式(III)所示乳化劑(以下表記為乳化劑(III))、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{COONH}_4$ (在此  $n=2$  或 3)等。



上述式(III)中，X 表示氟原子或碳原子數 1~3 之全氟烷基，A 表示氫原子、鹼金屬或  $\text{NH}_4$ ，p 表示 1~10 之整數，q 表示 0~3 之整數。

上述式(III)中，p 宜為 1~4，1~3 較佳。q 宜為 0~2，1~2 較佳。A 宜為氫原子、Na 或  $\text{NH}_4$ ， $\text{NH}_4$  較佳。

【0043】 上述式(III)之 A 為  $\text{NH}_4$  時的乳化劑(III)之具體例列舉如下。



【0044】 相對於水性介質 100 質量份，乳化劑之使用量宜為 0.01~10 質量份，0.1~5 質量份較佳，0.1~2 質量份最佳。

【0045】 本發明之製造方法中適宜的自由基聚合引發劑宜為水溶性聚合引發劑、氧還聚合引發劑。

【0046】 水溶性聚合引發劑可列舉過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸類、二琥珀酸過氧化物、偶氮雙異丁基脒二鹽酸鹽等有機系聚合引發劑類等。其中又以過硫酸類為佳，過硫酸銨較佳。

相對於單體之合計質量，水溶性聚合引發劑之使用量宜為 0.0001~3 質量%，0.001~1 質量%較佳。

【0047】 氧還聚合引發劑可列舉過硫酸類與還原劑組合而成之聚合引發劑。其中，以可在聚合溫度 0°C~60°C 之範圍內使各單體聚合之聚合引發劑為佳。構成氧還聚合引發劑之過硫酸鹽之具體例可列舉過硫酸銨、過硫酸鈉、過硫酸鉀等過硫酸鹼金屬鹽等。其中又以過硫酸銨為佳。與過硫酸類組合之還原劑可列舉硫代硫酸鹽、亞硫酸鹽、亞硫酸氫鹽、焦亞硫酸鹽、羥甲烷亞磺酸鹽等，羥甲烷亞磺酸鹽為佳，羥甲烷亞磺酸鈉鹽最佳。

【0048】 氧還聚合引發劑中宜共存有少量的鐵、鐵鹽、硫酸銀等作為第三成分，而以共存水溶性鐵鹽較佳。

水溶性鐵鹽之具體例可列舉硫酸亞鐵、硫酸鐵、硝酸亞鐵、硝酸鐵、氯化亞鐵、氯化鐵、硫酸亞鐵銨、硫酸鐵銨等。

使用氧還聚合引發劑時，宜添加螯合劑。螯合劑以乙二胺四醋酸二鈉鹽為佳。

【0049】 在氧還聚合引發劑中，過硫酸鹽之使用量於水性介質中佔 0.001~3 質量%為佳，0.01~1 質量%較佳，0.05~0.5 質量%更佳。還原劑之使用量在水性介質中佔 0.001~3 質量%為佳，0.01~1 質量%較佳，0.05~0.5 質量%尤佳。

鐵、亞鐵鹽等鐵鹽及硫酸銀等第三成分之使用量在水性介質中佔 0.0001~0.3 質量%為佳，0.001~0.1 質量%較佳，0.01~0.1 質量%尤佳。

螯合劑之使用量在水性介質中佔 0.0001~0.3 質量%為佳,0.001~0.1 質量%較佳,0.01~0.1 質量%尤佳。

【0050】 本發明之製造方法中的聚合壓力、聚合溫度等聚合條件可由單體之組成、自由基聚合引發劑之分解溫度等適宜選擇。

聚合壓力宜為 1.0~10MPaG,1.5~5.0MPa 較佳,2.0~4.0MPaG 最佳。

聚合壓力若在 1.0MPaG 以上,便可充分確保聚合速度,容易控制反應且生產性佳。聚合壓力若在 10MPaG 以下,便可利用通用且廉價的聚合設備來製造。

【0051】 聚合溫度宜為 0~60°C,10~50°C 較佳,20~40°C 尤佳。

聚合溫度若在上述範圍內,便可輕易製得交聯反應性佳的共聚物 X,且交聯橡膠之機械特性優異。

【0052】 在本發明之製造方法中,聚合速度宜為 10~100g/L·小時,5~70g/L·小時較佳,30~50g/L·小時更佳。聚合速度若在上述下限值以上,即具實用的生產性。聚合速度若在上述上限值以下,所得共聚物 X 之分子量可充分提高,交聯反應性也良好。

【0053】 在本發明中,從以乳化聚合法製得之乳膠分離出共聚物 X 的方法可舉以公知方法使其凝聚的方法為例。

凝聚方法可列舉如於乳膠添加金屬鹽進行鹽析之方法、於該乳膠添加鹽酸等無機酸之方法、將該乳膠予以機械剪切之方法、將該乳膠予以凍結並解凍之方法等。乳膠也可視需求以水等稀釋後再予以凝聚為宜。

已分離之共聚物 X 宜使用烘箱等乾燥裝置予以乾燥。乾燥溫度宜為 60~150°C,且以 80~120°C 較佳。若在此範圍內,經乾燥之共聚物 X 的交聯反應性更為優異,且交聯後之交聯橡膠的機械特性更佳。

【0054】 <交聯橡膠>

本發明之交聯橡膠係上述共聚物 X 交聯而成。

本發明之交聯橡膠按照 JIS K6262 進行測定的壓縮永久應變在 200°C 且 22 小時之條件下宜為 50%以下,40%以下較佳,25%以下更佳,

20%以下尤佳，15%以下最佳。另，在 250°C 且 22 小時之條件下亦宜與上述相同。下限值無特別限定，亦可為 0%。

【0055】 將本發明之交聯橡膠成形為厚 2mm 之片狀並以 3 號啞鈴製作衝孔試料在 25°C 下按照 JISK 6251 測定的抗拉強度宜為 15MPa 以上，18MPa 以上較佳，21MPa 以上更佳。上限值無特別限定，可列舉如 100MPa 左右。

【0056】 本發明之交聯橡膠宜利用以下說明之本發明之交聯橡膠之製造方法來製造，但不限於以下述製造方法製得者。

【0057】 <交聯橡膠之製造方法>

本發明之交聯橡膠之製造方法以藉有機過氧化物使上述共聚物 X 交聯之製造方法為宜。具體例可列舉下述方法：調製含有共聚物 X 與有機過氧化物之交聯性組成物並將該組成物加熱，藉此而製造出共聚物 X 交聯而成之交聯橡膠。

交聯性組成物以含有共聚物 X 與有機過氧化物，且更含有選自交聯助劑、加工助劑、充填劑及補強劑之至少 1 種添加劑者為宜。

【0058】 有機過氧化物可列舉如過氧化二烷基類、1,1-二(過氧化三級丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二羥過氧化物、過氧化苯甲醯、過氧化三級丁基苯、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化苯甲醯)己烷、過氧化馬來酸三級丁酯、過氧化三級丁基異丙基碳酸酯等。該等中以過氧化二烷基類為宜。

過氧化二烷基類可列舉如過氧化二三級丁基、過氧化三級丁基苄基、過氧化二苄基、 $\alpha, \alpha$ -雙(過氧化三級丁基)-對二異丙苯、 $\alpha, \alpha$ -雙(過氧化三級丁基)-間二異丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化三級丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化三級丁基)-3-己炔等。

【0059】 相對於共聚物 X 之 100 質量份，交聯性組成物中之有機過氧化物含量宜為 0.3~10 質量份，0.3~5 質量份較佳，0.5~3 質量份更佳。有機過氧化物含量若在上述範圍，交聯速度即恰當，所得交聯橡膠之抗拉強度佳，高溫下之壓縮永久應變更小。



【0060】 在共聚物 X 交聯時如摻合交聯助劑，可使交聯反應性進一步提升，故為適宜。交聯助劑可列舉如三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三甲基丙烯酸酯、1,3,5-三丙烯醯基六氫-1,3,5-三吡、三苯六甲酸三烯丙酯、間苯二胺雙馬來亞醯胺、對苯醯二脲、p,p'-二苯甲醯基苯醯二脲、對苯二甲酸二烯丙酯、苯二甲酸二烯丙酯、N,N',N'',N'''-四烯丙基對苯二甲醯胺、含乙炔基之矽氧烷寡聚物(聚甲基乙炔基矽氧烷、聚甲基苯基乙炔基矽氧烷等)等。該等中，又以三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三甲基丙烯酸酯為佳，異三聚氰酸三烯丙酯較佳。

【0061】 交聯性組成物含有交聯助劑時，相對於共聚物 X 之 100 質量份，該組成物中之交聯助劑含量佔 0.1~20 質量份為佳，1~10 質量份較佳。交聯助劑含量若在上述範圍，交聯速度即恰當，所得交聯橡膠之抗拉強度佳，高溫下之壓縮永久應變更小。

【0062】 交聯性組成物可視需求含有加工助劑。加工助劑可列舉脂肪酸金屬鹽、脂肪酸酯等。脂肪酸金屬鹽以下述式(IV)所示金屬鹽為宜。



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

前述 R 為碳數 10~30 之有機基。有機基之碳數宜為 10~25，10~20 較佳，12~18 最佳。有機基可為飽和可為不飽和，以脂肪族烴基為宜，直鏈脂肪族烴基較佳，飽和直鏈脂肪族烴基最佳。

式(IV)所示金屬鹽係一般眾所周知作為加工助劑的高級脂肪酸金屬鹽。脂肪酸可為動物性脂肪酸等源自天然成分也可為人工合成成分。另，亦可為 2 種以上碳數之脂肪酸混合物。

M 宜為鹼土類金屬、Zn、Pb、Al，Mg、Ba、Ca、Zn、Al 較佳，Ca、Al 更佳，Ca 最佳。

【0063】 式(IV)所示金屬鹽之具體例可列舉硬脂酸鈣、硬脂酸

鋅、硬脂酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鋁、硬脂酸鎘、硬脂酸鈷、硬脂酸錫、硬脂酸鉛、硬脂酸銅、硬脂酸鎳、硬脂酸鋰、蓖麻油酸鈣、軟脂酸鋅、肉豆蔻酸鋁等。組成物中亦可含有該等之 2 種以上。

就式(IV)所示金屬鹽而言，其中又以硬脂酸鈣、硬脂酸鋅、硬脂酸鋇、硬脂酸鎂、硬脂酸鋁為佳，硬脂酸鈣、硬脂酸鋁較佳。另以硬脂酸鈣最佳。

交聯性組成物含有加工助劑時，相對於共聚物 X 之 100 質量份，該組成物中之金屬鹽含量宜為 0.1~10 質量份。該含量可在前述範圍內按組成物之組成適宜決定，該組成物為了獲得目的之交聯橡膠構件含有適合的充填劑及添加劑。另外，該含量宜為 0.2~5 質量份，較宜為 0.2~3 質量份，最宜為 0.3~2 質量份。該含量太少，成形加工性即差；太多，則所得交聯橡膠構件之耐熱性可能會降低。若在前述範圍，成形加工性即佳，且交聯橡膠構件之耐熱水性及耐蒸汽性明顯良好。

**【0064】** 交聯性組成物可視需求含有充填劑或補強劑。充填劑及補強劑可列舉碳黑、疏水性二氧化矽、硫酸鋇、偏矽酸鈣、碳酸鈣、氧化鈦、二氧化矽、黏土、滑石等。尤以碳黑為宜。

前述組成物含有充填劑或補強劑時，相對於共聚物 X 之 100 質量份，該組成物中之該等含量宜為 1~100 質量份，較宜為 3~50 質量份，最宜為 5~45 質量份。含量若在上述範圍，橡膠即受到補強，彈性模數及強度等力學特性即佳。

**【0065】** 交聯性組成物亦可視需求含有金屬氧化物。金屬氧化物以 2 價金屬氧化物為宜。2 價金屬氧化物可列舉氧化鎂、氧化鈣、氧化鋅、氧化鉛等。前述組成物含有金屬氧化物時，相對於共聚物 X 之 100 質量份，該組成物中之金屬氧化物含量宜為 0.1~10 質量份，0.5~5 質量份較佳。

**【0066】** 交聯性組成物中可視需求另含有以橡膠用添加劑而言屬公知的加硫劑、著色顏料、前述以外之充填劑或補強劑等添加劑。加硫劑可列舉硫脲系加硫劑等。前述以外之充填劑或補強劑可列舉聚

四氟乙烯、聚二氟亞乙烯、聚氟乙烯、聚氯三氟乙烯、四氟乙烯/乙烯共聚物、四氟乙烯/二氟亞乙烯共聚物等。

【0067】 調製交聯性組成物時，就混合各材料之裝置而言可列舉如輥件、捏合機、班布瑞密閉式混煉機、擠出機等橡膠用混合裝置。

【0068】 交聯性組成物之成形方法可舉例如壓縮成形、射出成形、擠出成形、研光成形或溶解於溶劑進行浸漬、塗佈而成形之方法等。

使用交聯性組成物來製造交聯橡膠之方法可列舉加熱加壓交聯、蒸氣交聯、熱風交聯等各種方法。考量成形體之形狀或用途再自該等方法中適宜選擇即可。交聯溫度為 100~400°C 且維持數秒~24 小時之範圍為宜。

藉由將交聯性組成物加熱加壓之方法，可在將交聯性組成物成形的同時進行交聯。另，亦可預先成形交聯性組成物，獲得成形體後再將該成形體交聯。

【0069】 宜將交聯性組成物加熱進行 1 次交聯而成的交聯橡膠，進一步加熱進行 2 次交聯。藉由進行 2 次交聯，可使交聯橡膠之機械特性、壓縮永久應變、其他特性穩定化或提升。進行 2 次交聯時的加熱條件宜在 100~300°C 下進行 30 分鐘~48 小時左右。

【0070】 就使用交聯性組成物來製造交聯橡膠之方法而言，對交聯性組成物照射放射線之方法來替代加熱之方法也適宜。用來照射之放射線可列舉電子束、紫外線等。電子束照射之照射量宜為 0.1~30Mrad，1~20Mrad 較佳。藉由放射線照射進行交聯時，交聯性組成物亦可為不含有機過氧化物且含交聯助劑或加工助劑等添加劑之組成物。藉由在交聯性組成物交聯前、1 次交聯後或 2 次交聯後進行放射線照射，耐電漿性可提升。

【0071】 <作用效果>

藉由本發明，可獲得抗拉強度優異且高溫下之壓縮永久應變小的交聯橡膠。該理由推測是因為共聚物 X 的交聯反應性佳，同時在高溫

下也可維持共聚物 X 之交聯結構所致。

共聚物 X 之交聯反應性優異的理由推測是因為藉由單體(b)所得之支鏈末端碘原子提高了交聯反應性所致。

在高溫下仍可維持共聚物 X 之交聯結構的理由推測是因為單體(b)之 R<sup>4</sup> 部分有助於提升熱穩定性或耐氧化性所致。

#### 實施例

**【0072】** 以下列舉實施例來具體說明本發明，惟本發明不受該等限定解釋。藉由下述方法測定各特性。

#### **【0073】** [共聚組成之測定]

利用氟含量分析算出共聚物中以 TFE 為主體之構成單元含量或利用紅外吸收光譜算出以乙烯基醚為主體之構成單元含量來決定共聚組成。

#### **【0074】** [碘含量之測定]

共聚物中之碘含量係以 DIA Instruments Co.,Ltd.製自動試料燃燒裝置離子層析用前處理裝置 AQF-100 型與離子層析組合而成之裝置來定量。

#### **【0075】** [交聯特性之測定]

按照表 2~6 所示成分及摻合種與摻合量進行調合，藉由雙輥機在室溫下捏合 10 分鐘而獲得均勻混合之交聯性組成物。

針對所得交聯性組成物，使用交聯特性測定機(Alpha Technologies Co., Ltd.製、商品名「RPA2000」)在 177°C 下 12 分鐘且振幅 3 度之條件下測定交聯特性。

測定之 M<sub>H</sub> 表示轉矩之最大值，M<sub>L</sub> 表示轉矩之最小值，M<sub>H</sub>-M<sub>L</sub> 表示交聯度。交聯度為含氟彈性共聚物之交聯反應性的指標，M<sub>H</sub>-M<sub>L</sub> 之值愈大表示交聯反應性愈佳。

#### **【0076】** [抗拉強度之測定]

將前述交聯性組成物在 170°C 下進行 20 分鐘之熱壓(1 次交聯)後，於 200°C 之烘箱內進行 4 小時之 2 次交聯而獲得厚 2mm 之交聯橡膠片。

將所得交聯橡膠片以 3 號啞鈴衝孔製作測定試料後，在 25°C 下按照 JISK6251 測定抗拉強度。

**【0077】** [壓縮永久應變之測定]

將前述交聯性組成物在 170°C 下進行 10 分鐘之熱壓(1 次交聯)後，於 200°C 之烘箱內進行 4 小時之 2 次交聯而獲得由直徑 30mm、高 13mm 之圓柱狀交聯橡膠所構成的成形體。以該成形體作為測定試料，按照 JISK6262 在 200°C 下 22 小時及 250°C 下 22 小時之各條件下進行壓縮永久應變試驗，測出壓縮永久應變。

**【0078】** [儲存彈性模數 G' 之測定]

使用 Alpha Technologies Co., Ltd. 製 RPA2000，按照 ASTM D5289 及 D6204 在溫度 100°C、振幅 0.5 度、振動數 50 次/分下測定儲存彈性模數。

**【0079】** [高溫破裂之測定]

將前述交聯性組成物在 170°C 下熱壓 12 分鐘而獲得厚 2mm 之交聯橡膠片。於已將該橡膠片保溫在 60°C 下之狀態下，觀察彎折 180° 時有無破裂。

**【0080】** 以下顯示調製共聚物時使用之化合物的簡稱。

C4DVE :  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$

C3DVE :  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$

C6DV :  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$

VC : 巴豆酸乙烯酯

DEGDVE : 二乙二醇二乙基醚

**【0081】** [實施例 1]

(共聚物 A(TFE/C4DVE/丙烯共聚物)之製造)

將具備攪拌用錨定葉片之內容積 3200mL 之不鏽鋼製耐壓反應器內部予以脫氣後，於該反應器內加入離子交換水 1500g、磷酸氫二鈉 12 水合物 59g、氫氧化鈉 0.7g、三級丁醇 197g、月桂基硫酸鈉 9g、1,4-二碘全氟丁烷 9g、C4DVE 5.6g 及過硫酸銨 6g。再將已使 0.4g 乙二胺

四醋酸二鈉鹽二水合物(以下表記為 EDTA)及 0.3g 硫酸亞鐵 7 水合物溶解於 100g 離子交換水中之水溶液加入反應器內。此時反應器內之水性介質之 pH 為 9.5。

接著，在 25°C 下壓入 TFE/丙烯=88/12(莫耳比)之單體混合氣體以使反應器之內壓成爲 2.50MPaG。使錨定葉片以 300rpm 旋轉，然後將已利用氫氧化鈉將 pH 調整成 10.0 之羥甲烷亞磺酸鈉 2 水合物(以下表記為吊白塊(rongalite))之 2.5 質量%水溶液(以下表記為吊白塊 2.5 質量%水溶液)加入反應器內，引發聚合反應。之後，使用高壓泵將吊白塊 2.5 質量%水溶液連續性地加入反應器內。

在 TFE/丙烯之單體混合氣體之壓入量總量達 1000g 之時間點停止添加吊白塊 2.5 質量%水溶液，並將反應器內溫冷卻至 10°C，停止聚合反應而獲得共聚物 A 之乳膠。吊白塊 2.5 質量%水溶液之添加量爲 68g。聚合時間爲 6 小時。

於上述乳膠添加氯化鈣 5 質量%水溶液，將共聚物 A 之乳膠凝聚，而使共聚物 A 析出。過濾並回收共聚物 A。接著以離子交換水洗淨共聚物 A，在 100°C 之烘箱內乾燥 15 小時而獲得白色共聚物 A 980g。

【0082】 於共聚物 A 之紅外吸收光譜上在 1700cm<sup>-1</sup>附近確認了碳-碳雙鍵的吸收。

共聚物 A 之共聚組成爲 TFE 單元/C4DVE 單元/P 單元=56/0.1/43.9(莫耳比)。共聚物 A 中之碘含量爲 0.50 質量%。

共聚物 A 之交聯特性及交聯橡膠物性顯示於表 1。

【0083】 [實施例 2~6、比較例 1~3]

將 C4DVE 分別在實施例 2 中改爲 11.2g、實施例 3 中改爲 16.8g、實施例 4 中改爲 22.4g、實施例 5 中改爲 C3DVE 9.8g、實施例 6 中改爲 C6DV 10.0g、比較例 1 中改爲巴豆酸乙烯酯 3.2g、比較例 2 中改爲 DEGDVE 4.5g，除此以外以與實施例 1 同樣的方式進行合成而獲得共聚物 B~H。比較例 3 中除了未使用單體(b)、1,4-二碘全氟丁烷以外，以與實施例 1 同樣的方式進行合成而獲得共聚物 I。

共聚物 A~I 之組成及碘含量顯示於表 1。

【0084】 [表 1]

	實施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
共聚物	A	B	C	D	E	F	G	H	I
TFE單元 (mol%)	56	56	56	56	56	56	56	56	56
C4DVE單元 (mol%)	0.1	0.2	0.3	0.4	-	-	-	-	-
C3DVE單元 (mol%)	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-
C6DV單元 (mol%)	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-
VC單元 (mol%)	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-
DEGDVE單元 (mol%)	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-
P單元 (mol%)	43.9	43.8	43.7	43.6	43.8	43.8	43.8	43.8	44
碘含量 (質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-

【0085】 [實施例 7~35、比較例 4~6]

於實施例 1~6、比較例 1~3 所製造之共聚物摻合下述過氧化物及各種添加劑做成交聯性組成物，並使用該組成物來測定前述交聯特性 ( $M_H-M_L$ )、抗拉強度等物性。組成物之組成及由該組成物製得之交聯橡膠之物性顯示於表 2~6。另，表 2~6 中記載之過氧化物及各種添加劑之簡稱如下。

Perkadox 14： $\alpha$  er'-雙(過氧化三級丁基)-對二異丙基苯(Kayaku Akzo Co.製)。

PERHEXA 25B：2,5-二甲基-2,5-雙(過氧化三級丁基)己烷(日油公司製)。

DCP：過氧化二苄基。

TAIC：異三聚氰酸三烯丙酯(日本化成公司製)、

St-Ca：硬脂酸鈣(關東化學公司製)。

Emaster 510P：加工助劑(RIKEN VITAMIN Co., Ltd.製)

DBU：1,8-二偶氮雙環[5.4.0]十一烯-7

MT-碳：碳黑(CANCARB 公司製)。

Austin Black：碳黑(Shiraishi Calcium Co., Ltd.製「Austin Black 325」)

SRF-L 旭#35：碳黑(Asahi Carbon Co., Ltd.製)

SAF-H 旭#50：碳黑(Asahi Carbon Co., Ltd.製)

FEF 旭#60G：碳黑(Asahi Carbon Co., Ltd.製)

HAF-C 旭#70：碳黑(Asahi Carbon Co., Ltd.製)

Asahi Thermal(FT)：碳黑(Asahi Carbon Co., Ltd.製)

ISAF SEAST 6：碳黑(Tokai Carbon Co., Ltd.製)

HAF SEAST 3：碳黑(Tokai Carbon Co., Ltd.製)

SAF-H SEAST SP：碳黑(Tokai Carbon Co., Ltd.製)

GPF SEAST V：碳黑(Tokai Carbon Co., Ltd.製)

MAF SEAST 16：碳黑(Tokai Carbon Co., Ltd.製)

R8200：疏水性二氧化矽(日本 AEROSIL 公司製)

BaSO<sub>4</sub>：堺化學工業公司製「沉降性硫酸鋇 100」

矽灰石：(長瀨產業公司製「NYAD325」)

TiO<sub>2</sub>：堺化學工業社製「氧化鈦 A-190」

HAKUENKA AA：(Shiraishi Calcium Co., Ltd.製)

【0086】 [表 2]

		實施例						
		7	8	9	10	11	12	
共聚物		A	B	C	D	E	F	
G'		229	306	330	400	310	386	
摻合種 (質量份)	共聚物	100	←	←	←	←	←	
	MT-碳黑	30	←	←	←	←	←	
	TAIC	5	←	←	←	←	←	
	St-Ca							
	Perkadox 14	1	←	←	←	←	←	
物性	M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	69	87	102	118	88	71	
	抗拉強度	25	23	24	24	24	24	
	高溫破裂	無	無	無	無	無	無	
	壓縮永久應變	200°C22h	15	9	8	7	9	30
		250°C22h	16	10	8	9	10	35

【0087】 [表 3]



		實施例					
		13	14	15	16	17	18
共聚物		E					
G'		310					
摻合種 (質量份)	共聚物	100	←	←	←	100	←
	MT- 碳黑	30	←	←	←	8	←
	TAIC	3	←	←	←	3	←
	St-Ca	1	←	←	←	1	←
	Perkadox 14	1				1.5	1
	PERHEXA 25B		1				1.5
	DCP			1.5			
	Austin Black					17	←
物性	M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	88	74	75	73	80	82
	抗拉強度	24	20	20	16.4	15.1	16.3
	高溫破裂	無	無	無	無	無	無
	壓縮永 久應變	200°C22h	9	9	10	9	8
250°C22h		10	10	10	9	7	8

【0088】 [表 4]

		實施例									
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
共聚物		E									
G'		310									
摻合種 (質量份)	共聚物	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	TAIC	3	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	St-Ca	1	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	Perkadox 14	1	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	SRF-L #35	30									
	SAF-H 旭#50		30								
	ISAF SEAST 6			30							
	FEF 旭#60G				30						
	HAF SEAST 3					30					
	SAF-H SEAST SP						30				
	GPF SEAST V							30			
	MAF SEAST 16								30		
	HAF-C 旭#70									30	
	Asahi Thermal(FT)										30
物性	M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	78	84	78	98	72	76	83	91	72	68
	抗拉強度	18.4	19.1	21.8	20.0	21.9	10.8	22.7	21.5	21.6	18.3
	高溫破裂	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	壓縮永 久應變	200°C22h	11	10	16	10	13	11	8	10	12
250°C22h		11	10	16	10	13	11	9	10	12	11

【0089】 [表 5]

		實施例						
		29	30	31	32	33	34	35
共聚物		E						
G'		310						
摻合種 (質量份)	共聚物	100	←	←	←	←	←	←
	MT- 碳黑	30	←					
	TAIC	3	←	←	←	←	←	←
	St-Ca	1		←	←	←	←	
	Perkadox 14	1	←	←	←	←	←	←
	Emaster 510P	2						
	DBU		0.5					
	R8200				15			
	BaSO <sub>4</sub>			50				
	矽灰石					30		
	TiO <sub>2</sub>			2	←	←	←	←
HAKUENKA AA						30	←	
物性	M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	60	59	69	66	66	59	70
	抗拉強度	16.2	16.1	15.0	21.4	11.6	13.3	16.3
	高溫破裂	無	無	無	無	無	無	無
	壓縮永 久應變	200°C22h	13	19	16	12	15	28
250°C22h		14	20	17	13	16	27	24

【0090】 [表 6]

		比較例		
		4	5	6
共聚物		G	H	I
G'		377	500	300
摻合種 (質量份)	共聚物	100	←	←
	MT- 碳黑	30	←	←
	TAIC	5	←	←
	St-Ca			1
	Perkadox 14	1	←	←
物性	M <sub>H</sub> -M <sub>L</sub>	53	24	30
	抗拉強度	12	10	13
	高溫破裂	無	無	無
	壓縮永 久應變	200°C22h	40	55
250°C22h		50	66	35

【0091】 由以上結果可知，在碘化合物存在下使特定單體(a)、

單體(b)及單體(c)共聚所得之實施例 1~6 的含氟彈性共聚物，( $M_H-M_L$ ) 之值都很大，交聯反應性佳。另，由實施例 7~35 之交聯性組成物所得交聯橡膠在高溫下未破裂，且高溫下之壓縮永久應變小，抗拉強度佳。

又，一如從實施例 1~4 及實施例 7~10 明白可知，隨著單體(b)之含量升高，含氟彈性共聚物及交聯橡膠顯示出較佳的交聯反應性、交聯橡膠物性。

另一方面，如比較例 1~6 所示，不具以單體(b)為主體之構成單元的含氟彈性共聚物，交聯反應性都很差，交聯橡膠物性不足。

#### 產業上之可利用性

**【0092】** 本發明之含氟彈性共聚物可提供交聯反應性佳且機械特性、耐熱性、耐藥性、耐油性、耐候性優異的交聯橡膠。所得交聯橡膠適合 O 形環、片材、墊片、油封、隔膜(diaphragm)、V 形環等材料。另，也適合用於下述用途：耐熱性耐藥性密封材、耐熱性耐油性密封材、電線被覆材、半導體裝置用密封材、耐蝕性橡膠塗料、耐脲系滑脂用密封材等、橡膠塗料、接著橡膠、軟管、硬管、壓延膠片(捲料)、海綿、橡膠輥件、石油掘削用構件、散熱片、溶液交聯體、橡膠海綿、軸承封(耐脲滑脂等)、襯料(耐藥性)、汽車用絕緣片、電子機器用絕緣片、鐘錶用橡膠帶、內視鏡用襯墊(耐胺)、蛇腹式波紋管(自壓延膠片加工)、熱水器襯墊/閥、護舷材(海洋土木、船舶)、纖維·不織布(防護服等)、基盤密封材、橡膠手套、單軸偏心螺旋泵之定子、脲 SCR 系統用零件、防振劑、制振劑、密封劑、添加至其他材料的添加劑、玩具。

**【0093】** 再者，在此係援用已於 2015 年 10 月 1 日提申之日本專利申請案 2015-196146 號之說明書、申請專利範圍及摘要之全部內容並納入作為本發明說明書之揭示。

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種含氟彈性共聚物，其特徵在於：具有碘原子並且具有以下述單體(a)為主體之構成單元(A)、以下述單體(b)為主體之構成單元(B)及以下述單體(c)為主體之構成單元(C)；

並且，相對於前述含氟彈性共聚物之總構成單元，前述構成單元(B)之含量為 0.1~1.5 莫耳%；

單體(a)：選自於由四氟乙烯、六氟丙烯、二氟亞乙烯、氯三氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)所構成群組中之 1 種以上；

單體(b)：選自下述式(I)所示化合物之 1 種以上；



(式中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  分別獨立表示氫原子、氟原子或甲基， $\text{R}^4$  表示碳原子數 1~10 之全氟伸烷基或是於該全氟伸烷基之兩末端、一末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基)；

單體(c)：選自於由乙烯及丙烯所構成群組中之 1 種以上。

【第2項】 如請求項 1 之含氟彈性共聚物，其中前述構成單元(A)相對於前述構成單元(C)之莫耳比((A)/(C))為 30/70~99/1。

【第3項】 如請求項 1 或 2 之含氟彈性共聚物，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  及  $\text{R}^7$  為氟原子或氫原子。

【第4項】 如請求項 1 或 2 之含氟彈性共聚物，其中前述單體(b)為選自於由  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}=\text{CF}_2$  及  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$  所構成群組中之一種以上。

【第5項】 如請求項 1 或 2 之含氟彈性共聚物，其中相對於前述含氟彈性共聚物之總質量，該含氟彈性共聚物中所含碘原子含量為 0.01~5 質量%。

【第6項】如請求項 1 或 2 之含氟彈性共聚物，其中前述單體(a)為四氟乙烯，前述單體(c)為丙烯，且前述構成單元(A)相對於前述構成單元(C)之莫耳比((A)/(C))為 40/60~60/40。

【第7項】一種如請求項 1 至 6 中任一項之含氟彈性共聚物之製造方法，其特徵在於：在自由基聚合引發劑及通式  $RI_2$ (式中，R 為碳原子數 3 以上之伸烷基或全氟伸烷基)所示碘化合物之存在下，使下述單體(a)、下述單體(b)及下述單體(c)共聚；

單體(a)：選自於由四氟乙烯、六氟丙烯、二氟亞乙烯、氯三氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)所構成群組中之 1 種以上；

單體(b)：選自於由下述式(I)所示化合物所構成群組中之 1 種以上；



(式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  及  $R^7$  分別獨立表示氫原子、氟原子或甲基， $R^4$  表示碳原子數 1~10 之全氟伸烷基或是於該全氟伸烷基之兩末端、一末端或碳-碳鍵間具有醚性氧原子之基)；

單體(c)：選自於由乙烯及丙烯所構成群組中之 1 種以上。

【第8項】如請求項 7 之含氟彈性共聚物之製造方法，其聚合溫度在  $0^\circ\text{C}$  ~  $60^\circ\text{C}$  之範圍。

【第9項】一種交聯橡膠，係由如請求項 1 至 6 中任一項之含氟彈性共聚物交聯而成。

【第10項】一種交聯橡膠之製造方法，其特徵在於：以有機過氧化物使如請求項 1 至 6 中任一項之含氟彈性共聚物交聯而獲得交聯橡膠。

【第11項】一種交聯性組成物，其含有如請求項 1 至 6 中任一項之含氟彈性共聚物及有機過氧化物。

【第12項】如請求項 11 之交聯性組成物，其更含有選自交聯助劑、加工助劑、充填劑及補強劑中之至少 1 種添加劑。