



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101981067 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200980111946. 2

*C08F 2/44* (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 02. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2008-087936 2008. 03. 28 JP

JP 2006070245 A, 2006. 03. 16,  
WO 2007119834 A1, 2007. 10. 25,  
JP 63023907 A, 1988. 02. 01,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 27

审查员 周芳宇

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/052940 2009. 02. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/119202 JA 2009. 10. 01

(73) 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 巨势丈裕 关满 舟木宙

松冈康彦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 刘多益 胡烨

(51) Int. Cl.

*C08F 14/26* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

含氟弹性共聚物及制造方法

(57) 摘要

本发明提供具有高交联反应性、流动性高、压缩永久变形和耐碱性良好的含氟弹性共聚物及其制造方法。在以通式  $RI_2$  表示的碘化合物的存在下,使 (a) 四氟乙烯、(b) 丙烯和根据需要采用的 (c) 全氟(烷基乙烯基醚)共聚,且该共聚在  $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  的温度下进行的含氟弹性共聚物的制造方法及通过该制造方法得到的含氟弹性共聚物;所述通式中, R 是碳数在 3 以上的烃基或全氟烷基。

1. 一种含氟弹性共聚物的制造方法,该方法是在自由基聚合引发剂和以通式  $RI_2$  表示的碘化合物的存在下,将四氟乙烯、丙烯和根据需要采用的全氟(烷基乙烯基醚)在聚合温度  $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  的范围内共聚,从而制造作为四氟乙烯、丙烯和根据需要采用的全氟(烷基乙烯基醚)的共聚物的含氟弹性共聚物的方法,其特征在于,所述含氟弹性共聚物具有碘原子,碘原子的含量为  $0.01 \sim 5.0$  质量%;使用交联特性测定机以  $177^{\circ}\text{C}$  下 12 分钟、振幅角 3 度的条件对将 100 质量份该含氟弹性共聚物、30 质量份炭黑、5 质量份异氰脲酸三烯丙酯和 1 质量份 1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯混炼而得的含氟弹性共聚物组合物的交联特性进行测定,所测得的转矩的最大值 ( $M_H$ ) 和转矩的最小值 ( $M_L$ ) 的差值 ( $M_H - M_L$ ) 在  $30\text{dN} \cdot \text{m}$  以上;所述通式中, R 是碳数在 3 以上的亚烷基或全氟亚烷基。

2. 如权利要求 1 所述的含氟弹性共聚物的制造方法,其特征在于,所述含氟弹性共聚物中的基于四氟乙烯的重复单元 / 基于丙烯的重复单元的摩尔比为  $30/70 \sim 70/30$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟弹性共聚物的制造方法,其特征在于,所述共聚为采用于水性介质中在乳化剂的存在下以所述水性介质的 pH 在  $7 \sim 14$  的范围内条件进行的乳液聚合的共聚。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟弹性共聚物的制造方法,其特征在于,所述自由基聚合引发剂为氧化还原类聚合引发剂。

5. 如权利要求 1 所述的含氟弹性共聚物的制造方法,其特征在于,所述  $RI_2$  为选自 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、1,6-二碘全氟己烷和 1,8-二碘全氟辛烷的 1 种以上。

6. 如权利要求 3 所述的含氟弹性共聚物的制造方法,其特征在于,所述乳化剂为以通式 (1) :  $R^1OR^2COOA$  表示的含氟醚羧酸化合物;通式 (1) 中,  $R^1$  是碳数为  $1 \sim 8$  的全氟烷基,  $R^2$  是直链状的含氟亚烷基,该含氟亚烷基中可含醚性氧原子,该含氟亚烷基可具有碳数为  $1 \sim 3$  的全氟烷基的侧链, A 是氢原子、碱金属或  $\text{NH}_4$ 。

7. 如权利要求 3 所述的含氟弹性共聚物的制造方法,其特征在于,所述乳化剂为以通式 (2) :  $F(\text{CF}_2)_p\text{O}(\text{CF}(\text{X})\text{CF}_2\text{O})_q\text{CF}(\text{X})\text{COOA}$  表示的含氟醚羧酸化合物;通式 (2) 中, X 表示氟原子或碳原子数为  $1 \sim 3$  的全氟烷基, A 表示氢原子、碱金属或  $\text{NH}_4$ , p 表示  $1 \sim 10$  的整数, q 表示  $0 \sim 3$  的整数。

8. 一种含氟弹性共聚物组合物,它是包含通过权利要求 1 或 2 所述的含氟弹性共聚物的制造方法制成的含氟弹性共聚物以及选自四氟乙烯 / 乙烯共聚物、偏氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物、除该含氟弹性共聚物以外的四氟乙烯 / 丙烯共聚物和乙烯 - 丙烯 - 非共轭二烯共聚物的至少 1 种共聚物的含氟弹性共聚物组合物,其特征在于,该含氟弹性共聚物与该共聚物的含有比例以质量比计为含氟弹性共聚物 / 共聚物 =  $100/1 \sim 100/300$ 。

## 含氟弹性共聚物及制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及交联反应性良好、流动性高、压缩永久变形和耐碱性良好的含氟弹性共聚物及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 含氟弹性共聚物因为耐热性、耐化学性、耐油性、耐候性等良好,所以也用于通常的烃类材料无法耐受的严酷环境中。作为含氟弹性共聚物,已知偏氟乙烯/六氟丙烯类共聚物、四氟乙烯/丙烯类共聚物、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)类共聚物等。

[0003] 这些含氟弹性共聚物由于缺乏反应性,因此交联反应性和与其他材料的粘接性不足,目前提出有引入反应性官能团来提高反应性的方法。其中,为了提高基于过氧化物的交联反应性,实施将特殊的固化性单体共聚的方法或基于过氧化物的交联前的预处理。例如,在具有碘原子的含氟链转移剂的存在下使偏氟乙烯和六氟丙烯共聚而得的含氟弹性共聚物在分子末端包含碘原子,所以可以进行过氧化物交联(参照专利文献1)。

[0004] 另一方面,四氟乙烯/丙烯类共聚物与包含偏氟乙烯的重复单元的上述含氟弹性共聚物相比,耐胺性和耐高温蒸气性良好。对于该四氟乙烯/丙烯类共聚物,提出有将乙烯基酯单体等含交联反应性官能团的单体共聚而得的含氟弹性共聚物(参照专利文献2)。但是,在制造复杂形状的制品时,该四氟乙烯/丙烯类共聚物在成形模具的型腔内的流动性不足。

[0005] 还提出有在具有碘原子的含氟链转移剂的存在下使四氟乙烯和丙烯共聚而得的含氟弹性共聚物(参照专利文献3)。但是,该专利文献中所记载的方法的聚合速度慢,含氟弹性共聚物的生产性非常低。此外,所得的含氟弹性共聚物的交联反应性不足,以压缩永久变形为代表的交联橡胶的各物性也并不令人满意。

[0006] 因此,希望开发出交联反应良好、流动性高、耐压缩永久变形性和耐碱性良好的含氟弹性共聚物的制造方法。

[0007] 专利文献1:日本专利特开昭53-125491号公报

[0008] 专利文献2:日本专利特开2006-70245号公报

[0009] 专利文献3:日本专利特开平5-222130号公报

[0010] 发明的揭示

[0011] 本发明的目的在于提供交联反应性良好、流动性高且耐热性、耐化学性、耐压缩永久变形性良好的含氟弹性共聚物及其制造方法。

[0012] 本发明提供一种含氟弹性共聚物,它是通过将四氟乙烯、丙烯和根据需要采用的全氟(烷基乙烯基醚)共聚而得的含氟弹性共聚物,其特征在于,使用交联特性测定机以177℃下12分钟、振幅角3度的条件对将100质量份该含氟弹性共聚物、30质量份炭黑、5质量份异氰脲酸三烯丙酯和1质量份1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯混炼而得的含氟弹性共聚物组合物的交联特性进行测定,所测得的转矩的最大值( $M_H$ )和转矩的最小值( $M_L$ )的差值( $M_H-M_L$ )在30dN·m以上。

[0013] 此外,本发明提供所述含氟弹性共聚物中,含氟弹性共聚物中的基于四氟乙烯的重复单元/基于丙烯的重复单元的摩尔比为 30/70 ~ 70/30 的含氟弹性共聚物。

[0014] 此外,本发明提供所述含氟弹性共聚物中,具有碘原子,碘原子的含量为 0.01 ~ 5.0 质量%的含氟弹性共聚物。

[0015] 此外,本发明还提供一种含氟弹性共聚物的制造方法,其特征在于,在自由基聚合引发剂和以通式 RI<sub>2</sub> 表示的碘化合物的存在下,将四氟乙烯、丙烯和根据需要采用的全氟(烷基乙烯基醚)在聚合温度 0°C ~ 50°C 的范围内共聚;所述通式中,R 是碳数在 3 以上的亚烷基或全氟亚烷基。

[0016] 此外,本发明提供所述含氟弹性共聚物的制造方法中,所述共聚为采用于水性介质中在乳化剂的存在下以所述水性介质的 pH 在 7 ~ 14 的范围内条件进行的乳液聚合的共聚的含氟弹性共聚物的制造方法。

[0017] 此外,本发明提供所述含氟弹性共聚物的制造方法中,所述 RI<sub>2</sub> 为选自 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、1,6-二碘全氟己烷和 1,8-二碘全氟辛烷的 1 种以上的含氟弹性共聚物的制造方法。

[0018] 此外,本发明提供所述含氟弹性共聚物的制造方法中,所述乳化剂为以通式 (1): R<sup>f1</sup>OR<sup>f2</sup>COOA 表示的含氟醚羧酸化合物;通式 (1) 中,R<sup>f1</sup> 是碳数为 1 ~ 8 的全氟烷基,R<sup>f2</sup> 是直链状的含氟亚烷基,该含氟亚烷基中可含醚性氧原子,该含氟亚烷基可具有碳数为 1 ~ 3 的全氟烷基的侧链,A 是氢原子、碱金属或 NH<sub>4</sub> 的含氟弹性共聚物的制造方法。

[0019] 此外,本发明提供所述含氟弹性共聚物的制造方法中,所述乳化剂为以通式 (2): F(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O(CF(X)CF<sub>2</sub>)<sub>q</sub>CF(X)COOA 表示的含氟醚羧酸化合物;通式 (2) 中,X 表示氟原子或碳原子数为 1 ~ 3 的全氟烷基,A 表示氢原子、碱金属或 NH<sub>4</sub>,p 表示 1 ~ 10 的整数,q 表示 0 ~ 3 的整数的含氟弹性共聚物的制造方法。

[0020] 此外,本发明提供所述含氟弹性共聚物的制造方法中,所述自由基聚合引发剂为氧化还原类聚合引发剂的含氟弹性共聚物的制造方法。

[0021] 此外,本发明还提供一种含氟弹性共聚物组合物,它是包含所述含氟弹性共聚物以及选自四氟乙烯/乙烯共聚物、偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物、除该含氟弹性共聚物以外的四氟乙烯/丙烯共聚物和乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物的至少 1 种共聚物的含氟弹性共聚物组合物,其特征在于,该含氟弹性共聚物与该共聚物的含有比例以质量比计为含氟弹性共聚物/共聚物 = 100/1 ~ 100/300。

[0022] 本发明的含氟弹性共聚物的交联反应性良好,流动性高,耐热性、耐化学性、耐压缩永久变形性良好。特别是注塑成形性良好,适合于复杂形状的制品。

[0023] 此外,本发明的含氟弹性共聚物组合物的挤出成形性良好,适合于电线被覆材料。

[0024] 实施发明的最佳方式

[0025] 本发明的含氟弹性共聚物是使四氟乙烯(以下称为 TFE)、丙烯(以下称为 P)和根据需要采用的全氟(烷基乙烯基醚)(以下称为 PAVE)共聚而得的含氟弹性共聚物。

[0026] 关于 TFE 和 P 的共聚比例,按照所得的含氟弹性共聚物中的基于 TFE 的重复单元/基于 P 的重复单元为 30/70 ~ 70/30(摩尔比)的条件,确定存在于聚合体系内的单体比例。较好是基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 45/55 ~ 65/35,更好是 50/50 ~ 60/40(摩尔比)。

[0027] 作为存在于用于获得上述的共聚比例的聚合体系内的单体的比例,较好是 TFE/P = 5/95 ~ 98/2(摩尔比),更好是 40/60 ~ 95/5(摩尔比),最好是 50/50 ~ 93/7(摩尔比)。

[0028] 此外,使 PAVE 共聚的情况下,所得的含氟弹性共聚物中,基于 TFE 的重复单元/基于 P 的重复单元/基于 PAVE 的重复单元的比例较好是 30 ~ 60/10 ~ 40/10 ~ 40(摩尔比)。

[0029] 另外,除了 TFE、P、PAVE 之外,本发明的含氟弹性共聚物还可以在不破坏本发明的效果的范围内共聚其他单体。

[0030] 作为其他单体,可以例举一氟乙烯、三氟乙烯、三氟丙烯、五氟丙烯、六氟丙烯、六氟异丁烯、二氯二氟乙烯等氟代烯烃,乙烯、1-丁烯、异丁烯等烃类烯烃,甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等烷基乙烯基醚,乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯等乙烯基酯,氯乙烯、偏氯乙烯、三氟苯乙烯等。

[0031] 本发明的含氟弹性共聚物的制造方法中的以通式 RI<sub>2</sub> 表示的碘化合物是于碳数在 3 以上的亚烷基或全氟亚烷基的两末端结合有碘原子的碘化合物。

[0032] 作为具体例子,可以例举 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。以通式 RI<sub>2</sub> 表示的碘化合物的碳数较好是 3 ~ 8。作为以通式 RI<sub>2</sub> 表示的碘化合物,更好是具有全氟亚烷基的碘化合物,最好是 1,4-二碘全氟丁烷。

[0033] 本发明中,以通式 RI<sub>2</sub> 表示的碘化合物较好是以含氟弹性共聚物中的碘原子含量达到 0.01 ~ 5.0 质量%的条件添加。特别好是以达到 0.1 ~ 1.0 质量%的条件添加。

[0034] 本发明的含氟弹性共聚物的制造方法中,作为聚合方法,可以例举乳液聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法等。从分子量和共聚组成的调整容易、生产性良好的角度来看,特别好是在乳化剂的存在下于水性介质中将 TFE 和 P 等单体聚合的乳液聚合法。

[0035] 作为水性介质,较好是水或含水溶性有机溶剂的水,更好是含水溶性有机溶剂的水。

[0036] 作为水溶性有机溶剂,可以例举叔丁醇、丙二醇、一缩二丙二醇、一缩二丙二醇单甲醚、二缩三丙二醇等。

[0037] 作为水溶性有机溶剂,较好是叔丁醇、丙二醇、一缩二丙二醇单甲醚,更好是叔丁醇。

[0038] 水性介质中的水溶性有机溶剂的含量相对于 100 质量份的水较好是 1 ~ 50 质量份,更好是 3 ~ 20 质量份。

[0039] 乳液聚合法中,水性介质的 pH 优选 7 ~ 14,较好是 7 ~ 11,更好是 7.5 ~ 11,最好是 8 ~ 10.5。pH 低于 7 时,碘化合物的稳定性下降,所得的含氟弹性共聚物的交联反应性可能会下降。

[0040] 理想的是在乳液聚合的从聚合开始到聚合结束之间的整个聚合期间使水性介质的 pH 在上述范围内,但也可以不是整个聚合期间。优选整个聚合期间的 80% 以上,较好是 90% 以上,更好是 95% 以上。

[0041] pH 的调整较好是采用 pH 缓冲剂。作为 pH 缓冲剂,可以例举无机盐类等。作为无机盐类,可以例举磷酸氢二钠、磷酸二氢钠等磷酸盐,碳酸氢钠、碳酸钠等碳酸盐等。作为磷

酸盐的更优选的具体例子,可以例举磷酸氢二钠二水合物、磷酸氢二钠十二水合物等。

[0042] 作为乳化剂,因为所得的含氟弹性共聚物的胶乳的机械稳定性和化学稳定性良好,所以较好是离子性乳化剂,更好是阴离子性乳化剂。

[0043] 作为阴离子性乳化剂,可以使用公知的试剂,作为具体例子,可以例举月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠等烃类乳化剂,全氟辛酸铵、全氟己酸铵等含氟烷酸盐,以通式(1):  $R^{f1}OR^{f2}COOA$  表示的含氟醚羧酸化合物(以下称为通式(1)的化合物);通式(1)中, $R^{f1}$ 是碳数为1~8的全氟烷基, $R^{f2}$ 是直链状的含氟亚烷基,该含氟亚烷基中可含醚性氧原子,该含氟亚烷基可具有碳数为1~3的全氟烷基的侧链,A是氢原子、碱金属或 $NH_4$ 。还有, $R^{f2}$ 的碳数较好是1~12,更好是1~8。

[0044] 作为本发明中的乳化剂,较好是含氟乳化剂,更好是含氟羧酸盐或通式(1)的化合物。

[0045] 另外,乳化剂最好是以通式(2):  $F(CF_2)_pO(CF(X)CF_2O)_qCF(X)COOA$  表示的含氟醚羧酸化合物(以下称为通式(2)的化合物);通式(2)中,X表示氟原子或碳原子数为1~3的全氟烷基,A表示氢原子、碱金属或 $NH_4$ ,p表示1~10的整数,q表示0~3的整数。

[0046] 作为以通式(1)表示的化合物或以通式(2)表示的化合物,若例示A为 $NH_4$ 时的化合物,则可以例举下述的化合物:

[0047]  $C_2F_5OCF_2COONH_4$ 、 $C_3F_7OCF_2COONH_4$ 、 $C_4F_9OCF_2COONH_4$ 、 $C_5F_{11}OCF_2COONH_4$ 、 $C_6F_{13}OCF_2COONH_4$ 、 $CF_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_3F_7OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_4F_9OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_5F_{11}OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_6F_{13}OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $C_2F_5O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $C_4F_9O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $C_5F_{11}O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $C_6F_{13}O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $C_2F_5O(CF_2CF_2O)_3CF_2COONH_4$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2O)_3CF_2COONH_4$ 、 $C_4F_9O(CF_2CF_2O)_3CF_2COONH_4$ 、 $C_5F_{11}O(CF_2CF_2O)_3CF_2COONH_4$ 、 $C_6F_{13}O(CF_2CF_2O)_3CF_2COONH_4$ 、 $C_2F_5OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $C_4F_9OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $C_2F_5OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $C_2F_5O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)COONH_4$ 、 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)COONH_4$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COONH_4$ 、 $C_2F_5O(CF_2)_3OCF_2COONH_4$ 、 $CF_3O(CF_2)_3O(CF_2)_2COONH_4$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2)_2O(CF_2)_2COONH_4$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $C_2F_5O(CF_2)_3OCF(CF_3)COONH_4$ 、 $CF_3O(CF_2)_3O(CF_2)_2COONH_4$ 、 $CF_3OCF_2OCF_2OCF_2COONH_4$  等。

[0048] 作为更优选的通式(2)的化合物,可以例举  $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_2O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$  等。

[0049] 乳化剂的含量相对于100质量份的水性介质较好是0.01~15质量份,更好是0.1~10质量份,最好是0.1~3质量份。

[0050] 本发明的含氟弹性共聚物的制造方法中的聚合温度为 $0^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ ,较好是 $10^{\circ}C \sim 40^{\circ}C$ ,更好是 $20^{\circ}C \sim 30^{\circ}C$ 。如果聚合温度超过 $50^{\circ}C$ ,则所得的含氟弹性共聚物的交联反应性显著下降,不理想。如果聚合温度在该范围内,则所得的含氟弹性共聚物的交联反应性良好,交联橡胶的机械特性良好。

[0051] 作为本发明的制造方法中的自由基聚合引发剂,较好是水溶性引发剂和氧化还原聚合引发剂。自由基聚合引发剂的含量相对于单体的总质量较好是0.0001~3质量%,更

好是 0.001 ~ 1 质量%。

[0052] 作为水溶性引发剂,可以例举过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸类和过氧化二丁二酸、偶氮二异丁基脒二盐酸盐等有机类引发剂等,较好是过硫酸铵盐等过硫酸类。最好是过硫酸铵。

[0053] 作为氧化还原引发剂,可以例举过硫酸类和还原剂的组合,必须是在聚合温度为 0℃ ~ 50℃ 的范围内可使 TFE 和 P 等单体聚合的聚合引发剂。作为过硫酸盐的具体例子,可以例举过硫酸铵和过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸碱金属盐等,特别好是过硫酸铵。另一方面,作为还原剂,可以例举硫代硫酸盐、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐、羟甲基亚磺酸盐等,较好是羟甲基亚磺酸盐,最好是羟甲基亚磺酸钠盐。

[0054] 另外,较好是使作为第三成分的少量的铁、亚铁盐等铁盐、硫酸银等共存,特别好是使水溶性铁盐共存。作为水溶性铁盐的具体例子,可以例举硫酸亚铁、硫酸铁、硝酸亚铁、硝酸铁、氯化亚铁、氯化铁、硫酸亚铁铵、硫酸铁铵等。

[0055] 除了该氧化还原引发剂体系之外,最好是再加入整合剂。作为整合剂,可最优选例举乙二胺四乙酸二钠盐。

[0056] 过硫酸盐的使用量相对于水性介质(100 质量%)较好是 0.001 ~ 3 质量%,更好是 0.01 ~ 1 质量%,特别好是 0.05 ~ 0.5 质量%。

[0057] 还原剂的使用量相对于水性介质(100 质量%)较好是 0.001 ~ 3 质量%,更好是 0.01 ~ 1 质量%,特别好是 0.05 ~ 0.5 质量%。

[0058] 此外,铁、亚铁盐等铁盐、硫酸银等第三成分的使用量相对于水性介质(100 质量%)较好是 0.0001 ~ 0.3 质量%,更好是 0.001 ~ 0.1 质量%,特别好是 0.01 ~ 0.1 质量%。

[0059] 整合剂相对于水性介质(100 质量%)较好是 0.0001 ~ 0.3 质量%,更好是 0.001 ~ 0.1 质量%,特别好是 0.01 ~ 0.1 质量%。

[0060] 作为本发明的含氟弹性共聚物的制造方法中的聚合压力,较好是 1.0 ~ 10MPaG,更好是 1.5 ~ 5.0MPaG,最好是 2.0 ~ 4.0MPaG。如果聚合压力低于 1.0MPaG,则聚合速度极低,不理想。如果在该范围内,则聚合速度适当,易于控制,且生产性良好。

[0061] 如果采用本发明的含氟弹性共聚物的制造方法,则可以将聚合速度达到 10 ~ 100g/L · 小时。聚合速度较好是 5 ~ 70g/L · 小时,更好是 30 ~ 50g/L · 小时。如果聚合速度低于上述范围,则生产性低下,实用方面不理想。另一方面,如果高于上述范围,则分子量低,交联性下降,因而不理想。

[0062] 利用公知的方法使通过上述乳液聚合法得到的含氟弹性共聚物的胶乳凝集,从而分离含氟弹性共聚物。作为凝集方法,可以例举添加金属盐进行盐析的方法、添加盐酸等无机酸的方法、采用机械剪切的方法、采用冷冻 / 解冻的方法等。

[0063] 对于本发明的含氟弹性共聚物,使用交联特性测定机以 177℃ 下 12 分钟、振幅角 3 度的条件对将 100 质量份该含氟弹性共聚物、30 质量份炭黑、5 质量份异氰脲酸三烯丙酯和 1 质量份 1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯混炼而得的含氟弹性共聚物组合物的交联特性进行测定,所测得的转矩的最大值 ( $M_H$ ) 和转矩的最小值 ( $M_L$ ) 的差值 ( $M_H - M_L$ ) 在 30dN · m 以上,较好是在 35dN · m 以上,更好是在 38dN · m 以上。

[0064] 此外,表示达到转矩的最大值 ( $M_H$ ) 的 90% 所需的时间的  $t_{90}$  (90% 交联时间) 较好

是在 5 分钟以下,更好是在 4 分钟以下,特别好是 3.5 分钟以下,最好是在 3 分钟以下。

[0065] 还有,上述混炼可以通过辊、捏合机、班伯里混炼机、挤出机等橡胶用混合装置以常规条件进行,较好是采用双辊的混炼。

[0066] 本发明的含氟弹性共聚物的门尼粘度较好是 5 ~ 200,更好是 10 ~ 170,最好是 20 ~ 100。

[0067] 门尼粘度是橡胶的分子量的基准,如下测定:按照 JIS K6300,采用直径 38.1mm、厚 5.54mm 的 L 型转子,在 100℃,将预热时间设定为 1 分钟,转子旋转时间设定为 10 分钟。如果在该范围内,则流动性和交联性的平衡良好。

[0068] 本发明的含氟弹性共聚物的玻璃化温度较好是 -40 ~ 20℃,更好是 -20 ~ 10℃。

[0069] 本发明的含氟弹性共聚物的比重较好是 1.20 ~ 1.70,更好是 1.40 ~ 1.65。

[0070] 通过本发明的制造方法得到的含氟弹性共聚物较好是使用有机过氧化物交联。

[0071] 作为有机过氧化物,可例举过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化二枯基、 $\alpha, \alpha$ -双(叔丁基过氧基)对二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷-3 等二烷基过氧化物类,1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二羟基过氧化物、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧基苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧基)己烷、叔丁基过氧化马来酸、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯等,较好是二烷基过氧化物类。

[0072] 有机过氧化物的使用量相对于 100 质量份的含氟弹性共聚物优选 0.3 ~ 10 质量份,较好是 0.3 ~ 5 质量份,更好是 0.5 ~ 3 质量份。如果有机过氧化物的使用量在该范围内,则交联速度适当,所得的交联橡胶的抗拉强度和伸长率的平衡良好。

[0073] 此外,如果根据需要添加交联助剂,则交联反应性提高,是优选的。作为交联助剂,可例举氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲基丙烯酰基酯、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、偏苯三酸三烯丙基酯、N, N'-间苯撑双马来酰亚胺、对醌二亚肟、p, p'-二苯甲酰基醌二亚肟、对苯二甲酸二烯丙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、N, N', N'', N'''-四烯丙基对苯二甲酰胺以及多甲基乙烯基硅氧烷、多甲基苯基乙烯基硅氧烷等含乙炔基的硅氧烷低聚物等,较好是氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲基丙烯酰基酯,更好是异氰脲酸三烯丙酯。

[0074] 交联助剂的添加量相对于 100 质量份含氟弹性共聚物较好是 0.1 ~ 20 质量份,更好是 1 ~ 10 质量份。如果交联助剂的添加量在该范围内,则交联速度适当,所得的交联橡胶的强度和伸长率的平衡良好。

[0075] 此外,可以根据需要在含氟弹性共聚物中添加金属氧化物。作为金属氧化物,较好是 2 价金属的氧化物。作为 2 价金属的氧化物,可优选例举氧化镁、氧化钙、氧化锌、氧化铅等。金属氧化物的添加量相对于 100 质量份含氟弹性共聚物较好是 0.1 ~ 10 质量份,更好是 0.5 ~ 5 质量份。

[0076] 通过添加上述金属氧化物,可以进一步提高作为本发明的含氟弹性共聚物的特征的高交联性能。

[0077] 另外,使本发明的含氟弹性共聚物交联时,可以在含氟弹性共聚物中掺入用于使其着色的颜料、填充剂、增强剂等。作为通常所用的填充剂或增强剂,可以例举炭黑、氧化钛、二氧化硅、粘土、滑石等。



[0078] 此外,也较好是在本发明的含氟弹性共聚物中根据需要掺入除含氟弹性共聚物以外的高分子材料来制成含氟弹性共聚物组合物。作为该高分子材料,可以例举聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚氯三氟乙烯、四氟乙烯/乙烯共聚物等含氟树脂,偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物、除含氟弹性共聚物以外的四氟乙烯/丙烯共聚物、偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物等含氟弹性体,乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物等烃类弹性体等。例如,如果在本发明的含氟弹性共聚物中掺入四氟乙烯/乙烯共聚物等含氟树脂,则可以进一步提高作为本发明的含氟弹性共聚物的特征的高交联性、流动性以及成形性、强度。此外,如果在本发明的含氟弹性共聚物中掺入乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物等弹性体,则可以进一步提高作为本发明的含氟弹性共聚物的特征的高交联性。

[0079] 作为本发明的含氟弹性共聚物组合物中所含的高分子材料,较好是选自四氟乙烯/乙烯共聚物、偏氟乙烯/六氟丙烯共聚物、除含氟弹性共聚物以外的四氟乙烯/丙烯共聚物和乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物的至少1种共聚物。

[0080] 本发明的含氟弹性共聚物组合物中所含的含氟弹性共聚物和上述共聚物的含有比例以质量比计较好是含氟弹性共聚物/共聚物=100/1~100/300,更好是100/5~100/200,最好是100/10~100/100。

[0081] 也较好是在本发明的含氟弹性共聚物组合物中掺入上述的交联助剂和各种填充剂。

[0082] 通过将本发明的含氟弹性共聚物与有机过氧化物、交联助剂及其他各种添加剂等用辊、捏合机、班伯里混炼机、挤出机等橡胶用混合装置混合均匀,可以容易地获得含氟弹性共聚物组合物。

[0083] 该含氟弹性共聚物组合物通常通过热压等方法在成形的同时进行交联,但也可以先成形后再交联。

[0084] 作为成形法,可采用压缩成形、注塑成形、挤出成形、压延成形或溶于溶剂后浸渍或涂覆的方法等。

[0085] 交联条件可考虑到成形法和交联物的形状而采用热压交联、蒸气交联、热风交联、压铅交联等各种条件。交联温度通常优选采用100~400℃下数秒~24小时的范围。此外,为了提高交联物的机械特性或压缩永久变形或使其他特性稳定化,优选采用二次交联。作为二次交联条件,较好是100~300℃下30分钟~48小时左右。

[0086] 也较好是通过放射线照射来使成形后的含氟弹性共聚物组合物交联。作为照射的放射线,可以例举电子射线、紫外线等。电子射线照射中的照射量较好是0.1~30Mrad,更好是1~20Mrad。

[0087] 该含氟弹性共聚物组合物可以减小压缩永久变形。该压缩永久变形优选在50以下,较好是在40以下,更好是在35以下。

## 实施例

[0088] 以下,例举实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不仅限于这些实施例。各物性的测定采用下述的方法。

[0089] (含氟弹性共聚物中的重复单元的比)

[0090] 含氟弹性共聚物中的基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比通过含氟弹性共聚物的含氟量分析算出。

[0091] (玻璃化温度(°C))

[0092] 使用精工技术株式会社(セイコーインスツルメント社)制 DSC220 型,使  $10 \pm 0.1$  mg 的含氟弹性共聚物从  $-50^\circ\text{C}$  以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  升温至  $150^\circ\text{C}$ ,再以  $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$  冷却至  $-50^\circ\text{C}$ ,将此时的吸热峰变化的中心温度作为玻璃化温度。

[0093] (门尼粘度)

[0094] 含氟弹性共聚物的门尼粘度如下测定:按照 JIS K6300,采用直径 38.1mm、厚 5.54mm 的 L 型转子,在  $100^\circ\text{C}$ ,将预热时间设定为 1 分钟,转子旋转时间设定为 4 分钟。该值越大,则间接地表示分子量越高。

[0095] (比重)

[0096] 含氟弹性共聚物的比重使用新光电子株式会社(新光電子社)制比重计通过基于 JIS K6220-1 的方法测定。

[0097] (交联物性和交联橡胶物性的测定)

[0098] 将 100 质量份含氟弹性共聚物、30 质量份炭黑、5 质量份异氰脲酸三烯丙酯和 1 质量份 1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯(化药阿克苏株式会社(化薬アクゾ社)制,商品名“Perkadox 14”)通过双辊在室温下混炼 10 分钟,获得均匀混合的含氟弹性共聚物组合物。使用交联特性测定机(阿尔法科技公司(アルファテクノロジーズ社)制,商品名“RPA2000”)以  $177^\circ\text{C}$  下 12 分钟、振幅角 3 度的条件对含氟弹性共聚物组合物的交联特性进行测定。交联特性中,  $M_H$  表示转矩的最大值,  $M_L$  表示转矩的最小值,  $M_H - M_L$  表示交联度。该交联特性成为含氟弹性共聚物的交联反应性的指标,  $(M_H - M_L)$  的值越大,则表示交联反应性越好。转矩的单位为  $\text{dN} \cdot \text{m}$ 。此外,  $t_{10}$  和  $t_{90}$  表示 10% 交联时间和 90% 交联时间,表示达到交联特性测定中所示的最大转矩的 10% 和 90% 所需的时间。 $t_{90}$  越小,则表示交联越快。

[0099] 此外,对该含氟弹性共聚物组合物在  $170^\circ\text{C}$  进行 20 分钟的热压后,在  $200^\circ\text{C}$  的炉内进行 4 小时的二次交联,获得含氟弹性共聚物组合物的厚 2mm 的交联橡胶片。将所得的交联橡胶片用 3 号哑铃冲裁,制成试样。按照 JIS K6251,测定 100% 拉伸应力、抗拉强度和断裂伸长率。此外,按照 JIS K6253 测定硬度。

[0100] (压缩永久变形)

[0101] 对于所述含氟弹性共聚物组合物,按照 JIS K6262 在  $200^\circ\text{C}$  进行 72 小时的压缩永久变形试验,测定压缩永久变形。

[0102] (实施例 1) 含氟弹性共聚物 A 的制造:

[0103] 将具备搅拌用锚桨的内容积 3200mL 的不锈钢制的耐压反应器的内部脱气后,向该反应器中加入 1500g 离子交换水、60g 磷酸氢二钠十二水合物、0.9g 氢氧化钠、198g 叔丁醇、9g 作为含氟乳化剂的  $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$  和 3.8g 过硫酸铵。然后,将使 0.4g 乙二胺四乙酸二钠盐二水合物(以下记作 EDTA)和 0.3g 硫酸亚铁七水合物溶解于 200g 离子交换水而得的水溶液加入反应器中。这时的反应器内的水性介质的 pH 为 9.5。

[0104] 接着,在  $24^\circ\text{C}$  将 TFE/P = 88/12(摩尔比)的单体混合气体以反应器的内压达到 2.50MPaG 的条件压入。使锚桨以 300rpm 旋转,添加 6.4g 1,4-二碘全氟丁烷。然后,将以氢氧化钠调整至 pH10.0 的羟甲基亚磺酸钠二水合物(以下记作雕白粉)的 2.5 质量%水

溶液（以下记作雕白粉 2.5 质量%水溶液）加入反应器中，开始聚合反应。其后，使用高压泵连续地向反应器中加入雕白粉 2.5 质量%水溶液。

[0105] 将聚合温度维持在 24℃进行聚合，随着聚合的进行，反应器内的压力下降，所以反应器的内压降至 2.49MPaG 时压入 TFE/P = 56/44（摩尔比）的单体混合气体，使反应器的内压升至 2.51MPaG。重复该操作，将反应器的内压保持在 2.49 ~ 2.51MPaG，持续进行聚合反应。TFE/P 的单体混合气体的压入总量达到 900g 时，停止雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加，将反应器的内温冷却至 10℃，停止聚合反应，获得含氟弹性共聚物 A 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 8.0。雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加量为 88g。聚合时间约为 7 小时。

[0106] 将含氟弹性共聚物 A 的胶乳添加至氯化钙的 5 质量%水溶液中，通过盐析使含氟弹性共聚物 A 的胶乳凝集，使含氟弹性共聚物 A 析出。过滤回收含氟弹性共聚物 A。接着，用离子交换水清洗含氟弹性共聚物 A，用 100℃的炉干燥 15 小时，获得 880g 白色的含氟弹性共聚物 A。

[0107] 含氟弹性共聚物 A 中的基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 56/44（摩尔比）。此外，含氟弹性共聚物 A 的门尼粘度为 80，比重为 1.55，玻璃化温度为 -3℃。

[0108] 含氟弹性共聚物 A 的交联特性和交联橡胶物性示于表 1。

[0109] （实施例 2）含氟弹性共聚物 B 的制造：

[0110] 除了将 1,4-二碘全氟丁烷的添加量设为 12.8g，将 TFE/P 的单体混合气体的压入总量设为 800g 以外，与实施例 1 同样地进行操作，获得含氟弹性共聚物 B 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 7.8。雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加量为 90g。聚合时间约为 6 小时。与实施例 1 同样地进行操作，由含氟弹性共聚物 B 的胶乳获得 760g 含氟弹性共聚物 B。

[0111] 含氟弹性共聚物 B 中的基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 56/44（摩尔比）。此外，含氟弹性共聚物 B 的门尼粘度为 27，比重为 1.55，玻璃化温度为 -3℃。

[0112] 含氟弹性共聚物 B 的交联特性和交联橡胶物性示于表 1。

[0113] （实施例 3）含氟弹性共聚物 C 的制造：

[0114] 除了添加 9g 全氟辛酸铵来代替  $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$  作为含氟乳化剂以外，与实施例 1 同样地进行操作，获得含氟弹性共聚物 C 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 8.0。雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加量为 85g。聚合时间约为 7 小时。

[0115] 与实施例 1 同样地进行操作，由含氟弹性共聚物 C 的胶乳获得 880g 含氟弹性共聚物 B。

[0116] 含氟弹性共聚物 C 中的基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 56/44（摩尔比）。此外，含氟弹性共聚物 C 的门尼粘度为 77，比重为 1.55，玻璃化温度为 -3℃。

[0117] 含氟弹性共聚物 C 的交联特性和交联橡胶物性示于表 1。

[0118] （实施例 4）含氟弹性共聚物 D 的制造：

[0119] 除了将聚合温度设为 40℃，将 TFE/P 的单体混合气体的压入总量设为 800g 以外，与实施例 1 同样地进行操作，获得含氟弹性共聚物 D 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 7.6。雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加量为 90g。聚合时间约为 6 小时。

[0120] 与实施例 1 同样地进行操作,由含氟弹性共聚物 D 的胶乳获得 780g 含氟弹性共聚物 B。

[0121] 含氟弹性共聚物 D 中的基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 56/44(摩尔比)。此外,含氟弹性共聚物 D 的门尼粘度为 60,比重为 1.55,玻璃化温度为  $-3^{\circ}\text{C}$ 。

[0122] 含氟弹性共聚物 D 的交联特性和交联橡胶物性示于表 1。

[0123] (实施例 5) 含氟弹性共聚物 E 的制造:

[0124] 除了添加 4.4g 1,4-二碘丁烷来代替 1,4-二碘全氟丁烷以外,与实施例 1 同样地进行操作,获得含氟弹性共聚物 E 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 7.6。雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加量为 99g。聚合时间约为 7 小时。

[0125] 与实施例 1 同样地进行操作,由含氟弹性共聚物 E 的胶乳获得 880g 含氟弹性共聚物 E。

[0126] 含氟弹性共聚物 E 中的基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 56/44(摩尔比)。此外,含氟弹性共聚物 E 的门尼粘度为 95,比重为 1.55,玻璃化温度为  $-3^{\circ}\text{C}$ 。

[0127] 含氟弹性共聚物 E 的交联特性和交联橡胶物性示于表 1。

[0128] (实施例 6) 含氟弹性共聚物 F 的制造:

[0129] 除了将聚合温度设为  $20^{\circ}\text{C}$  以外,与实施例 1 同样地进行操作,获得含氟弹性共聚物 F 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 7.9。雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加量为 85g。聚合时间约为 7 小时。

[0130] 与实施例 1 同样地进行操作,由含氟弹性共聚物 F 的胶乳获得 880g 含氟弹性共聚物 F。

[0131] 含氟弹性共聚物 F 中的基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 56/44(摩尔比)。此外,含氟弹性共聚物 F 的门尼粘度为 83,比重为 1.55,玻璃化温度为  $-3^{\circ}\text{C}$ 。

[0132] 含氟弹性共聚物 F 的交联特性和交联橡胶物性示于表 1。

[0133] (实施例 7) 含氟弹性共聚物 H 的制造:

[0134] 除了添加 7.8g 1,6-二碘全氟己烷来代替 1,4-二碘全氟丁烷,将聚合温度设为  $30^{\circ}\text{C}$  以外,与实施例 1 同样地进行操作,获得含氟弹性共聚物 H 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 7.5。雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加量为 90g。聚合时间约为 7 小时。

[0135] 与实施例 1 同样地进行操作,由含氟弹性共聚物 H 的胶乳获得 880g 含氟弹性共聚物 H。

[0136] 含氟弹性共聚物 E 中的基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 56/44(摩尔比)。此外,含氟弹性共聚物 H 的门尼粘度为 95,比重为 1.55,玻璃化温度为  $-3^{\circ}\text{C}$ 。

[0137] 含氟弹性共聚物 H 的交联特性和交联橡胶物性示于表 1。

[0138] (比较例 1) 含氟弹性共聚物 G 的制造:

[0139] 将具备搅拌用锚桨的内容积 3200mL 的不锈钢制的耐压反应器的内部脱气后,向该反应器中加入 1500g 离子交换水、60g 磷酸氢二钠十二水合物、0.9g 氢氧化钠、198g 叔丁

醇和 9g 作为含氟乳化剂的全氟辛酸铵。这时的反应器内的水性介质的 pH 为 10.0。

[0140] 接着,在 75°C 将 TFE/P = 88/12(摩尔比)的单体混合气体以反应器的内压达到 2.50MPaG 的条件压入。使锚桨以 300rpm 旋转,添加 6.4g 1,4-二碘全氟丁烷。然后,将以氢氧化钠调整至 pH10.0 的过硫酸铵的 14.4 质量%水溶液加入反应器中,开始聚合反应。其后,使用高压泵加入过硫酸铵的 14.4 质量%水溶液,维持在 75°C 进行聚合,随着聚合的进行,反应器内的压力下降,所以反应器的内压降至 2.49MPaG 时压入 TFE/P = 56/44(摩尔比)的单体混合气体,使反应器的内压升至 2.51MPaG。重复该操作,将反应器的内压保持在 2.49 ~ 2.51MPaG,持续进行聚合反应。过硫酸铵的 14.4 质量%水溶液自聚合开始添加 4 小时,以过硫酸铵的 14.4 质量%水溶液计添加了 66g。TFE/P 的单体混合气体的压入总量达到 800g 时,将反应器的内温冷却至 10°C,停止聚合反应,获得含氟弹性共聚物 G 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 7.0。聚合时间约为 13 小时。

[0141] 将含氟弹性共聚物 G 的胶乳添加至氯化钙的 5 质量%水溶液中,通过盐析使含氟弹性共聚物 G 的胶乳凝集,使含氟弹性共聚物 G 析出后,过滤回收含氟弹性共聚物 G。接着,用离子交换水清洗含氟弹性共聚物 G,用 100°C 的炉干燥 15 小时,获得 770g 白色的含氟弹性共聚物 G。

[0142] 此外,含氟弹性共聚物 G 的门尼粘度为 30,比重为 1.55,玻璃化温度为 -3°C。含氟弹性共聚物 G 的交联特性和交联橡胶物性示于表 2。

[0143] (比较例 2) 含氟弹性共聚物 J 的制造:

[0144] 除了不添加 1,4-二碘全氟丁烷以外,与实施例 1 同样地进行操作,获得含氟弹性共聚物 J 的胶乳。所得的胶乳的 pH 为 7.5。雕白粉 2.5 质量%水溶液的添加量为 70g,聚合时间约为 7 小时。

[0145] 与实施例 1 同样地进行操作,由含氟弹性共聚物 J 的胶乳获得 900g 含氟弹性共聚物 J。含氟弹性共聚物 J 的交联特性和交联橡胶物性示于表 2。

[0146] (比较例 3)

[0147] 作为含氟弹性共聚物,使用旭硝子株式会社(旭硝子社)制“AFLAS150E”(商品名)。“AFLAS 150E”是四氟乙烯-丙烯共聚物,基于 TFE 的重复单元和基于 P 的重复单元的比例为 56/44(摩尔比)。

[0148] “AFLAS 150E”的门尼粘度为 60,比重为 1.55,玻璃化温度为 -3°C。“AFLAS 150E”的交联特性和交联橡胶物性示于表 2。

[0149] [表 1]

[0150]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
含氟弹性共聚物	A	B	C	D	E	F	H
$M_H$ [dNm]	48	68	51	40	48	49	48
$M_L$ [dNm]	2	1	2	1	4	2	2
$M_H-M_L$ [dNm]	46	67	49	39	44	47	46
$t_{10}$	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
$t_{90}$	2.8	3.6	3.0	2.9	3.1	2.5	2.8
抗拉强度 [MPa]	15	17	15	13	14	16	15
100%拉伸应力 [MPa]	6	7	6	4	5	6	6
伸长率 [%]	310	230	330	330	320	300	300
硬度(肖氏A)	74	79	76	72	74	75	75
压缩永久变形[%]	30	27	30	33	43	30	30

[0151] [表 2]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3
含氟弹性共聚物	G	J	150E
$M_H$ [dNm]	15	43	28
$M_L$ [dNm]	1	17	3
$M_H-M_L$ [dNm]	14	26	25
$t_{10}$	0.7	1.0	0.9
$t_{90}$	2.8	5.3	7.1
抗拉强度 [MPa]	5	9	13
100%拉伸应力 [MPa]	3	3	5
伸长率 [%]	330	500	340
硬度(肖氏A)	72	65	70
压缩永久变形[%]	60	70	32

[0152]

[0153] 在 50℃ 以下的聚合温度下聚合而得的实施例 1 ~ 6 的含氟弹性共聚物的 ( $M_H-M_L$ ) 值都大, 交联反应性良好。此外, 显示出良好的交联橡胶物性。

[0154] 在高于 50℃ 的聚合温度下聚合而得的比较例 1 的含氟弹性共聚物缺乏交联反应性, 交联橡胶物性不足。

[0155] (实施例 8)

[0156] 将 70 质量份含氟弹性共聚物 B、30 质量份含氟弹性共聚物 J、30 质量份炭黑、5 质量份异氰脲酸三烯丙酯和 1 质量份 1,3-双(叔丁基过氧基异丙基)苯(化药阿克苏株式会社, 商品名“Perkadox 14”)通过双辊在室温下混炼 10 分钟, 获得均匀混合的含氟弹性共聚物组合物。交联特性和交联橡胶物性示于表 3。

[0157] (实施例 9)

[0158] 将 70 质量份含氟弹性共聚物 B、30 质量份旭硝子株式会社制“AFLAS150E”（商品名）、30 质量份炭黑和 5 质量份异氰脲酸三烯丙酯、1 质量份 1,3-双（叔丁基过氧基异丙基）苯（化药阿克苏株式会社，商品名“Perkadox 14”）通过双辊在室温下混炼 10 分钟，获得均匀混合的含氟弹性共聚物组合物。交联特性和交联橡胶物性示于表 3。

[0159] （实施例 10）

[0160] 将 70 质量份含氟弹性共聚物 A 以及 30 质量份作为乙烯-丙烯-非共轭二烯共聚物的住友化学工业株式会社（住友化学工業社）制“ESPRENE 505A”（商品名）、30 质量份炭黑、5 质量份异氰脲酸三烯丙酯和 1 质量份 1,3-双（叔丁基过氧基异丙基）苯（化药阿克苏株式会社，商品名“Perkadox 14”）通过双辊在室温下混炼 10 分钟，获得均匀混合的含氟弹性共聚物组合物。交联特性和交联橡胶物性示于表 3。

[0161] [表 3]

	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10
含氟弹性共聚物组成 (质量比)	B/J (70/30)	B/150E (70/30)	A/505A (70/30)
$M_H$ [dNm]	60	50	90
$M_L$ [dNm]	12	2	1
$M_H-M_L$ [dNm]	48	48	89
$t_{10}$	0.8	0.8	0.9
$t_{90}$	3.8	3.7	4.0
抗拉强度 [MPa]	15	15	14
100%拉伸应力 [MPa]	5	6	9
伸长率 [%]	320	270	220
硬度(肖氏A)	74	75	70
压缩永久变形 [%]	40	30	20

[0162] （螺旋流动度试验）

[0164] 对于实施例 1、比较例 1 和比较例 2 的含氟弹性共聚物组合物，通过下述的装置、条件测定螺旋流动长度。结果示于表 2。

[0165] 注塑成形机：三友工业株式会社（三友工業社）制橡胶注塑成形机 STI-0.5-75VA

[0166] 筒温度：80℃

[0167] 模具温度：180℃

[0168] 注射时间：5 秒

[0169] 加热时间：5 分钟

[0170] 螺旋模具：8×4×1230mm

[0171] [表 4]

[0172]

	实施例 1	比较例 1	比较例 2
螺旋流动长度 [cm]	40	45	30

[0173] 实施例 1 的含氟弹性共聚物组合物的流动性良好,适合于注塑成形。此外,加热后,由实施例 1 的含氟弹性共聚物组合物形成的交联橡胶可容易地从模具中取出,也未发现模具的污染。与之相对,由比较例 1 和比较例 2 的含氟弹性共聚物组合物形成的交联橡胶的交联不充分,因此无法容易地从模具剥离,剥离后的模具上附着有部分含氟弹性共聚物组合物。

[0174] 产业上利用的可能性

[0175] 本发明的含氟弹性共聚物可以通过交联反应而制成交联橡胶。该交联橡胶适合作为 O 形圈、片材、垫圈、油封、隔膜、V 形圈等的材料。此外,还可以用于耐热性耐化学性密封材料、耐热性耐油性密封材料、电线被覆材料、半导体装置用密封材料、耐蚀性橡胶涂料、耐脲类润滑脂用密封材料等用途。特别是因为流动性良好,适合于形状复杂的橡胶制品或通过注塑成形得到的制品的用途。

[0176] 在这里引用 2008 年 3 月 28 日提出申请的日本专利申请 2008-087936 号的说明书、权利要求书和说明书摘要的全部内容,作为本发明说明书的揭示采用。