



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105992777 A

(43)申请公布日 2016.10.05

(21)申请号 201480064802.7

(22)申请日 2014.11.19

(30)优先权数据

2013-243731 2013.11.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/080680 2014.11.19

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/080002 JA 2015.06.04

(71)申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 丰田瑞菜 长井宏树 小野寺章

山田武志 服部裕纪子

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

*C08F 214/26*(2006.01)

*C08F 2/24*(2006.01)

*C08F 2/38*(2006.01)

*C08L 27/18*(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

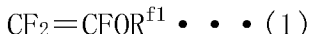
(54)发明名称

全氟弹性体、全氟弹性体组合物、交联橡胶物品及全氟弹性体的制造方法

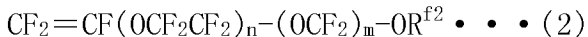
(57)摘要

本发明提供低温特性优异、不会失去作为橡胶的利用价值、并且不会引起生产率的降低的全氟弹性体、全氟弹性体组合物、交联橡胶物品及全氟弹性体的制造方法。一种全氟弹性体,其含有:基于四氟乙烯的结构单元(a)、基于式(1)所示的全氟烷基乙烯基醚(例如全氟甲基乙烯基醚)的结构单元(b)、及基于式(2)所示的全氟氧杂烷基乙烯基醚(例如  $CF_2 = CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_3$ )的结构单元(c)。

1. 一种全氟弹性体,其特征在於,具有:基于四氟乙烯的结构单元(a)、基于下述式(1)所示的全氟烷基乙烯基醚的结构单元(b)、及基于下述式(2)所示的全氟氧杂烷基乙烯基醚的结构单元(c),



所述式(1)中, $\text{R}^{\text{f}1}$ 为碳数1~10的直链状或支链状的全氟烷基,



所述式(2)中, $\text{R}^{\text{f}2}$ 为碳数1~4的直链状或支链状的全氟烷基, $n$ 为0~3的整数, $m$ 为0~4的整数, $(n+m)$ 为1~7的整数。

2. 根据权利要求1所述的全氟弹性体,其中,相对于结构单元(a)、结构单元(b)和结构单元(c)的总计摩尔数,结构单元(a)的含量为40~70摩尔%,结构单元(b)的含量为3~57摩尔%,结构单元(c)的含量为3~57摩尔%。

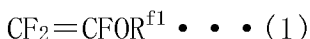
3. 根据权利要求1或2所述的全氟弹性体,其中,在所述式(2)中, $\text{R}^{\text{f}2}$ 为碳数1~3的直链状或支链状的全氟烷基, $n=0$ 时 $m=3$ 或 $4$ , $n=1$ 时 $m=2\sim 4$ , $n=2$ 或 $3$ 时 $m=0$ 。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的全氟弹性体,其中,所述式(2)所示的全氟氧杂烷基乙烯基醚为选自由 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 及 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 组成的组中的1种以上。

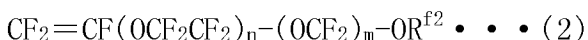
5. 一种全氟弹性体组合物,其含有权利要求1~4中任一项所述的全氟弹性体及交联剂。

6. 一种交联橡胶物品,其是将权利要求1~4中任一项所述的全氟弹性体或权利要求5所述的全氟弹性体组合物交联而得到的。

7. 一种全氟弹性体的制造方法,其具有如下工序:在自由基聚合引发剂的存在下,使作为原料的四氟乙烯、下述式(1)所示的全氟烷基乙烯基醚和下述式(2)所示的全氟氧杂烷基乙烯基醚进行自由基共聚,



所述式(1)中, $\text{R}^{\text{f}1}$ 为碳数1~10的直链状或支链状的全氟烷基,



所述式(2)中, $\text{R}^{\text{f}2}$ 为碳数1~4的直链状或支链状的全氟烷基, $n$ 为0~3的整数, $m$ 为0~4的整数, $(n+m)$ 为1~7的整数。

8. 根据权利要求7所述的全氟弹性体的制造方法,其中,所述自由基共聚在 $\text{R}^{\text{f}4}\text{I}_2$ 所示的链转移剂的存在下进行, $\text{R}^{\text{f}4}\text{I}_2$ 中, $\text{R}^{\text{f}4}$ 为碳数1~16的直链状或支链状的多氟亚烷基。

9. 根据权利要求7或8所述的全氟弹性体的制造方法,其中,所述自由基共聚为在水性介质及乳化剂的存在下进行的乳液聚合。

10. 根据权利要求8或9所述的全氟弹性体的制造方法,其中,所述链转移剂为1,4-二碘全氟丁烷。

## 全氟弹性体、全氟弹性体组合物、交联橡胶物品及全氟弹性体的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及全氟弹性体、全氟弹性体组合物、交联橡胶物品、及全氟弹性体的制造方法。

### 背景技术

[0002] 氟橡胶的耐热性、耐化学药品性、耐油性、耐候性等优异，用于在通用橡胶无法使用的严酷的环境下的用途中。

[0003] 作为公知的氟橡胶，可以举出偏二氟乙烯/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。其中，四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)系共聚物也可以称为全氟弹性体，耐热性、耐化学药品性优异。

[0004] 作为公知的全氟弹性体，例如，专利文献1中公开了四氟乙烯(以下称为“TFE”)和全氟(甲基乙烯基醚)(以下称为“PMVE”)的共聚物。

[0005] 另外，专利文献2中公开了TFE、PMVE和全氟(丙基乙烯基醚)(以下称为“PPVE”)的共聚物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：日本特公昭53-4115号公报

[0009] 专利文献2：日本专利第4640021号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 专利文献1、2中记载的全氟弹性体在低温下的橡胶物性不充分。为了解决该问题，例如可以举出提高TFE以外的单体的含有比率的方法。

[0012] 但是，若提高TFE以外的单体的含有比率，则拉伸强度及断裂伸长率等其他特性显著降低，因此丧失作为橡胶的利用价值。另外，在制造中，聚合速度变慢，生产率降低。

[0013] 因此，本发明的目的在于，提供低温特性优异、不会失去作为橡胶的利用价值、不会引起生产率的降低的全氟弹性体、全氟弹性体组合物、交联橡胶物品、及全氟弹性体的制造方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明提供具有以下的[1]~[10]的特征的、全氟弹性体、全氟弹性体组合物、交联橡胶物品、及全氟弹性体的制造方法。

[0016] [1]一种全氟弹性体，其特征在于，具有：基于四氟乙烯的结构单元(a)、基于下述式(1)所示的全氟烷基乙烯基醚的结构单元(b)、及基于下述式(2)所示的全氟氧杂烷基乙烯基醚的结构单元(c)。

[0017]  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{F1}} \cdot \cdot \cdot (1)$

[0018] [前述式(1)中,  $R^{f1}$ 为碳数1~10的直链状或支链状的全氟烷基。]

[0019]  $CF_2=CF(OCF_2CF_2)_n-(OCF_2)_m-OR^{f2} \cdot \cdot \cdot (2)$

[0020] [前述式(2)中,  $R^{f2}$ 为碳数1~4的直链状或支链状的全氟烷基,  $n$ 为0~3的整数,  $m$ 为0~4的整数,  $(n+m)$ 为1~7的整数。]

[0021] [2]根据[1]所述的全氟弹性体,其中,相对于结构单元(a)、结构单元(b)及结构单元(c)的总计摩尔数,结构单元(a)的含量为40~70摩尔%,结构单元(b)的含量为3~57摩尔%,结构单元(c)的含量为3~57摩尔%。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的全氟弹性体,其中,在前述式(2)中,  $R^{f2}$ 为碳数1~3的直链状或支链状的全氟烷基,  $n=0$ 时 $m=3$ 或 $4$ ,  $n=1$ 时 $m=2$ ~ $4$ ,  $n=2$ 或 $3$ 时 $m=0$ 。

[0023] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的全氟弹性体,其中,前述式(2)所示的全氟氧杂烷基乙烯基醚为选自由 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_2OCF_3$ 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2OCF_2OCF_3$ 及 $CF_2=CFOCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_3$ 组成的组中的1种以上。

[0024] [5]一种全氟弹性体组合物,其含有[1]~[4]中任一项所述的全氟弹性体及交联剂。

[0025] [6]一种交联橡胶物品,其是将[1]~[4]中任一项所述的全氟弹性体或[5]所述的全氟弹性体组合物交联而得到的。

[0026] [7]一种全氟弹性体的制造方法,其具有如下工序:在自由基聚合引发剂的存在下,使作为原料的四氟乙烯、下述式(1)所示的全氟烷基乙烯基醚和下述式(2)所示的全氟氧杂烷基乙烯基醚进行自由基共聚。

[0027]  $CF_2=CFOR^{f1} \cdot \cdot \cdot (1)$

[0028] [前述式(1)中,  $R^{f1}$ 为碳数1~10的直链状或支链状的全氟烷基。]

[0029]  $CF_2=CF(OCF_2CF_2)_n-(OCF_2)_m-OR^{f2} \cdot \cdot \cdot (2)$

[0030] [前述式(2)中,  $R^{f2}$ 为碳数1~4的直链状或支链状的全氟烷基,  $n$ 为0~3的整数,  $m$ 为0~4的整数,  $(n+m)$ 为1~7的整数。]

[0031] [8]根据[7]所述的全氟弹性体的制造方法,其中,前述自由基共聚在 $R^{f4}I_2$ ( $R^{f4}$ 为碳数1~16的直链状或支链状的多氟亚烷基。)所示的链转移剂的存在下进行。

[0032] [9]根据[7]或[8]所述的全氟弹性体的制造方法,其中,前述自由基共聚为在水性介质及乳化剂的存在下进行的乳液聚合。

[0033] [10]根据[8]或[9]所述的全氟弹性体的制造方法,其中,前述链转移剂为1,4-二碘全氟丁烷。

[0034] 发明的效果

[0035] 根据本发明,能够提供低温特性优异、不会丧失作为橡胶的利用价值、并且不会引起生产率的降低的全氟弹性体、全氟弹性体组合物、交联橡胶物品及全氟弹性体的制造方法。

## 具体实施方式

[0036] 本说明书中,将通过单体聚合而直接形成的重复单元、以及通过将由单体的聚合形成的重复单元的取代基的一部分或全部化学转化为其他取代基而形成的单元统称为“结构单元”。

[0037] 所谓全氟氧杂烷基是指,全氟烷基中的碳-碳原子间具有1个以上的醚性氧原子的全氟烷基。

[0038] 以下,将全氟烷基乙烯基醚称为“PAVE”,将全氟氧杂烷基乙烯基醚称为“POAVE”。

[0039] <全氟弹性体>

[0040] 本发明的全氟弹性体具有:基于TFE的结构单元(a)、基于下述式(1)所示的PAVE的结构单元(b)、及基于下述式(2)所示的POAVE的结构单元(c)。

[0041]  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}1} \cdots (1)$

[0042] [前述式(1)中, $\text{R}^{\text{f}1}$ 为碳数1~10的直链状或支链状的全氟烷基。]

[0043]  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{OCF}_2)_m-\text{OR}^{\text{f}2} \cdots (2)$

[0044] [前述式(2)中, $\text{R}^{\text{f}2}$ 为碳数1~4的直链状或支链状的全氟烷基, $n$ 为0~3的整数, $m$ 为0~4的整数, $(n+m)$ 为1~7的整数。]

[0045] (结构单元(a))

[0046] 结构单元(a)为基于TFE的结构单元。

[0047] (结构单元(b))

[0048] 结构单元(b)为基于下述式(1)所示的PAVE的结构单元。

[0049]  $\text{CF}_2=\text{CFOR}^{\text{f}1} \cdots (1)$

[0050] [前述式(1)中, $\text{R}^{\text{f}1}$ 为碳数1~10的直链状或支链状的全氟烷基。]

[0051] 需要说明的是, $\text{R}^{\text{f}1}$ 的碳数优选为1~5,更优选为1~3。如果为该范围,则全氟弹性体的生产率提高。

[0052] 作为PAVE的具体例,可以举出PMVE、全氟乙基乙烯基醚(以下称为“PEVE”)、PPVE、全氟丁基乙烯基醚等。其中,从生产率这一点出发,优选PMVE、PEVE、PPVE。

[0053] (结构单元(c))

[0054] 结构单元(c)为基于下述式(2)所示的POAVE的结构单元。

[0055]  $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n-(\text{OCF}_2)_m-\text{OR}^{\text{f}2} \cdots (2)$

[0056] [前述式(2)中, $\text{R}^{\text{f}2}$ 为碳数1~4的直链状或支链状的全氟烷基, $n$ 为0~3的整数, $m$ 为0~4的整数, $(n+m)$ 为1~7的整数。]

[0057] 需要说明的是, $\text{R}^{\text{f}2}$ 优选为碳数1~3的直链状或支链状的全氟烷基。

[0058] 另外,对于 $n$ 和 $m$ ,优选 $n=0$ 时 $m=3$ 或 $4$ 、 $n=1$ 时 $m=2\sim 4$ 、 $n=2$ 或 $3$ 时 $m=0$ ,更优选 $n=1$ 且 $m=2\sim 4$ 、或 $n=2$ 且 $m=0$ 。

[0059]  $\text{R}^{\text{f}2}$ 、及 $n$ 和 $m$ 为以上范围时,全氟弹性体的低温特性变得更优异,并且全氟弹性体的生产率提高。

[0060] 作为式(2)所示的POAVE的具体例,可以举出: $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ (以下称为“POAVE1”)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ (以下称为“POAVE2”)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ (以下称为“POAVE3”)、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_3$ 等。其中,优选POAVE1、POAVE2及POAVE3。

[0061] (结构单元(a)、(b)、(c)的含量)

[0062] 相对于结构单元(a)、结构单元(b)、结构单元(c)的总计摩尔数,结构单元(a)的含量优选为40~70摩尔%,更优选为50~70摩尔%,最优选为55~70摩尔%。

[0063] 另外,相对于结构单元(a)、结构单元(b)、结构单元(c)的总计摩尔数,结构单元

(b)的含量优选为3~57摩尔%，更优选为5~57摩尔%，最优选为10~40摩尔%。

[0064] 另外，相对于结构单元(a)、结构单元(b)、结构单元(c)的总计摩尔数，结构单元(c)的含量优选为3~57摩尔%，更优选为5~57摩尔%，最优选为10~40摩尔%。

[0065] 结构单元(a)、(b)、(c)的含量为上述范围时，全氟弹性体的低温特性变得更优异，并且耐热性及耐化学药品性变得更优异。

[0066] (基于其他单体的结构单元)

[0067] 本发明的全氟弹性体中可以具有除了基于TFE、PAVE及POAVE的结构单元以外的基于单体(以下称为“其他单体”)的结构单元。作为基于其他单体的结构单元，例如可以举出以下说明的结构单元(d)及结构单元(e)等。

[0068] 结构单元(d)：

[0069] 结构单元(d)为基于下述式(3)所示的全氟二乙烯基醚(以下称为“PDVE”)的结构单元。

[0070]  $CF_2=CFOR^{F3}OCF=CF_2 \cdot \cdot \cdot$  (3)

[0071] [式(3)中， $R^{F3}$ 表示碳数1~25的直链状或支链状的全氟亚烷基或全氟氧杂亚烷基。]

[0072] 其中，优选基于 $CF_2=CF_0(CF_2)_4OCF=CF_2$ 的结构单元。

[0073] 全氟弹性体具有基于前述式(3)所示的PDVE的结构单元(d)时，交联性、耐热性、耐化学药品性变得更优异。

[0074] 相对于结构单元(a)、结构单元(b)和结构单元(c)的摩尔数之和，结构单元(d)的含有比率优选为0.01~5摩尔%，更优选为0.01~2摩尔%。结构单元(d)的含有比率为该范围时，全氟弹性体的耐热性、耐化学药品性变得更优异。

[0075] 结构单元(e)：

[0076] 作为结构单元(d)以外的基于其他单体的结构单元，可以举出溴代三氟乙烯、碘代三氟乙烯等具有氟基团及氟以外的卤素基团的单体； $CF_2=CF_0(CF_2)_5CN$ 、全氟(8-氰基-5-甲基-3,6-二氧杂-1-辛烯)等基于具有氟基团及硝基的单体的结构单元(e)。

[0077] 相对于结构单元(a)、结构单元(b)和结构单元(c)的摩尔数之和，结构单元(e)的含有比率优选为0.01~5摩尔%，更优选为0.01~3摩尔%。如果结构单元(e)的含有比率为该范围，则全氟弹性体的交联性变得更优异，并且耐热性、耐化学药品性变得更优异。

[0078] (碘原子)

[0079] 本发明的全氟弹性体的侧链、末端可以与碘原子键合。

[0080] 碘原子的含量在全氟弹性体中优选为0.01~1.5质量%，更优选为0.01~1.0质量%。如果在该范围内，则全氟弹性体的交联性优异，并且交联橡胶物品的耐热性、耐化学药品性优异。

[0081] <全氟弹性体的制造方法>

[0082] 本发明的全氟弹性体可以通过将TFE、PAVE、POAVE、及根据需要的其他单体共聚而得到。

[0083] 作为聚合方法，优选自由基聚合法。

[0084] 作为自由基聚合引发源，可以举出自由基聚合引发剂、氧化还原聚合引发剂、加热、电离辐射线照射等。其中，从全氟弹性体的生产率优异的方面出发，优选自由基聚合引

发剂。

[0085] (自由基聚合引发剂)

[0086] 自由基聚合引发剂可以适当使用公知的物质。

[0087] 作为具体的自由基聚合引发剂,优选水溶性引发剂,作为其具体例,可以举出:过硫酸铵、过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸类;过氧化氢;过氧化二琥珀酸、过氧化戊二酸、叔丁基羟基过氧化物等水溶性有机过氧化物;偶氮二异丁基脒二盐酸盐等有机系引发剂。进而,还可以举出:包含过硫酸类或过氧化氢与亚硫酸氢钠、硫代硫酸钠等还原剂的组合的氧化还原体系引发剂;以及使少量的铁、亚铁盐、硫酸银等共存的体系的无机系引发剂。

[0088] 特别地,作为后述的乳液聚合中使用的自由基聚合引发剂,优选水溶性引发剂。

[0089] 自由基聚合引发剂的用量相对于生成的全氟弹性体的质量优选为0.0001~5质量%,更优选为0.001~2质量%。

[0090] (链转移剂)

[0091] 聚合引发使用自由基聚合引发剂时,优选在链转移剂的存在下进行。

[0092] 作为链转移剂,可以举出:甲醇、乙醇等醇类;1,3-二氯-1,1,2,2,3-五氟丙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷等氯氟烃;戊烷、己烷、环己烷等烃; $R^{f4}I_2$ ( $R^{f4}$ 为碳数1~16的直链状或支链状的多氟亚烷基); $R^{f4}IBr$ (该 $R^{f4}$ 与前述 $R^{f4}I_2$ 的 $R^{f4}$ 同样);叔十二烷基硫醇、正十八烷基硫醇等硫醇类等。

[0093] 其中,从全氟弹性体的交联性优异、交联橡胶物品的物性优异的方面出发,优选 $R^{f4}I_2$ 。作为 $R^{f4}$ ,更优选全氟亚烷基。

[0094] 作为 $R^{f4}I_2$ ,例如可以举出: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。其中,从聚合反应性优异的方面出发,优选1,4-二碘全氟丁烷。

[0095] 链转移剂的用量基于使用的链转移剂的链转移常数适当设定。

[0096] 例如,使用 $R^{f4}I_2$ 时,相对于生成的全氟弹性体的质量,优选0.01~5质量%,更优选0.05~2质量%。

[0097] (聚合方法)

[0098] 作为聚合方法,可以举出乳液聚合、溶液聚合、悬浮聚合、本体聚合等。其中,从分子量及共聚组成的调整、生产率优异的方面出发,优选乳液聚合。

[0099] 乳液聚合:

[0100] 乳液聚合在水性介质及乳化剂的存在下进行。

[0101] 作为水性介质,可以举出水、水与水溶性有机溶剂的混合物等。

[0102] 作为水溶性有机溶剂,可以举出叔丁醇、丙二醇、二丙二醇、二丙二醇单甲基醚、三丙二醇等。其中,从单体的聚合速度不会降低的方面出发,优选叔丁醇、二丙二醇单甲基醚。

[0103] 水性介质含有水溶性有机溶剂时,单体的分散性及生成的全氟弹性体的分散性优异,并且全氟弹性体的生产率优异。

[0104] 水溶性有机溶剂的含量相对于水100质量份,优选为1~40质量份,更优选为3~30质量份。

[0105] 乳化剂可以适当使用公知的乳化剂。

[0106] 作为具体的乳化剂,可以举出阴离子性乳化剂、非离子性乳化剂、阳离子性乳化剂等。其中,从胶乳的机械及化学稳定性更优异的方面出发,优选阴离子性乳化剂。

[0107] 作为阴离子性乳化剂,例如可以举出:月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠等烃系乳化剂;全氟辛酸铵、全氟辛酸钠、全氟己酸铵、通式 $F(CF_2)_nO(CF(X)CF_2O)_mCF(Y)COOA$ (X及Y彼此独立地为氟原子或碳原子数1~3的直链状或支链状的全氟烷基,A为氢原子、碱金属或 $NH_4$ ,n为2~10的整数,m为0或1~3的整数。)所示的化合物等含氟系乳化剂。

[0108] 作为 $F(CF_2)_nO(CF(X)CF_2O)_mCF(Y)COOA$ 所示的化合物,可以举出: $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3O(CF(CF_3)CF_2O)_2CF(CF_3)COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_2O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_2O(CF_2CF_2O)_2CF_2COONa$ 等。

[0109] 其中,优选全氟辛酸铵、 $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 。

[0110] 乳化剂的用量相对于水性介质100质量份,优选为0.01~15质量份,更优选为0.1~10质量份。

[0111] 聚合方法采用乳液聚合时,能够得到包含全氟弹性体的胶乳。全氟弹性体可以通过聚集而从胶乳分离。

[0112] 作为聚集方法,可以举出基于金属盐的添加、盐酸等无机酸的添加、机械剪切、冷冻解冻等的方法。

[0113] (聚合条件)

[0114] 自由基聚合的聚合条件可以根据单体组成、自由基聚合引发剂的分解温度而适当选择。

[0115] 聚合压力优选为0.1~20MPaG,更优选为0.3~10MPaG,最优选为0.3~5MPaG。

[0116] 聚合温度优选为0~100℃,更优选为10~90℃,最优选为20~80℃。

[0117] 聚合时间优选为1~72小时,更优选为1~24小时,最优选为1~12小时。

[0118] <全氟弹性体组合物>

[0119] 本发明的全氟弹性体组合物含有上述全氟弹性体及交联剂。另外,全氟弹性体组合物可以含有交联助剂、其他配混物等。

[0120] (交联剂)

[0121] 作为交联剂,可以举出有机过氧化物、多元醇、胺、三嗪等。其中,从交联橡胶物品的生产率、耐热性、耐化学药品性优异的方面出发,优选有机过氧化物。

[0122] 作为有机过氧化物的具体例,可以举出:二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 $\alpha,\alpha$ -双(叔丁基过氧化)-对二异丙基苯、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)己烷-3等二烷基过氧化物类、1,1-二(叔丁基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、苯甲酰过氧化物、叔丁基过氧化苯、1,3-双(叔丁基过氧化异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰过氧化)己烷、叔丁基过氧化马来酸、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯等。其中,优选二烷基过氧化物类。

[0123] 交联剂的配混量相对于全氟弹性体100质量份,优选为0.3~10质量份,更优选为0.3~5质量份,最优选为0.5~3质量份。如果在该范围内,则能够得到强度和伸长率的平衡



优异的交联物性。

[0124] (交联助剂)

[0125] 前述全氟弹性体组合物中除了交联剂之外,优选进一步配混交联助剂。配混交联助剂时,交联效率变得更高。

[0126] 作为交联助剂的具体例,可以举出氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲代烯丙酯、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、间苯二胺双马来酰亚胺、对苯醌二脞、p,p'-二苯甲酰苯醌二脞、对苯二甲酸二炔丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、N,N',N'',N'''-四烯丙基对苯二甲酰胺、含乙烯基的硅氧烷低聚物(聚甲基乙烯基硅氧烷、聚甲基苯基乙烯基硅氧烷等)等。其中,优选氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三烯丙酯、异氰脲酸三甲代烯丙酯,更优选异氰脲酸三烯丙酯。

[0127] 交联助剂的配混量相对于全氟弹性体100质量份优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。如果在该范围内,则能获得强度和伸长率的平衡优异的交联物性。

[0128] (其他配混物)

[0129] 前述全氟弹性体组合物可以根据需要配混金属氧化物。如果配混金属氧化物,则能够使交联反应迅速且可靠地进行。

[0130] 作为金属氧化物的具体例,可以举出氧化镁、氧化钙、氧化锌、氧化铅等2价金属的氧化物。

[0131] 金属氧化物的配混量相对于全氟弹性体100质量份优选为0.1~10质量份,更优选为0.5~5质量份。如果为该范围,则能够得到强度和伸长率的平衡优异的交联物性。

[0132] 前述全氟弹性体组合物可以配混用于着色的颜料、填充剂、增强材料等。

[0133] 作为填充剂或增强材料的具体例,可以举出炭黑、氧化钛、二氧化硅、粘土、滑石、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、聚三氟氯乙烯、四氟乙烯/乙烯共聚物、四氟乙烯/丙烯共聚物、四氟乙烯/偏二氟乙烯共聚物等。

[0134] (全氟弹性体组合物的制造方法)

[0135] 本发明的全氟弹性体组合物可以如下得到:通过使用双辊、捏合机、班伯里密炼机等公知的混炼装置的混炼方法,在上述全氟弹性体中混炼上述交联剂、根据需要的上述交联助剂及上述其他配混物,进行配混,由此得到。

[0136] <交联橡胶物品>

[0137] 本发明的交联橡胶物品是使上述全氟弹性体或全氟弹性体组合物交联而得到的。

[0138] 作为交联橡胶物品,可以举出交联橡胶片、O形环、垫片(sheet gasket)、油封、隔膜、V-环、半导体装置用密封材料、耐化学药品性密封材料、涂料、电线包覆材料等。

[0139] 作为本发明的交联橡胶物品的物性,拉伸强度优选为2~14Mpa,更优选为6~9MPa。另外,断裂伸长率优选为300~500%,更优选为350~450%。玻璃化转变温度优选为-30~0℃,更优选为-25~-10℃。

[0140] (交联橡胶物品的制造方法)

[0141] 本发明的交联橡胶物品可以通过利用公知的方法将上述全氟弹性体组合物适当成形并进行交联而得到。

[0142] 作为交联方法,可以举出基于加热的方法、基于电离辐射线照射的方法等。

[0143] 作为成形方法,可以举出注射成形、挤出成形、共挤出成形、吹塑成形、压缩成型、

吹胀成形、传递成型或压延成形等。

[0144] 全氟弹性体组合物含有有机过氧化物作为交联剂时,优选基于加热的交联。

[0145] 作为基于加热交联的交联橡胶物品的具体的制造方法,例如可以举出热压成形法。热压成形法中,使用经加热的模具,在具有目标形状的模具的模腔内填充全氟弹性体组合物,通过加热进行成形,同时进行交联(称为热压交联),由此得到交联橡胶物品。加热温度优选为130~220℃,更优选为140~200℃,最优选为150~180℃。

[0146] 另外,使用热压成形法时,对于由热压交联(也称为一次交联)得到的交联橡胶物品,也优选根据需要使用以电、热风、蒸气等为热源的烘箱等进一步加热,进行交联(也称为二次交联)。二次交联时的温度优选为150~280℃,更优选为180℃~260℃,最优选为200~250℃。二次交联时间优选为1~48小时,更优选为4~24小时。通过充分进行二次交联,交联橡胶物品的交联橡胶特性提高。另外,交联橡胶物品中含有的过氧化物的残渣分解、挥发,从而减少。热压成形法优选适用于密封材料等的成形。

[0147] 作为基于电离辐射线照射的方法中的电离辐射线,可以举出电子束、 $\gamma$ 射线等。通过电离辐射线照射进行交联时,优选如下方法:预先将全氟弹性体或全氟弹性体组合物成形为目标形状后,照射电离辐射线进行交联。作为成形方法,可以使用如下方法:涂布将全氟弹性体或全氟弹性体组合物在适当的溶剂中溶解分散而得的悬浮溶液并干燥,从而制成涂膜的方法;或者对全氟弹性体或全氟弹性体组合物进行挤出成形,成形为软管、电线的形状的方法等。电离辐射线的照射量适当设定。优选为1~300kGy,进一步优选为10~200kGy。

[0148] <由本发明产生的作用效果>

[0149] 以上,本发明的全氟弹性体通过组合具有结构单元(a)、结构单元(b)及结构单元(c),从而玻璃化转变温度低。因此,本发明发挥了低温特性优异这样的作用效果。该作用效果虽然未充分明确,但可以认为:在结构单元(c)中,前述式(2)中的全氟氧杂烷基中以规定间隔存在醚键,从而发挥作用。

[0150] 另外,本发明的全氟弹性体中,在不含结构单元(c)、结构单元(b)等的含有比率高的情况下产生的拉伸强度及断裂伸长率等特性的降低受到抑制,因此,由本发明的全氟弹性体得到的交联橡胶物品不会丧失作为橡胶的利用价值。

[0151] 另外,作为原料,组合使用TFE、前述式(1)所示的PAVE及前述式(2)所示的POAVE时,聚合速度不会变慢,因此,根据本发明,能够在不降低生产率的情况下制造全氟弹性体。

[0152] 实施例

[0153] 通过以下实施例具体说明本发明,但本发明并不限于本实施例。

[0154] <评价方法>

[0155] 全氟弹性体中的结构单元(a)、结构单元(b)和结构单元(c)的摩尔比(以下表示为“(a):(b):(c)”)的计算、交联橡胶物品的物性的测定、及全氟弹性体的玻璃化转变温度的确定通过以下方法进行。

[0156] ((a):(b):(c))

[0157] 使用IR法、NMR法等通常的分析方法中,无法分离并测定全氟弹性体中所含的基于PAVE的结构单元和基于POAVE的结构单元的质量。因此,通过以下方法计算全氟弹性体中的各结构单元的含量。

[0158] 全氟弹性体中的基于POAVE的结构单元的质量(C)通过从添加的POAVE的质量减去

聚合后回收的未反应的POAVE的质量而求出。该聚合后回收的未反应的POAVE的质量使用分析天平(Mettler Toledo公司制造、ML204)进行测定。

[0159] 从所得全氟弹性体的质量减去上述(C),由此求出全氟弹性体中的基于TFE的结构单元的质量(A)及基于PAVE的结构单元的质量(B)的总计质量(A+B)。

[0160] (A+B)与聚合开始后随着聚合的进行而在聚合开始后压入的TFE及PAVE的总计质量一致。这意味着,全氟弹性体中的结构单元的质量比(A:B:C)等于“聚合开始后压入的TFE的质量:聚合开始后压入的PAVE的质量:(C)”。

[0161] 因此,“(a):(b):(c)”由“聚合开始后压入的TFE的质量:聚合开始后压入的PAVE的质量:C”使用各结构单元的分子量进行换算而求出。

[0162] (交联橡胶物品的物性)

[0163] 以全氟弹性体100质量份、炭黑10质量份、异氰脲酸三烯丙酯5质量份、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷(日本油脂株式会社制造PERHEXA25B)1质量份、氧化镁3质量份的比例,用双辊进行混炼,得到全氟弹性体组合物。

[0164] 将该全氟弹性体组合物在150℃下进行20分钟的热压后,在250℃的烘箱内进行4小时的2次交联,得到厚度2mm的交联橡胶片。

[0165] 将得到的交联橡胶片用3号哑铃制作冲切试样,根据JIS K6251测定拉伸强度及断裂伸长率。

[0166] (玻璃化转变温度)

[0167] 使用热分析装置(Seiko Instruments Inc.制造、TMA6100),在升温速度1℃/分钟、载荷5g的条件下,测定全氟弹性体组合物的热膨胀系数。将热膨胀系数的拐点作为玻璃化转变温度(℃)。

[0168] <实施例1>

[0169] 对具备锚状搅拌叶片的内容积2100mL的不锈钢制耐压反应器进行脱气后,投入900g离子交换水、60g  $C_2F_5OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 的30%溶液、123g POAVE1、1.6g磷酸氢二钠·十二水合物、0.57g 1,4-二碘全氟丁烷,对气相进行氮气置换。一边使用锚状搅拌叶片以600rpm的速度进行搅拌,一边从内温变为80℃开始向容器内压入15g TFE、38g PMVE。反应器内压为0.5MPa。添加过硫酸铵的2.5质量%水溶液5ml,开始聚合。

[0170] 需要说明的是,将聚合开始前压入的单体(以下简称为“初始单体”)的添加比用摩尔比表示时,为TFE:PMVE:POAVE1=25:38:37(参照表1)。

[0171] 随着聚合的进行,在反应器内压降低到0.45Mpa的时刻压入TFE,使反应器内压升压至0.5MPa。重复该操作,每压入8g TFE时也压入7.5g POAVE1。另外,每压入16g TFE时也压入7g PMVE。

[0172] 在TFE的总添加量变为64g的时刻,停止在聚合开始后压入的单体(以下简称为“后添加单体”)的添加,使反应器内温冷却至10℃,停止聚合反应,得到包含全氟弹性体的胶乳。

[0173] 需要说明的是,聚合时间为4.5小时。

[0174] 另外,对于后添加单体的总添加质量,TFE为64g,PMVE为28g,POAVE1为90g,将其换算为摩尔比时,为TFE:PMVE:POAVE1=66:17:17(参照表1)。

[0175] 将胶乳添加到硫酸铝钾的5质量%水溶液中,将全氟弹性体聚集、分离。过滤全氟

弹性体,利用超纯水进行清洗,在50℃下真空干燥,得到白色的全氟弹性体154g。

[0176] <实施例2>

[0177] 使用POAVE2代替POAVE1,按照表1所示改变初始单体及后添加单体的添加比(摩尔比),除此之外,与实施例1同样地得到白色的全氟弹性体232g。

[0178] 需要说明的是,聚合时间为4.4小时。

[0179] <实施例3>

[0180] 使用POAVE3代替POAVE1,按照表1所示改变初始单体及后添加单体的添加比(摩尔比),除此之外,与实施例1同样地得到白色的全氟弹性体132g。

[0181] 需要说明的是,聚合时间为4.4小时。

[0182] <实施例4>

[0183] 使用POAVE3代替POAVE1,按照表1所示改变初始单体及后添加单体的添加比(摩尔比),除此之外,与实施例1同样地得到白色的全氟弹性体160g。

[0184] 需要说明的是,聚合时间为4.5小时。

[0185] <比较例1>

[0186] 使用 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ (以下称为“POAVE4”)代替POAVE1,按照表1所示改变初始单体及后添加单体的添加比(摩尔比),除此之外,与实施例1同样地得到白色的全氟弹性体224g。

[0187] 需要说明的是,聚合时间为4.4小时。

[0188] <比较例2>

[0189] 对具备锚状搅拌叶片的内容积2100mL的不锈钢制耐压反应器进行脱气后,投入900g离子交换水、60g  $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ 的30%溶液、1.6g磷酸氢二钠·十二水合物、0.57g 1,4-二碘-全氟丁烷,对气相进行氮气置换。一边使用锚状搅拌叶片以600rpm的速度进行搅拌,一边从内温变为80℃开始向容器内压入11g TFE、53g PMVE。反应器内压为0.5MPa。添加5ml过硫酸铵的2.5质量%水溶液,开始聚合。

[0190] 需要说明的是,将初始单体的添加比用摩尔比表示时,为TFE:PMVE=26:74(参照表1)。

[0191] 随着聚合的进行,在反应器内压降低至0.45MPa的时刻压入TFE,使反应器内压升压至0.5MPa。重复该操作,每压入8g TFE时压入7g PMVE。在TFE的总添加量变为64g的时刻,停止后添加单体的添加,使反应器内温冷却至10℃,停止聚合反应,得到包含全氟弹性体的胶乳。

[0192] 需要说明的是,聚合时间为6.5小时。

[0193] 另外,对于后添加单体的总添加质量,TFE为100g,PMVE为85g,将其换算为摩尔比时,为TFE:PMVE=66:34(参照表1)。

[0194] 以后的步骤与实施例1同样地进行,得到白色的全氟弹性体185g。

[0195] 对于上述的实施例1~4及比较例1、2,将使用的单体的种类及添加比以及评价结果示于表1。

[0196] [表1]

[0197]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2
形成结构单元 (a) 的单体	TFE					
形成结构单元 (b) 的单体	PMVE					
形成结构单元 (c) 的单体	POAVE1	POAVE2	POAVE3	POAVE3	POAVE4	---
初始单体的添加比 (TFE:PMVE:POAVE) (摩尔比)	25:38:37					
后添加单体的添加比 (TFE:PMVE:POAVE) (摩尔比)	66:17:17	66:17:17	47:12:41	61:16:23	66:17:17	66:34:0
全氟弹性体中的结构单元 (a) (b) (c) 之比 ((a):(b):(c)) (摩尔比)	69:18:13	56:15:29	70:19:11	62:16:21	52:17:32	66:34:0
拉伸强度 (MPa)	8.3	8.0	7.6	8.0	—	21
断裂伸长率 (%)	384	394	421	402	—	210
玻璃化转变温度 (°C)	-20	-18	-16	-13	—	5

[0198] 由以上结果可知,具有基于不属于前述式(2)所示的POAVE的POAVE4的结构单元的比较例1的全氟弹性体变为凝胶状,无法测定拉伸强度、断裂伸长率、及玻璃化转变温度。

[0199] 另外,具有基于属于前述式(2)所示的POAVE的POAVE1~3的结构单元(c)的实施例1~4的全氟弹性体,与不具有该结构单元(c)的比较例2相比,拉伸强度低、断裂伸长率高、且玻璃化转变温度低。

[0200] 产业上的可利用性

[0201] 本发明的全氟弹性体可以用于通常的橡胶制品,由于低温特性优异,特别可适用

于低温环境下使用的O形环、垫片、油封、隔膜、V-环等。另外,也可适用于半导体装置用密封材料、耐化学药品性密封材料、涂料、电线包覆材料等。

[0202] 需要说明的是,将2013年11月26日申请的日本专利申请2013-243731号的说明书、权利要求、摘要的全部内容引用于此,作为本发明的说明书的公开内容而并入。