



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118382752 A

(43) 申请公布日 2024.07.23

(21) 申请号 202280082241.8

(22) 申请日 2022.12.01

(30) 优先权数据

2021-209617 2021.12.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/044426 2022.12.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/120097 JA 2023.06.29

(71) 申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 川崎一良 竹村光平 川合智士

牛岛尊

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 崔立宇 武肅

(51) Int.Cl.

F02M 35/10 (2006.01)

C08K 3/01 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 27/12 (2006.01)

F02M 25/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

交联性组合物、构件和交联性组合物的用途

(57) 摘要

本发明提供一种交联性组合物,其为用于氨内燃机的空气管理系统的构件的交联性组合物,其中,上述交联性组合物含有氟橡胶和交联剂,进而,作为酸接受剂,含有水滑石,或者,作为酸接受剂,含有或不含有水滑石以外的酸接受剂,水滑石以外的酸接受剂的含量相对于氟橡胶100质量份为0质量份以上且小于1质量份。

1. 一种交联性组合物,其为用于氨内燃机的空气管理系统的构件的交联性组合物,其中,

所述交联性组合物含有氟橡胶和交联剂,

进而,

(a) 作为酸接受剂,含有水滑石,或者,

(b) 作为酸接受剂,含有或不含有水滑石以外的酸接受剂,水滑石以外的酸接受剂的含量相对于氟橡胶100质量份为0质量份以上且小于1质量份。

2. 如权利要求1所述的交联性组合物,其中,在(a)的情况下,水滑石的含量相对于氟橡胶100质量份为0.1质量份~10质量份。

3. 如权利要求1或2所述的交联性组合物,其中,在(a)的情况下,水滑石以外的酸接受剂的含量相对于氟橡胶100质量份为0质量份以上且小于1质量份。

4. 如权利要求1所述的交联性组合物,其中,在(b)的情况下,水滑石的含量相对于氟橡胶100质量份小于0.1质量份。

5. 如权利要求1或4所述的交联性组合物,其中,在(b)的情况下,水滑石以外的酸接受剂为选自由金属氧化物、金属氢氧化物、碱金属硅酸盐和弱酸的金属盐组成的组中的至少一种。

6. 如权利要求1~5中任一项所述的交联性组合物,其中,氟橡胶为能够进行过氧化物交联的氟橡胶。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的交联性组合物,其中,氟橡胶为选自由偏二氟乙烯系氟橡胶、四氟乙烯/丙烯系氟橡胶和全氟橡胶组成的组中的至少一种。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的交联性组合物,其中,氟橡胶为选自由氟橡胶(1)以及四氟乙烯/丙烯系氟橡胶组成的组中的至少一种,所述氟橡胶(1)含有偏二氟乙烯单元和下述通式(1)所示的含氟单体(1)单元,



式中, X^1 和 X^2 中的一者为H,另一者为F,Rf为碳原子数1~12的直链或带支链的氟代烷基。

9. 如权利要求8所述的交联性组合物,其中,含氟单体(1)为2,3,3,3-四氟丙烯。

10. 如权利要求8或9所述的交联性组合物,其中,氟橡胶(1)具有碘原子和溴原子中的至少一者,碘原子和溴原子的含量的合计为0.001质量%~10质量%。

11. 如权利要求1~10中任一项所述的交联性组合物,其中,交联剂为过氧化物。

12. 如权利要求11所述的交联性组合物,其还含有共交联剂。

13. 一种构件,其为氨内燃机的空气管理系统的构件,其中,所述构件含有通过将权利要求1~12中任一项所述的交联性组合物交联而得到的氟橡胶交联物。

14. 权利要求1~12中任一项所述的交联性组合物的用途,所述交联性组合物用于形成氨内燃机的空气管理系统的构件。

交联性组合物、构件和交联性组合物的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及氨内燃机的空气管理系统的构件中使用的交联性组合物、氨内燃机的空气管理系统的构件和交联性组合物的用途。

背景技术

[0002] 专利文献1中记载了一种固化性含氟弹性体组合物,其包含A) 固化性含氟弹性体; B) 固化剂;以及C) 选自由水合硝酸氧铋化合物和氧化铋组成的组中的酸受体。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2013-534271号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本发明的目的在于提供一种交联性组合物,其能够提供作为氨内燃机的空气管理系统的构件且耐硝酸性优异的构件。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 根据本发明,提供一种交联性组合物,其为用于氨内燃机的空气管理系统的构件的交联性组合物,其中,

[0010] 上述交联性组合物含有氟橡胶和交联剂,

[0011] 进而,

[0012] (a) 作为酸接受剂,含有水滑石,或者,

[0013] (b) 作为酸接受剂,含有或不含有水滑石以外的酸接受剂,水滑石以外的酸接受剂的含量相对于氟橡胶100质量份为0质量份以上且小于1质量份。

[0014] 在(a)的情况下,水滑石的含量相对于氟橡胶100质量份优选为0.1质量份~10质量份。

[0015] 在(a)的情况下,水滑石以外的酸接受剂的含量相对于氟橡胶100质量份优选为0质量份以上且小于1质量份。

[0016] 在(b)的情况下,水滑石的含量相对于氟橡胶100质量份优选小于0.1质量份。

[0017] 在(b)的情况下,水滑石以外的酸接受剂优选为选自由金属氧化物、金属氢氧化物、碱金属硅酸盐和弱酸的金属盐组成的组中的至少一种。

[0018] 氟橡胶优选为能够进行过氧化物交联的氟橡胶。

[0019] 氟橡胶优选为选自由偏二氟乙烯系氟橡胶、四氟乙烯/丙烯系氟橡胶和全氟橡胶组成的组中的至少一种。

[0020] 氟橡胶优选为选自由氟橡胶(1)以及四氟乙烯/丙烯系氟橡胶组成的组中的至少一种,上述氟橡胶(1)含有偏二氟乙烯单元和下述通式(1)所示的含氟单体(1)单元。

[0021] $\text{CHX}^1=\text{CX}^2\text{Rf}$ (1)

[0022] (式中, X^1 和 X^2 中的一者为H,另一者为F,Rf为碳原子数1~12的直链或带支链的氟代烷基。)

[0023] 含氟单体(1)优选为2,3,3,3-四氟丙烯。

[0024] 氟橡胶(1)优选具有碘原子和溴原子中的至少一者,碘原子和溴原子的含量的合计为0.001质量%~10质量%。

[0025] 交联剂优选为过氧化物。

[0026] 优选还含有共交联剂。

[0027] 另外,根据本发明,提供一种构件,其为氨内燃机的空气管理系统的构件,其中,上述构件含有通过将上述交联性组合物交联而得到的氟橡胶交联物。

[0028] 另外,根据本发明,提供上述交联性组合物的用途,上述交联性组合物用于形成氨内燃机的空气管理系统的构件。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,能够提供一种交联性组合物,其能够提供作为氨内燃机的空气管理系统的构件且耐硝酸性优异的构件。

具体实施方式

[0031] 以下,对本发明的具体实施方式进行详细说明,但本发明不限于下述实施方式。

[0032] 氨即使燃烧也不产生二氧化碳,因此期待作为用于内燃机的替代燃料。在内燃机中使氨燃烧的情况下,从内燃机排出的废气中通常含有与以往仅使用化石燃料的内燃机相比高浓度的氮氧化物,氮氧化物因水分而容易变化为硝酸。如此产生的硝酸存在使内燃机的空气管理系统中使用的橡胶构件溶胀的问题。

[0033] 专利文献1中记载了:由具有上述组成的固化性含氟弹性体组合物得到的氟橡胶物品在长期和/或高温下暴露于稀酸、冷却剂流体或生物燃料的情况下,令人惊讶地显示出较低的体积溶胀度、即小于10体积%、优选小于5体积%。

[0034] 但是,现有的使用生物燃料的内燃机的空气管理系统的构件对于高浓度硝酸的耐溶胀性不能说是充分的。因此,需要一种交联性组合物,其可提供对高浓度硝酸具有充分的耐溶胀性、即使用作氨内燃机的空气管理系统的构件也不会溶胀或损伤的构件。

[0035] 目前发现,通过适当地选择交联性组合物中使用的酸接受剂的种类、酸接受剂的含量等,所得到的交联物对硝酸的耐溶胀性显著提高,即使在与由氨内燃机产生的高浓度硝酸接触的情况下也显示出优异的耐溶胀性。根据新发现的见解,由适当选择了酸接受剂的种类、酸接受剂的含量等的交联性组合物得到的交联物例如即使在80°C以上的温度下长时间浸渍于5质量%以上的高浓度的硝酸水溶液中的情况下,也不会大幅溶胀,保持了原本的形状。

[0036] 即,本发明的交联性组合物是为了形成氨内燃机的空气管理系统的构件而使用的组合物,是通过适当地选择酸接受剂的种类、酸接受剂的含量等而能够提供对由氨内燃机产生的硝酸的耐溶胀性显著提高的交联物的组合物。

[0037] 氨内燃机是指将通过使氨燃烧而产生的热转换为机械能的发动机,只要使用氨作为燃料,则可以为内燃机,也可以为外燃机。氨内燃机可以是仅使氨作为燃料燃烧的内燃机,也可以是使甲烷、煤等其他化合物与氨的混合物混合燃烧的内燃机。氨内燃机例如在汽

车、船舶、发电机等中使用。氨内燃机可以为用于汽车、船舶的小型柴油内燃机。上述燃料中的氨的浓度为1体积%~100体积%。

[0038] 空气管理系统是指气体在其内部循环的系统,可以举出例如一般的发动机(汽车、船舶、建筑机械等)所附带的空气过滤器、涡轮增压器、中间冷却器、吸气歧管以及废气再循环冷却器等。

[0039] 空气管理系统的构件是构成空气管理系统的构件,也包括与空气管理系统直接连接的构件。例如,可以举出空气管道、涡轮增压器软管、EGR(排气再循环)软管和密封件、中间冷却器的软管和密封件、吸气歧管密封件、氧传感器的软管和密封件、其他传感器的软管和密封件等。使用空气管理系统的构件的环境温度没有特别限定,优选为0~200℃、更优选为0~150℃。

[0040] 在空气管理系统的内部循环的气体包含氨的燃烧气体中包含的氮氧化物、由氮氧化物产生的硝酸等。由本发明的交联性组合得到的氟橡胶交联物对硝酸的耐溶胀性优异,因此即使在与含有硝酸的燃烧气体接触的情况下也不易溶胀。因此,本发明的交联性组合物可以特别适合用于与从氨内燃机排出的废气接触的构件。作为与废气接触的构件,可以举出通常用于内燃机的排气系统的构件,可以举出例如软管、密封材料等。

[0041] 本发明的交联性组合物含有氟橡胶和交联剂。

[0042] 进而,本发明的第1交联性组合物含有水滑石作为酸接受剂。通过使交联性组合物含有水滑石,由交联性组合物得到的交联物对于高浓度硝酸的耐溶胀性与使用其他酸接受剂的情况相比显著提高,并且交联物的耐氨性和耐尿素性优异,因此可以将本发明的第1交联性组合物适合用于形成氨内燃机的空气管理系统的构件的材料。耐尿素性是在尿素SCR系统等中使用尿素催化剂等情况下构件所需的特性。

[0043] 本发明的第1交联性组合物中,从构件的耐氨性和耐尿素性优异出发,水滑石的含量相对于氟橡胶100质量份优选为0.1质量份~10质量份,更优选为0.5质量份以上、进一步优选为1质量份以上,更优选为8质量份以下、进一步优选为6质量份以下。

[0044] 本发明的第1交联性组合物可以含有水滑石以外的酸接受剂,也可以不含有。从构件的耐硝酸性进一步提高出发,水滑石以外的酸接受剂的含量相对于氟橡胶100质量份优选为0~1质量份、更优选为0质量份以上且小于1质量份、进一步优选为0~0.5质量份以下、更进一步优选为0~0.1质量份、特别优选为0质量份。

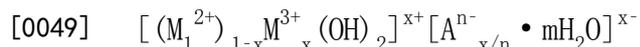
[0045] 另外,本发明的第2交联性组合物含有或不含有水滑石以外的酸接受剂,在含有水滑石以外的酸接受剂的情况下,其含量相对于氟橡胶100质量份小于1质量份。通过降低交联性组合物中的水滑石以外的酸接受剂的含量,由交联性组合物得到的交联物对高浓度硝酸的耐溶胀性显著提高,因此可以将本发明的第2交联性组合物适合用于形成氨内燃机的空气管理系统的构件的材料。

[0046] 本发明的第2交联性组合物中,从构件的耐硝酸性进一步提高出发,水滑石以外的酸接受剂的含量相对于氟橡胶100质量份为0质量份以上且小于1质量份、更优选为0~0.5质量份以下、进一步优选为0~0.1质量份、特别优选为0质量份。

[0047] 本发明的第2交联性组合物优选实质上不含有水滑石。相对于氟橡胶100质量份,本发明的第2的交联性组合物中的水滑石的含量优选为0质量份以上且小于1质量份、更优选为0~0.5质量份以下、进一步优选为0~0.1质量份、更进一步优选小于0.1质量份、特别

优选为0质量份。

[0048] 本发明中使用的水滑石没有特别限定,从获得容易的方面出发,更优选为通式:



[0050] (式中, M_1^{2+} 为2价的金属离子, M^{3+} 为3价的金属离子, A^{n-} 为n价的阴离子,x为满足 $0 < x < 0.5$ 的数,m为满足 $0 \leq m$ 的数)所示的化合物。作为水滑石类,可以为天然品,也可以为合成品。

[0051] M_1^{2+} 表示2价的金属离子,可以举出例如 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Zn^{2+} 。这些之中,从能够容易获得的方面出发,优选 Mg^{2+} 和/或 Zn^{2+} 。

[0052] M^{3+} 表示3价的金属离子,可以举出例如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 或 In^{3+} 。这些之中,从能够容易获得的方面出发,优选 Al^{3+} 。

[0053] A^{n-} 表示n价的阴离子,可以举出例如 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 、 CH_3COO^- 、草酸根离子或水杨酸根离子。这些之中,从能够容易获得的方面出发,优选 CO_3^{2-} 。

[0054] 上述式中,特别优选 M_1^{2+} 为 Mg^{2+} 和/或 Zn^{2+} , M^{3+} 为 Al^{3+} , A^{n-} 为 CO_3^{2-} 。

[0055] x为满足 $0 < x < 0.5$ 的数,优选为满足 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 的数,更优选为满足 $0.2 \leq x \leq 0.33$ 的数。若x为该范围,则水滑石的生成稳定。

[0056] m为满足 $0 \leq m$ 的数,优选为满足 $0 \leq m \leq 1$ 的数。

[0057] 水滑石为上式所示的非化学计量化合物,这些之中,从获得容易的方面出发,优选自由 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot mH_2O$ ($0 \leq m$)、 $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3 \cdot mH_2O$ ($0 \leq m$)、 $Mg_5Al_2(OH)_{14}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_3Al_2(OH)_{10}CO_3 \cdot 1.7H_2O$ 、和 $Mg_3ZnAl_2(OH)_{12}CO_3 \cdot mH_2O$ ($0 \leq m$)组成的组中的至少一种化合物,更优选自由 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.3}Al_2(OH)_{12.6}CO_3 \cdot mH_2O$ ($0 \leq m$)和 $Mg_3ZnAl_2(OH)_{12}CO_3 \cdot mH_2O$ ($0 < m$)组成的组中的至少一种化合物。

[0058] 本发明的第1交联性组合物和本发明的第2交联性组合物可以含有水滑石以外的酸接受剂,也可以不含有。作为水滑石以外的酸接受剂,可以举出例如氧化镁、氧化钙、氧化铍、氧化锌等金属氧化物、氢氧化钙等金属氢氧化物、偏硅酸钠等日本特表2011-522921号公报中记载的碱金属硅酸盐、日本特开2003-277563号公报中记载的弱酸的金属盐等。作为弱酸的金属盐,可以举出Ca、Sr、Ba、Na、K的碳酸盐、苯甲酸盐、草酸盐、亚磷酸盐等。

[0059] 作为酸接受剂,优选自由金属氧化物、金属氢氧化物、碱金属硅酸盐和弱酸的金属盐组成的组中的至少一种。

[0060] 本发明的交联性组合物含有氟橡胶。本发明中,氟橡胶是指非晶态含氟聚合物。“非晶态”是指在含氟聚合物的差示扫描量热测定[DSC](升温温度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$)或差热分析[DTA](升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$)中出现的溶解峰(ΔH)的大小为 4.5J/g 以下。氟橡胶通过进行交联而显示出弹性体特性。弹性体特性是指下述特性:能够拉伸聚合物,在已不施加拉伸聚合物所需的力时,能够保持其原本的长度。

[0061] 氟橡胶可以为部分氟化橡胶,也可以为全氟橡胶。

[0062] 本发明中,部分氟化橡胶是指包含含氟单体单元、全氟单体单元相对于全部聚合单元的含量小于90摩尔%的含氟聚合物,其是具有 20°C 以下的玻璃化转变温度、具有 4.5J/g 以下的溶解峰(ΔH)大小的含氟聚合物。

[0063] 本发明中,全氟橡胶(全氟弹性体)是指全氟单体单元相对于全部聚合单元的含量

为90摩尔%以上、优选为91摩尔%以上的含氟聚合物,其是具有20°C以下的玻璃化转变温度、具有4.5J/g以下的熔解峰(ΔH)大小的含氟聚合物,进而是含氟聚合物中包含的氟原子的浓度为71质量%以上、优选为71.5质量%以上的聚合物。本发明中,对于含氟聚合物中包含的氟原子的浓度,通过构成含氟聚合物的各单体的种类和含量经计算求出含氟聚合物中包含的氟原子的浓度(质量%)。

[0064] 本发明中,全氟单体是指分子中不包含碳原子-氢原子键的单体。上述全氟单体也可以是除了碳原子和氟原子以外与碳原子键合的氟原子有若干个被氯原子取代的单体,还可以是除了碳原子以外还具有氮原子、氧原子、硫原子、磷原子、硼原子或硅原子的单体。作为上述全氟单体,优选全部氢原子被氟原子取代的单体。上述全氟单体中不包含提供交联部位的单体。

[0065] 提供交联部位的单体是指具有交联性基团的单体(硫化点单体),该交联性基团向含氟聚合物提供用于通过交联剂形成交联的交联部位。

[0066] 作为本发明中使用的氟橡胶,没有特别限定,可以举出能够进行过氧化物交联的氟橡胶、能够进行多元醇交联的氟橡胶等。另外,也可以为日本特表2018-514627号公报中记载的使用吡啶鎓型盐的可交联的氟橡胶。

[0067] 能够进行多元醇交联的氟橡胶是具有能够进行多元醇交联的部位的氟橡胶。作为能够进行多元醇交联的氟橡胶,优选能够进行多元醇交联的部分氟化橡胶。作为能够进行多元醇交联的氟橡胶,没有特别限定,可以举出偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶。

[0068] 作为氟橡胶,其中,优选能够进行过氧化物交联的氟橡胶。作为能够进行过氧化物交联的氟橡胶,没有特别限定,只要是具有能够进行过氧化物交联的部位的氟橡胶即可。作为能够进行过氧化物交联的部位,没有特别限定,可以举出例如氟橡胶所具有的碘原子、溴原子、CN基;存在于氟橡胶的主链或侧链的碳-碳间的不饱和键;等。

[0069] 氟橡胶可以为部分氟化橡胶,也可以为全氟橡胶。作为氟橡胶,其中,优选部分氟化橡胶,更优选能够进行过氧化物交联的部分氟化橡胶。以下,对氟橡胶的单体组成进行详细说明,但以下详细说明的单体组成适合作为能够进行过氧化物交联的氟橡胶和能够进行多元醇交联的氟橡胶的单体组成,特别适合作为能够进行过氧化物交联的氟橡胶的单体组成。

[0070] 作为部分氟橡胶,优选含有例如基于选自由四氟乙烯(TFE)、偏二氟乙烯(VdF)和通式: $CF_2=CF-Rf^a$ (式中, Rf^a 为 $-CF_3$ 或 $-ORf^b$ (Rf^b 为碳原子数1~5的全氟烷基))所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单体单元。其中,部分氟化橡胶优选含有VdF单元或TFE单元。

[0071] 作为部分氟化橡胶,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/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)/偏二氟乙烯(VdF)系氟橡胶、乙烯/六氟丙烯(HFP)/四氟乙烯(TFE)系氟橡胶等。其中,优选为选自由偏二氟乙烯系氟橡胶和四氟乙烯/丙烯系氟橡胶组成的组中的至少一种。

[0072] 作为氟橡胶,其中,优选选自由偏二氟乙烯系氟橡胶、四氟乙烯/丙烯系氟橡胶和全氟氟橡胶组成的组中的至少一种。

[0073] 作为偏二氟乙烯系氟橡胶,优选由偏二氟乙烯45摩尔%~85摩尔%和能够与偏二

氟乙烯共聚的至少一种其他单体55摩尔%~15摩尔%构成的共聚物,更优选由偏二氟乙烯50摩尔%~80摩尔%和能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体50摩尔%~20摩尔%构成的共聚物。

[0074] 作为能够与偏二氟乙烯共聚的至少一种其他单体,可以举出四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、氟代烷基乙烯基醚、三氟氯乙烯[CTFE]、三氟乙烯、三氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、六氟异丁烯、氟乙烯、通式(100): $\text{CHX}^{101}=\text{CX}^{102}\text{Rf}^{101}$ (式中, X^{101} 和 X^{102} 中的一者为H,另一者为F, Rf^{101} 是碳原子数为1~12的直链或带支链的氟代烷基)所示的含氟单体、通式(170): $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_n-\text{X}^{171}$ (式中, X^{171} 为H或F, n 为3~10的整数)所示的含氟单体、提供交联部位的单体等单体;乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等非氟化单体。它们可以分别单独使用或者任意组合使用。

[0075] 作为偏二氟乙烯系氟橡胶的具体例,可以举出VdF/HFP系橡胶、VdF/HFP/TFE系橡胶、VdF/CTFE系橡胶、VdF/CTFE/TFE系橡胶、VDF/通式(100)所示的含氟单体系橡胶、VDF/通式(100)所示的含氟单体/TFE系橡胶、VDF/全氟(甲基乙烯基醚)[PMVE]系橡胶、VDF/PMVE/TFE系橡胶、VDF/PMVE/TFE/HFP系橡胶等。

[0076] 作为上述四氟乙烯/丙烯系氟橡胶,优选由四氟乙烯45摩尔%~70摩尔%、丙烯55摩尔%~30摩尔%和提供交联部位的含氟单体0~5摩尔%构成的共聚物。

[0077] 作为全氟橡胶,优选包含TFE的全氟橡胶、例如选自由TFE/通式(11)、(12)或(13)所示的含氟单体共聚物和TFE/通式(11)、(12)或(13)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0078] 优选通式(11): $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^{111}$

[0079] (式中, Rf^{111} 表示碳原子数1~10的全氟烷基)所示的含氟单体。 Rf^{111} 优选为碳原子数1~5的全氟烷基。

[0080] 通式(12): $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ORf}^{121}$

[0081] (式中, Rf^{121} 为碳原子数1~6的直链或支链状全氟烷基、碳原子数5~6的环式全氟烷基、含有1~3个氧原子的碳原子数2~6的直链或支链状全氟氧基烷基)所示的含氟单体

[0082] 通式(13): $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{Y}^{131})\text{O})_m(\text{CF}_2)_n\text{F}$

[0083] (式中, Y^{131} 表示氟原子或三氟甲基。 m 为1~4的整数。 n 为1~4的整数。)所示的含氟单体

[0084] 作为通式(11)所示的含氟单体,优选选自由全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)和全氟(丙基乙烯基醚)组成的组中的至少一种,更优选选自由全氟(甲基乙烯基醚)和全氟(丙基乙烯基醚)组成的组中的至少一种。

[0085] 作为通式(12)所示的含氟单体,优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 组成的组中的至少一种。

[0086] 作为通式(13)所示的含氟单体,优选为选自由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 组成的组中的至少一种。

[0087] TFE/PMVE共聚物的组成优选为45~90/10~55(摩尔%)、更优选为55~80/20~45、进一步优选为55~70/30~45。

[0088] TFE/PMVE/提供交联部位的单体共聚物的组成优选为45~89.9/10~54.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为55~77.9/20~49.9/0.1~3.5、进一步优选为55~69.8/30~44.8/

0.2~3。

[0089] TFE/碳原子数为4~12的通式(11)、(12)或(13)所示的含氟单体共聚物的组成优选为50~90/10~50(摩尔%)、更优选为60~88/12~40、进一步优选为65~85/15~35。

[0090] TFE/碳原子数为4~12的通式(11)、(12)或(13)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物的组成优选为50~89.9/10~49.9/0.01~4(摩尔%)、更优选为60~87.9/12~39.9/0.1~3.5、进一步优选为65~84.8/15~34.8/0.2~3。

[0091] 若处于该组成范围之外,则丧失作为橡胶弹性体的性质,具有呈现出接近树脂的性质的倾向。

[0092] 作为全氟橡胶,优选自由TFE/通式(13)所示的含氟单体/提供交联部位的含氟单体共聚物、TFE/通式(13)所示的全氟乙烯基醚共聚物、TFE/通式(11)所示的含氟单体共聚物和TFE/通式(11)所示的含氟单体/提供交联部位的单体共聚物组成的组中的至少一种。

[0093] 作为全氟橡胶,还可以举出国际公开第97/24381号、日本特公昭61-57324号公报、日本特公平4-8118号公报、日本特公平5-13961号公报等中记载的全氟橡胶。

[0094] 作为氟橡胶,从构件的耐氨性和耐尿素性进一步提高出发,特别优选自由氟橡胶(1)、以及四氟乙烯/丙烯系氟橡胶组成的组中的至少一种,上述氟橡胶(1)含有偏二氟乙烯单元和下述通式(1)所示的含氟单体(1)单元。

[0095] $\text{CHX}^1=\text{CX}^2\text{Rf}$ (1)

[0096] (式中, X^1 和 X^2 中的一者为H,另一者为F,Rf为碳原子数1~12的直链或带支链的氟代烷基。)

[0097] 作为上述通式(1)中的Rf,优选直链的氟代烷基,更优选直链的全氟烷基。另外,Rf的碳原子数优选为1~6。

[0098] 上述通式(1)中,优选 X^1 为H、 X^2 为F。

[0099] 作为含氟单体(1),可以举出 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (1,3,3,3-四氟丙烯)等,其中,优选 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ (2,3,3,3-四氟丙烯)。作为含氟单体(1),可以使用1种或2种以上的单体。

[0100] 氟橡胶(1)可以进一步含有偏二氟乙烯单元和含氟单体(1)单元以外的其他单体单元。作为其他单体,只要是能够与偏二氟乙烯和含氟单体(1)共聚的单体就没有特别限定,可以使用1种或2种以上的单体。

[0101] 作为上述其他单体,优选自由四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、三氟氯乙烯、三氟乙烯、六氟异丁烯、氟乙烯、乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚和提供交联部位的单体组成的组中的至少一种,更优选自由TFE、六氟丙烯、全氟(甲基乙烯基醚)、全氟(乙基乙烯基醚)、全氟(丙基乙烯基醚)、三氟氯乙烯、三氟乙烯、六氟异丁烯、氟乙烯、乙烯、烷基乙烯基醚和提供交联部位的单体组成的组中的至少一种,进一步优选TFE。另外,作为上述其他单体,仅使用TFE也是优选方式之一。

[0102] 作为上述提供交联部位的单体,可以举出例如

[0103] 通式(2): $\text{CX}_2^3=\text{CX}^3-\text{Rf}^1\text{CHR}^1\text{X}^4$

[0104] (式中, X^3 相同或不同,为H、F或 $-\text{CH}_3$, Rf^1 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代(多)氧化

亚烷基或全氟(多)氧化亚烷基, R^1 为H或 $-CH_3$, X^4 为I或Br)所示的含碘或溴的单体、

[0105] 通式(3): $CX^5_2=CX^5-Rf^2X^6$

[0106] (式中, X^5 相同或不同, 为H、F或 $-CH_3$, Rf^2 为氟代亚烷基、全氟亚烷基、氟代(多)氧化亚烷基或全氟(多)氧化亚烷基, X^6 为I或Br)所示的含碘或溴的单体(优选为通式: $CH_2=CH(CF_2)_nI$ (n 为2~8的整数)所示的含碘单体)、

[0107] 通式(4): $CF_2=CF_0(CF_2CF(CF_3)O)_m(CF_2)_n-X^7$

[0108] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数, X^7 为氰基、羧基、烷氧基羰基、I或Br)所示的单体、

[0109] 通式(5): $CH_2=CFCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_m(CF(CF_3))_n-X^8$

[0110] (式中, m 为0~5的整数, n 为1~3的整数, X^8 为氰基、羧基、烷氧基羰基、I、Br或 $-CH_2OH$)所示的单体、

[0111] 通式(6): $CR^2R^3=CR^4-Z-CR^5=CR^6R^7$

[0112] (式中, $R^2 \sim R^7$ 相同或不同, 为H或碳原子数1~5的烷基。 Z 为直链或支链状、具有或不具有氧原子的碳原子数1~18的亚烷基、碳原子数3~18的亚环烷基、至少部分氟化的碳原子数1~10的亚烷基或氧化亚烷基、或者

[0113] $-(Q)_p-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m(CF_2O)_n-CF_2-(Q)_p-$

[0114] (式中, Q 为亚烷基或氧化亚烷基。 p 为0或1。 m/n 为0.2~5)所示的分子量为500~10000的(全)氟多氧化亚烷基。)所示的单体等。

[0115] 作为通式(6)所示的单体, 可以举出例如 $CH_2=CH-(CF_2)_2-CH=CH_2$ 、 $CH_2=CH-(CF_2)_4-CH=CH_2$ 、 $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ 、通式: $CH_2=CH-Z^1-CH=CH_2$ (式中, Z^1 为 $-CH_2OCH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_{m1}(CF_2O)_{n1}-CF_2-CH_2OCH_2-$ 所示的氟代多氧化亚烷基, $m1/n1$ 为0.5, 分子量为2000)所示的单体等。

[0116] 作为上述提供交联部位的单体, 其中, 优选选自由 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CN$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2COOH$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CN$ 、 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COOH$ 和 $CH_2=CFCF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CH_2OH$ 组成的组中的至少一种。

[0117] 作为上述提供交联部位的单体, $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 在使用过氧化物的交联中能够提高交联密度, 因此特别优选。

[0118] 氟橡胶(1)中的偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比优选为87/13~20/80, 偏二氟乙烯单元的摩尔比的下限更优选为22/78以上、进一步优选为50/50以上、特别优选为60/40以上, 偏二氟乙烯单元的摩尔比的上限更优选为78/22以下。另外, 其他单体单元的含量优选为全部单体单元的0~50摩尔%、更优选为1摩尔%~40摩尔%。

[0119] 氟橡胶(1)优选为仅由偏二氟乙烯单元、含氟单体(1)单元和其他单体单元构成的共聚物。

[0120] 氟橡胶(1)优选具有碘原子和溴原子中的至少一者, 更优选具有碘原子。从构件的压缩永久变形特性进一步提高出发, 氟橡胶(1)的碘原子和溴原子的含量的合计优选为0.001质量%~10质量%, 碘原子和溴原子的含量的合计的上限更优选为5.0质量%以下、进一步优选为1.0质量%以下、特别优选为0.7质量%以下、最优选为0.5质量%以下, 碘原子和溴原子的含量的合计的下限更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.05质量%以

上、特别优选为0.08质量%以上、最优选为0.1质量%以上。氟橡胶(1)中的碘原子和溴原子的键合位置可以为氟橡胶(1)的主链的末端,也可以为侧链的末端,当然还可以为两者。在这样的氟橡胶中,碘末端或溴末端成为交联点(交联部位),除了可得到交联密度高的交联物以外,还能够更容易地进行过氧化物交联。

[0121] 作为氟橡胶(1),优选自由下述共聚物组成的组中的至少一种:仅含有偏二氟乙烯单元和含氟单体(1)单元,偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比为87/13~22/78的共聚物(I);仅含有偏二氟乙烯单元、含氟单体(1)单元以及能够与偏二氟乙烯和含氟单体(1)共聚的其他单体单元,偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比为85/15~20/80,其他单体单元为全部单体单元的1摩尔%~50摩尔%的共聚物(II);和含有偏二氟乙烯单元、含氟单体(1)单元以及能够与偏二氟乙烯和含氟单体(1)共聚的其他单体单元,偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比为85/15~20/80,其他单体单元为全部单体单元的0~50摩尔%,具有碘原子和溴原子中的至少一者,碘原子和溴原子的含量的合计为0.001质量%~10质量%的共聚物(III)。

[0122] 共聚物(I)仅含有偏二氟乙烯单元和含氟单体(1)单元,偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比为87/13~22/78。共聚物(I)的偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比优选为82/18~60/40。

[0123] 共聚物(II)仅含有偏二氟乙烯单元、含氟单体(1)单元以及能够与偏二氟乙烯和含氟单体(1)共聚的其他单体单元,偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比为85/15~20/80,其他单体单元为全部单体单元的1摩尔%~50摩尔%。

[0124] 共聚物(II)中的偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比优选为85/15~50/50、更优选为85/15~60/40。

[0125] 共聚物(II)的其他单体单元的含量优选为全部单体单元的1摩尔%~40摩尔%。作为共聚物(II)所含有的其他单体,优选上述的单体。

[0126] 共聚物(III)含有偏二氟乙烯单元、含氟单体(1)单元以及能够与偏二氟乙烯和上述含氟单体(1)共聚的其他单体单元,偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比为85/15~20/80,其他单体单元为全部单体单元的0~50摩尔%,具有碘原子和溴原子中的至少一者,碘原子和溴原子的含量的合计为0.001质量%~10质量%。

[0127] 作为共聚物(III),优选实质上仅含有偏二氟乙烯单元和含氟单体(1)的共聚物、或者实质上仅含有偏二氟乙烯单元、含氟单体(1)单元以及能够与偏二氟乙烯和含氟单体(1)共聚的其他单体单元的共聚物。该情况下的共聚物(III)可以在不损害本发明效果的范围内使用反应性乳化剂来制造。另外,也可以包含来自链转移剂的I末端等。

[0128] 作为共聚物(III),更优选实质上仅含有偏二氟乙烯单元和含氟单体(1)单元,偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比为80/20~20/80。

[0129] 另外,共聚物(III)还更优选实质上仅含有偏二氟乙烯单元、含氟单体(1)单元以及能够与偏二氟乙烯和含氟单体(1)共聚的其他单体单元,偏二氟乙烯单元/含氟单体(1)单元的摩尔比为85/15~50/50,其他单体单元为全部单体单元的1摩尔%~50摩尔%。

[0130] 本发明中,各单体单元的含量为通过NMR法测定的值。

[0131] 共聚物(III)具有碘原子和溴原子中的至少一者,碘原子和溴原子的含量的合计为0.001质量%~10质量%。碘原子和溴原子的含量的合计的上限更优选为5.0质量%以

下、进一步优选为1.0质量%以下、特别优选为0.7质量%以下、最优选为0.5质量%以下,碘原子和溴原子的含量的合计的下限更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.05质量%以上、特别优选为0.08质量%以上、最优选为0.1质量%以上。

[0132] 碘含量可以通过以下方法测定。将 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 以1比1(重量比)混合,将所得到的混合物溶解于纯水20ml中,由此制备吸收液,在试样(含氟聚合物)12mg中混合5mg Na_2SO_3 而制备混合物,在石英制的烧瓶中使其在氧中燃烧,将产生的燃烧气体导入吸收液,将所得到的吸收液放置30分钟后,使用岛津20A离子色谱测定吸收液中的碘离子的浓度,使用利用包含碘离子0.5ppm的KI标准溶液和包含1.0ppm的KI标准溶液制作的校正曲线,由测定值确定碘离子的含量。

[0133] 共聚物(III)中的碘原子和溴原子的键合位置可以为共聚物(III)的主链的末端,也可以为侧链的末端,当然还可以为两者。在这样的共聚物中,碘末端或溴末端成为交联点(交联部位),除了可得到交联密度高的交联物以外,还能够更容易地进行过氧化物交联。

[0134] 共聚物(III)可以通过使用含碘或溴的单体作为提供交联部位的单体的制造方法、使用溴化合物或碘化合物作为聚合引发剂或链转移剂的制造方法来制造。

[0135] 在共聚物(III)中,其他单体只要是能够与偏二氟乙烯和含氟单体(1)共聚的单体就没有特别限定,可以使用1种或2种以上的单体。

[0136] 共聚物(III)中的其他单体单元的含量优选为全部单体单元的0~50摩尔%、更优选为全部单体单元的1摩尔%~50摩尔%。

[0137] 在共聚物(III)中,作为提供交联部位的单体,可以举出例如上述通式(2)~(6)所示的单体。

[0138] 在共聚物(III)中,作为提供交联部位的单体,优选选自 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CN}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 组成的组中的至少一种。

[0139] 在共聚物(III)中,作为提供交联部位的单体, $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{I}$ 在使用过氧化物的交联中能够提高交联密度,因此特别优选。

[0140] 在共聚物(III)中,提供交联部位的单体优选为全部单体单元的0.01摩尔%~10摩尔%、更优选为0.01摩尔%~2摩尔%。

[0141] 作为氟橡胶(1),进一步优选共聚物(III)。

[0142] 氟橡胶(1)的玻璃化转变温度可以为25°C以下、优选为0°C以下、更优选为-5°C以下、进一步优选为-10°C以下。进而也可以设为-20°C以下。

[0143] 玻璃化转变温度如下求出:使用差示扫描量热计(Hitachi High-Tech Science公司制造、X-DSC7000),将试样10mg冷却至-75°C后,以20°C/分钟升温,由此得到DSC曲线,将表示DSC曲线的二次转变前后的基线的延长线与DSC曲线的拐点处的切线的交点的温度作为玻璃化转变温度。

[0144] 作为氟橡胶(1),从密封性优异出发,数均分子量(Mn)优选为7000~500000,重均分子量(Mw)优选为10000~1000000,Mw/Mn优选为1.3~8.0。上述数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和Mw/Mn为通过GPC法测定的值。

[0145] 从能够得到良好的成型状态出发,氟橡胶(1)的100°C的门尼粘度(ML1+10(100°C))优选为2以上、更优选为5以上、进一步优选为10以上。另外,优选为200以下、更优选为120以下、进一步优选为100以下、特别优选为80以下。门尼粘度为依据ASTM-D1646-15和JIS K6300-1:2013测定的值。

[0146] 氟橡胶(1)可以通过一般的自由基聚合法来制造。聚合形态可以为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合中的任一形态,从工业上容易实施出发,优选为乳液聚合。

[0147] 在上述聚合中,可以使用聚合引发剂、链转移剂、表面活性剂和溶剂,可以分别使用现有公知的物质。

[0148] 作为链转移剂,例如除了丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、琥珀酸二甲酯等酯类以外,还可以举出异戊烷、甲烷、乙烷、丙烷、2-丙醇、丙酮、各种硫醇、四氯化碳、环己烷等。

[0149] 作为链转移剂,可以使用溴化合物或碘化合物。作为使用溴化合物或碘化合物进行的聚合方法,可以举出例如下述方法:在实质上无氧状态下,在溴化合物或碘化合物的存在下,一边加压一边在水介质中进行乳液聚合(碘转移聚合法)。作为所使用的溴化合物或碘化合物的代表例,可以举出例如

[0150] 通式: $R^8I_xBr_y$

[0151] (式中,x和y分别为0~2的整数并且满足 $1 \leq x+y \leq 2$, R^8 为碳原子数1~16的饱和或不饱和的氟代烃基或氯氟烃基、或者碳原子数1~3的烃基,可以包含氧原子)所示的化合物。通过使用溴化合物或碘化合物,碘或溴被导入聚合物中,作为交联点发挥功能。

[0152] 作为溴化合物和碘化合物,可以举出例如1,3-二碘全氟丙烷、2-碘全氟丙烷、1,3-二碘-2-氯全氟丙烷、1,4-二碘全氟丁烷、1,5-二碘-2,4-二氯全氟戊烷、1,6-二碘全氟己烷、1,8-二碘全氟辛烷、1,12-二碘全氟十二烷、1,16-二碘全氟十六烷、二碘甲烷、1,2-二碘乙烷、1,3-二碘正丙烷、 CF_2Br_2 、 $BrCF_2CF_2Br$ 、 $CF_3CFBrCF_2Br$ 、 $CFC1Br_2$ 、 $BrCF_2CFC1Br$ 、 $CFBrC1CFC1Br$ 、 $BrCF_2CF_2CF_2Br$ 、 $BrCF_2CFBrOCF_3$ 、1-溴-2-碘全氟乙烷、1-溴-3-碘全氟丙烷、1-溴-4-碘全氟丁烷、2-溴-3-碘全氟丁烷、3-溴-4-碘全氟-1-丁烯、2-溴-4-碘全氟-1-丁烯、苯的单碘单溴取代体、二碘单溴取代体、以及(2-碘乙基)和(2-溴乙基)取代体等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合使用。

[0153] 这些之中,从聚合反应性、交联反应性、获得容易性等方面出发,优选使用1,4-二碘全氟丁烷、1,6-二碘全氟己烷、2-碘全氟丙烷。

[0154] 在用于制造氟橡胶(1)中的特别是共聚物(III)的聚合中,优选使用溴化合物或碘化合物作为链转移剂。

[0155] 作为氟橡胶(1),可以使用1种,也可以使用2种以上。特别是,也可以是合用分子结构不同的两种共聚物的形态。

[0156] 作为上述合用分子结构不同的两种共聚物的形态,可以举出使用两种分子结构不同的共聚物(I)的形态、使用两种分子结构不同的共聚物(II)的形态、使用两种分子结构不同的共聚物(III)的形态、合用一种共聚物(I)与一种共聚物(II)的形态、合用一种共聚物(I)与一种共聚物(III)的形态、合用一种共聚物(II)与一种共聚物(III)的形态。

[0157] 本发明的交联性组合物含有交联剂。作为交联剂,可以举出在多元醇交联和过氧化物交联中通常使用的交联剂。作为交联剂,优选选自由多羟基化合物和过氧化物组成的

组中的至少一种,更优选过氧化物。在重视构件的耐硝酸性的情况下,优选过氧化物交联,但在通过使氟橡胶交联物与其他材料硫化粘接而形成层积体、复合部件的情况下且在过氧化物交联中难以充分地硫化粘接时,有时需要通过选择多元醇交联来兼顾耐硝酸性和粘接性。

[0158] 在本发明的交联性组合物含有能够进行多元醇交联的氟橡胶的情况下,优选含有多羟基化合物作为交联剂。在本发明的交联性组合物含有能够进行过氧化物交联的氟橡胶的情况下,优选含有过氧化物作为交联剂。另外,作为氟橡胶,使用日本特表2018-514627号公报中记载的使用了吡啶鎓型盐的可交联的氟橡胶时,可以使用吡啶鎓盐作为交联剂。

[0159] 另外,本发明的交联性组合物可以含有交联促进剂、碱性化合物、共交联剂等。

[0160] 作为多羟基化合物,从耐热性优异的方面出发,优选使用多羟基芳香族化合物。作为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-羟基苯基)丙烷(以下称为双酚A)、2,2-双(4-羟基苯基)全氟丙烷(以下称为双酚AF)、间苯二酚、1,3-二羟基苯、1,7-二羟基萘、2,7-二羟基萘、2,6-二羟基萘、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-羟基苯基)丁烷(以下称为双酚B)、4,4-双(4-羟基苯基)戊酸、2,2-双(4-羟基苯基)四氟二氯丙烷、4,4'-二羟基二苯砜、4,4'-二羟基二苯基酮、三(4-羟基苯基)甲烷、3,3',5,5'-四氯双酚A、3,3',5,5'-四溴双酚A、2,6-二羟基-9H-芴-9-酮、3,6-二羟基-9H-芴-9-酮、2,7-二羟基-9H-芴-9-酮、螺[芴-9,9'-咕吨]-3',6'-二醇、荧光素(CAS No.2321-07-5)、9,9-双(4-羟基苯基)芴、2,2'-联苯酚、2,3'-联苯酚、2,4'-联苯酚、3,3'-联苯酚、3,4'-联苯酚、2,6-二羟基蒽醌、2,7-二羟基蒽醌、1,1,1-三氟-2,2,2-三(4-羟基苯基)乙烷、4,4',4''-三羟基三苯基甲烷、1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷、3,6-二羟基-9H-咕吨-9-酮、4-氟间苯二酚、5-氟间苯二酚、4-氯间苯二酚、4',7-二羟基异黄酮、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、6-羟基-2H-苯并呋喃-3-酮等。

[0161] 相对于氟橡胶100质量份,多羟基化合物的含量优选为0.05质量份~10质量份、更优选为0.5质量份~5质量份。

[0162] 可以将多羟基化合物等交联剂与其他化合物混合使用。作为含有交联剂的混合物,可以举出例如交联剂与交联促进剂的固溶体、交联剂与能够使其溶解的化合物的混合物等。作为固溶体,优选交联剂与季磷盐的固溶体。作为季磷盐,优选苄基三苯基氯化磷。

[0163] 在交联剂为多羟基化合物的情况下,本发明的交联性组合物优选包含交联促进剂。交联促进剂可促进聚合物主链的脱氢氟酸反应中的分子内双键的生成和多羟基化合物在所生成的双键上的加成。

[0164] 作为交联促进剂,可以举出鎓化合物,在鎓化合物中,优选为选自由季铵盐等铵化合物、季磷盐等磷鎓化合物、氧鎓化合物、硫化合物、环状胺以及单官能性胺化合物组成的组中的至少一种,更优选为选自由季铵盐和季磷盐组成的组中的至少一种。

[0165] 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]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓碘化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氢氧化物、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓甲基硫酸盐、8-乙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓溴化物、8-丙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓溴化物、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氢氧化物、8-二十烷基-1,

8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-二十四烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物(以下称为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-苯基丙基)-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-7-十一碳烯鎓氯化物等。这些之中,从交联性和各物性优异的方面出发,优选DBU-B。

[0166] 作为季磷盐,没有特别限定,可以举出例如四丁基氯化磷、苄基三苯基氯化磷(以下称为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,从交联性和各物性优异的方面出发,优选苄基三苯基氯化磷(BTTPC)。

[0167] 在交联剂为多羟基化合物的情况下,也可以使用日本特开平11-147891号公报中公开的含有双酚AF作为交联剂的含氟弹性体用硫化促进剂、日本特开2010-150563号公报中记载的含有多羟基化合物作为交联剂的季磷盐与多羟基化合物的加成物。在使用这些化合物(混合物)作为交联剂和交联促进剂的情况下,上述交联剂的含量(质量份)是从相对于氟橡胶100质量份的化合物的含量中除去化合物中的交联促进剂的含量而得到的值。

[0168] 交联促进剂的含量没有特别限定,相对于氟橡胶100质量份,优选为0.05质量份~5质量份、更优选为0.5质量份~1质量份。

[0169] 作为交联剂和交联促进剂,在使用日本特开平11-147891号公报中公开的含氟弹性体用硫化促进剂、日本特开2010-150563号公报中记载的季磷盐与多羟基化合物的加成物的情况下,上述交联促进剂的含量是从相对于氟橡胶100质量份的这些化合物的含量中除去化合物中的交联剂的含量而得到的值。

[0170] 作为吡啶鎓盐,可以举出日本特表2018-514627号公报中记载的吡啶鎓盐。作为吡啶鎓盐的优选含量,也可以将日本特表2018-514627号公报中记载的含量应用于本发明的交联性组合物。

[0171] 在交联剂为吡啶鎓盐的情况下,本发明的交联性组合物优选含有碱性化合物。作为碱性化合物,可以举出日本特表2018-514627号公报中记载的碱性化合物。作为碱性化合物的优选含量,也可以将日本特表2018-514627号公报中记载的含量应用于本发明的交联性组合物。

[0172] 作为过氧化物,只要是通常在过氧化物交联中使用的交联剂就没有特别限定,通常可以是在热、氧化还原体系的存在下容易产生过氧化自由基的过氧化物。具体而言,可以举出1,1-双(叔丁基过氧基)-3,5,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、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)-3-己炔、过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧化)己烷、过氧化马来酸叔丁酯、过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯等。这些之中,优选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)-3-己炔。

[0173] 相对于氟橡胶100质量份,过氧化物的含量优选为0.05质量份~10质量份、更优选为1.0质量份~5质量份。

[0174] 在交联剂为过氧化物的情况下,本发明的交联性组合物优选含有共交联剂。作为共交联剂,可以举出氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲基烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、

1,3,5-三丙烯酰基六氢均三嗪、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、磷酸三烯丙酯、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)均三嗪、亚磷酸三烯丙酯、N,N'-二烯丙基丙烯酰胺、1,6-二乙炔基十二氟己烷、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、三乙炔基异氰脲酸酯、2,4,6-三乙炔基甲基三硅氧烷、三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿酸酯、亚磷酸三烯丙酯等。这些之中,优选异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)。在将氟橡胶与共交联剂混炼时,可以使用使共交联剂浸渗于非活性无机粉体等而成的物质。

[0175] 相对于氟橡胶100质量份,共交联剂的含量优选为0.1质量份~10质量份、更优选为0.5质量份~5质量份。

[0176] 在本发明的交联性组合中,根据需要可以混配氟橡胶交联性组合中混配的通常的添加物,例如填充剂(炭黑、烟煤、硫酸钡、硅藻土、煅烧粘土、滑石等)、加工助剂(蜡等)、增塑剂、着色剂、稳定剂、粘合性赋予剂(香豆酮树脂、香豆酮-茛树脂等)、脱模剂、导电性赋予剂、导热性赋予剂、表面非粘合剂、柔软性赋予剂、耐热性改善剂、阻燃剂、发泡剂、国际公开第2012/023485号中记载的抗氧化剂等各种添加剂,也可以混配1种或2种以上与上述不同的常用的交联剂、交联促进剂。

[0177] 作为填充剂,可以举出氧化钛、氧化铝等金属氧化物;氢氧化镁、氢氧化铝等金属氢氧化物;碳酸镁、碳酸铝、碳酸钙、碳酸钡等碳酸盐;硅酸镁、硅酸钙、硅酸铝等硅酸盐;硫酸铝、硫酸钙、硫酸钡等硫酸盐;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、有机填充剂、聚四氟乙烯、含氟热塑性树脂、云母、二氧化硅、钽硅石、粘土等。

[0178] 炭黑等填充剂的含量没有特别限定,相对于氟橡胶100质量份,优选为0~300质量份、更优选为1质量份~150质量份、进一步优选为2质量份~100质量份、特别优选为2质量份~75质量份。

[0179] 相对于氟橡胶100质量份,蜡等加工助剂的含量优选为0~10质量份、更优选为0~5质量份。若使用加工助剂、增塑剂、脱模剂,则具有所得到的成型品的机械物性、密封性降低的倾向,因此需要在所得到的目标成型品的特性所允许的范围内调整这些含量。

[0180] 本发明的交联性组合可以含有二烷基砷化合物。作为二烷基砷化合物,可以举出二甲基砷、二乙基砷、二丁基砷、甲基乙基砷、二苯砷、环丁砷等。相对于氟橡胶100质量份,二烷基砷化合物的含量优选为0~10质量份、进一步优选为0~5质量份、特别优选为0~3质量份。在本发明的交联性组合含有二烷基砷化合物的情况下,二烷基砷化合物的含量的下限值例如相对于氟橡胶100质量份可以为0.1质量份以上。

[0181] 本发明的交联性组合通过使用通常使用的橡胶混炼装置将氟橡胶、水滑石类、交联剂、共交联剂、交联促进剂、填充材料等混炼而得到。作为橡胶混炼装置,可以使用辊、捏合机、班伯里密炼机、密闭式混合机、双螺杆挤出机等。

[0182] 作为将本发明的交联性组合交联的方法,加压交联、蒸汽交联、烘箱交联等通常使用的方法自不必说,在常压、加压、减压下、另外在空气中,在任何条件下均可以进行交联反应。作为交联条件,根据所使用的交联剂的种类等适当确定即可,通常在150℃~300℃的

温度下进行1分钟~24小时加热。在加压交联、蒸汽交联的情况下,优选在150°C~180°C的温度下进行,关于交联时间,至少进行至交联时间T90的时间即可,例如为1分钟~2小时。之后(进行加压交联或蒸汽交联后)的烘箱交联的情况下,优选在170°C~250°C的温度下进行,但未必需要进行,烘箱交联的交联时间例如优选为0~48小时。

[0183] 本发明的氨内燃机的空气管理系统的构件含有通过将交联性组合物交联而得到的氟橡胶交联物。本发明的构件例如可以为软管、密封材料等。

[0184] 本发明的构件例如可以适合用作氨内燃机的吸气·排气系统的构件。

[0185] 作为上述吸气·排气系统中的具体使用方式,可以举出吸气歧管、排气歧管等中使用的密封垫、节流阀的节流体密封垫;EGR(排气再循环)、挤压控制(BPT)、排气阀门、涡轮排气阀门、致动器、可变几何涡轮(VTG)的涡轮致动器、排气净化阀等中使用的隔膜;EGR(排气再循环)的控制软管、排放控制软管、涡轮增压器的涡轮机油用软管(供给)、涡轮机油用软管(返回)、涡轮空气软管、内部冷却器软管、涡轮增压器软管、具备内部冷却器的涡轮发动机与压缩器连接的软管、尾气软管、进气软管、涡轮软管、DPF(柴油机微粒捕集过滤器)传感器软管等软管;风管或涡轮风管;进气歧管垫圈;EGR的密封材料、AB阀的防止后燃阀座、(涡轮增压器等的)涡轮轴封装置、汽车的发动机中使用的摇杆盖或空气吸入歧管等槽部件中使用的密封构件、尿素SCR系统的构件等。

[0186] 此外,在排出气体控制部件中,可以用作蒸气回收罐、催化剂式转化装置、排出气体传感器、氧传感器等中使用的密封件、或蒸气回收和蒸气罐的电磁阀电枢的密封件;吸气系统歧管垫圈等。

[0187] 以上对实施方式进行了说明,但可以理解的是,能够在不脱离权利要求书的主旨和范围的情况下对方式及详细情况进行各种变更。

[0188] 实施例

[0189] 接着,举出实施例对本发明的实施方式进行说明,但本发明不仅限于所述实施例。

[0190] 实施例的各数值通过下述方法进行测定。

[0191] <氟橡胶的单体组成>

[0192] 使用¹⁹F-NMR(Bruker公司制造AC300P型)进行测定。

[0193] <门尼粘度>

[0194] 依据ASTM D1646-15和JIS K6300-1:2013进行测定。测定温度为100°C。

[0195] <碘含量>

[0196] 将Na₂CO₃和K₂CO₃以1比1(重量比)混合,将所得到的混合物溶解于纯水20ml中,由此制备吸收液。在试样(氟橡胶)12mg中混合5mg Na₂SO₃而制备混合物,在石英制的烧瓶中使其在氧中燃烧,将产生的燃烧气体导入吸收液。将所得到的吸收液放置30分钟后,使用岛津20A离子色谱测定吸收液中的碘离子的浓度。使用利用包含碘离子0.5ppm的KI标准溶液和包含1.0ppm的KI标准溶液制作的校正曲线,确定碘离子的含量。

[0197] <交联特性(最大扭矩(MH)、最佳交联时间(T90))>

[0198] 对于交联性组合物,在一次交联时使用硫化试验机(MDR H2030、M&K公司制造)或硫化试验机(RUBBER PROCESSANALY ANALYZER RPA2000、Alpha Technologies Acquisition公司制造),以表1~3中记载的条件求出交联曲线,由扭矩的变化求出最大扭矩(MH)和最佳交联时间(T90)。

[0199] <拉伸强度和断裂时伸长率>

[0200] 使用厚度2mm的交联片,制作出哑铃6号形状的试验片。使用所得到的试验片和拉伸试验机(A&D公司制造Tensilon RTG-1310),依据JIS K6251:2010在500mm/分钟条件下测定23°C下的拉伸强度和断裂时伸长率。

[0201] <硬度>

[0202] 将厚度2mm的交联片3片重叠而使用,依据JIS K6253-3:2012利用A型硬度计测定硬度(峰值、3秒后的值)。

[0203] <耐硝酸性(1)>

[0204] 将厚度2mm的交联片在5质量%硝酸水溶液中在90°C下浸渍72小时,回收交联片。测定浸渍前后的交联片的比重和质量,按照下式计算出体积变化率。比重使用自动比重计DMA-220H(新光电子公司制造)进行测定。

[0205] 体积变化率(%) = $\{[(\text{浸渍后的交联片的质量}) / (\text{浸渍后的交联片的比重})] - [(\text{浸渍前的交联片的质量}) / (\text{浸渍前的交联片的比重})]\} / [(\text{浸渍前的交联片的质量}) / (\text{浸渍前的交联片的比重})] \times 100$

[0206] <耐硝酸性(2)>

[0207] 将厚度2mm的交联片在60质量%硝酸水溶液中在80°C下浸渍72小时,回收交联片。测定浸渍前后的交联片的比重和质量,按照下式计算出体积变化率。

[0208] 体积变化率(%) = $\{[(\text{浸渍后的交联片的质量}) / (\text{浸渍后的交联片的比重})] - [(\text{浸渍前的交联片的质量}) / (\text{浸渍前的交联片的比重})]\} / [(\text{浸渍前的交联片的质量}) / (\text{浸渍前的交联片的比重})] \times 100$

[0209] 在实施例和比较例中使用以下的材料。

[0210] 氟橡胶A

[0211] 能够进行过氧化物交联的氟橡胶

[0212] VdF/TFE/HFP=50/30/20(摩尔比)

[0213] 门尼粘度(ML(1+10)100°C):52

[0214] 碘含量:0.23质量%

[0215] 氟橡胶B

[0216] 能够进行过氧化物交联的氟橡胶

[0217] VdF/2,3,3,3-四氟丙烯=77/23(摩尔比)

[0218] 门尼粘度(ML(1+10)100°C):45

[0219] 碘含量:0.21质量%

[0220] 氟橡胶C

[0221] 能够进行多元醇交联的氟橡胶

[0222] VdF/TFE/HFP=58/20/22(摩尔比)

[0223] 门尼粘度(ML(1+10)100°C):42

[0224] 氟橡胶D

[0225] 能够进行多元醇交联的氟橡胶

[0226] VdF/HFP=78/22(摩尔比)

[0227] 门尼粘度(ML(1+10)100°C):55

- [0228] 共交联剂A:异氰脲酸三烯丙酯
- [0229] 过氧化物系交联剂A:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷
- [0230] 多元醇系交联剂:双酚AF
- [0231] 交联促进剂:DBU-B
- [0232] 水滑石:DHT-4A(协和化学工业株式会社)、 $\text{Mg}_{4.3}\text{Al}_2(\text{OH})_{12.6}\text{CO}_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$
- [0233] 实施例1~8和比较例1~4
- [0234] 按照表1~3的配方混配各成分,在开炼机上混炼,制备交联性组合物。将所得到的交联性组合物的最大扭矩(MH)和最佳交联时间(T90)示于表1~3。接着,通过表1~3中记载的条件的一次交联(加压交联)和表1~3中记载的条件二次交联(烘箱交联)使交联性组合物交联,得到交联片(厚度2mm)。将所得到的交联片的评价结果示于表1~3。

[0235]

[表 1]
表 1

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	实施例 3	实施例 4	比较例 2
配比						
氟橡胶 A	100	100	100	100	100	100
氟橡胶 B						
MT 碳	20	20	20	20	20	20
共交联剂 A	4	4	4	4	4	4
过氧化物系交联剂 A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水滑石		3			3	
氧化镁			3			3
交联特性						
测定温度	160°C×10 分钟	160°C×10 分钟	160°C×10 分钟	-	-	-
(MDR)						
最大扭矩(MH)	28.0	29.8	29.0	-	-	-
最佳交联时间(T90)	3.4	3.4	3.5	-	-	-
交联特性						
(RPA2000)						
测定温度	-	-	-	160°C×10 分钟	160°C×10 分钟	160°C×10 分钟
最大扭矩(MH)	-	-	-	11.3	11.0	12.0
最佳交联时间(T90)	-	-	-	4.6	4.8	5.0
成型条件						
一次交联	160°C×10 分钟					
二次交联	180°C×4 小时					
常态物性						
拉伸强度	23.5	23.9	23.8	23.1	22.0	22.5
断裂时伸长率	310	300	290	570	510	500
硬度(峰)	69	72	72	61	62	63
硬度(3 秒后)	67	69	69	56	57	58
耐硝酸性(I) 体积变化率	1	6	11	1	5	13

			实施例 7	实施例 8
[0239]	配比	氟橡胶 A 质量份	100	
		氟橡胶 B 质量份		100
		MT 碳 质量份	20	20
		共交联剂 A 质量份	4	4
		过氧化物系交联剂 A 质量份	1.5	1.5
成型条件	一次交联		160°C×10 分钟	160°C×10 分钟
	二次交联		180°C×4 小时	180°C×4 小时
常态物性	拉伸强度	MPa	23.5	23.1
	断裂时伸长率	%	300	570
	硬度(峰)	-	69	61
	硬度(3 秒后)	-	67	56
耐硝酸性(2)	体积变化率	%	1	1