



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103842429 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201280047820.5

(22)申请日 2012.08.06

(30)优先权数据

2011-218352 2011.09.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/070016 2012.08.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/046933 JA 2013.04.04

(73)专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 中野泰宏 柳口富彦 北原隆宏

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 孟伟青

(51)Int.Cl.

C08L 27/12(2006.01)

C08L 27/18(2006.01)

(56)对比文件

WO 2011002080 A1, 2011.01.06, 说明书第20, 24, 43, 110-114, 125, 134, 159-160段.

US 4543394 A, 1985.09.24, 全文.

CN 1213389 A, 1999.04.07, 全文.

审查员 左康华

权利要求书1页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

交联性氟橡胶组合物、氟橡胶成型品及其制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种交联性氟橡胶组合物,所述交联性氟橡胶组合物能够提供兼具低压缩永久变形性和成型品表面的低摩擦性的氟橡胶成型品;提供将所述交联性氟橡胶组合物交联而得到的成型品;以及制造上述成型品的方法。本发明涉及一种交联性氟橡胶组合物,其为包含氟橡胶(A)和氟树脂(B)的交联性氟橡胶组合物,其特征在于,所述氟树脂(B)为共聚物(B1)或共聚物(B2),所述共聚物(B1)仅包含四氟乙烯单元(a)和六氟丙烯单元(b),(a)/(b)以摩尔比计为80.0~87.3/12.7~20.0;所述共聚物(B2)包含四氟乙烯单元(a)、六氟丙烯单元(b)以及基于能够与四氟乙烯和六氟丙烯共聚的单体的聚合单元(c),(a)/(b)为80.0~90.0/10.0~20.0,(c)/{(a)+(b)}以摩尔比计为0.1~10.0/90.0~99.9。

1. 一种交联性氟橡胶组合物, 其为包含氟橡胶(A)和氟树脂(B)的交联性氟橡胶组合物, 其特征在于, 所述氟树脂(B)为共聚物(B2),

所述共聚物(B2)包含四氟乙烯单元(a)、六氟丙烯单元(b)以及基于能够与四氟乙烯和六氟丙烯共聚的单体的聚合单元(c), (a)/(b)以摩尔比计为82.0~88.0/12.0~18.0, (c)/{(a)+(b)}以摩尔比计为0.1~10.0/90.0~99.9。

2. 如权利要求1所述的交联性氟橡胶组合物, 其中, 该组合物包含将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析而得到的共沉析粉末。

3. 如权利要求1或2所述的交联性氟橡胶组合物, 其中, 聚合单元(c)为全氟(烷基乙烯基醚)单元。

4. 如权利要求1或2所述的交联性氟橡胶组合物, 其中, 氟树脂(B)的利用动态粘弹性测定的70°C的储能模量E'为10MPa~160MPa的范围。

5. 如权利要求1或2所述的交联性氟橡胶组合物, 其中, 氟树脂(B)的熔点为210°C以下。

6. 如权利要求1或2所述的交联性氟橡胶组合物, 其中, 氟橡胶(A)为选自由偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯共聚物、四氟乙烯/丙烯共聚物、四氟乙烯/丙烯/偏二氟乙烯共聚物、乙烯/六氟丙烯共聚物、乙烯/六氟丙烯/偏二氟乙烯共聚物、乙烯/六氟丙烯/四氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯/四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物和偏二氟乙烯/三氟氯乙烯共聚物组成的组中的至少1种。

7. 如权利要求1或2所述的交联性氟橡胶组合物, 其中, 氟橡胶(A)包含来自提供交联部位的单体的共聚单元。

8. 一种氟橡胶成型品, 其是将权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的交联性氟橡胶组合物交联而得到的。

9. 一种氟橡胶成型品的制造方法, 其特征在于, 该制造方法包括:

(I)将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析而得到共沉析粉末后, 得到权利要求1、2、3、4、5、6或7所述的交联性氟橡胶组合物的工序;

(II)将交联性氟橡胶组合物成型、交联, 得到交联成型品的成型交联工序; 和

(III)将交联成型品加热至氟树脂(B)的熔点以上的温度, 得到氟橡胶成型品的热处理工序。

10. 一种氟橡胶成型品, 其利用权利要求9所述的制造方法获得。

11. 如权利要求8或10所述的氟橡胶成型品, 其中, 该氟橡胶成型品为密封材料。

12. 如权利要求8或10所述的氟橡胶成型品, 其中, 该氟橡胶成型品为滑动部件。

13. 如权利要求8或10所述的氟橡胶成型品, 其中, 该氟橡胶成型品为非粘着性部件。

14. 如权利要求8或10所述的氟橡胶成型品, 其中, 该氟橡胶成型品在表面具有防水防油性。

交联性氟橡胶组合物、氟橡胶成型品及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及交联性氟橡胶组合物、将该交联性氟橡胶组合物交联而得到的氟橡胶成型品及其制造方法。它们适合作为各种密封材料、滑动部件、非粘着部件、具有防水防油性表面的部件。

背景技术

[0002] 氟橡胶显示出优异的耐化学药品性、耐溶剂性和耐热性，因此在汽车工业、半导体工业、化学工业等各种领域中广泛使用，例如，在汽车产业中，作为发动机及周边装置、AT装置、燃料系统及周边装置等中使用的软管、密封材料等来使用。

[0003] 但是，橡胶因其本身的弹性体特性，其成型品表面的摩擦系数和粘着性高，在滑动部件等要求低摩擦性的用途中要求进行改善。

[0004] 其中，在专利文献1中，作为能够提供机械强度优异、低摩擦性的氟橡胶成型品的交联性组合物，公开了一种交联性氟橡胶组合物，该交联性氟橡胶组合物包含氟橡胶(A)和氟树脂(B)，氟橡胶(A)和氟树脂(B)是将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析而得到的。

[0005] 另外，在专利文献2中，作为加工容易、用于改善脱模特性、模具的污染和成型部件的表面状态的组合物，公开了一种氟弹性体组合物，其包含：至少1种氟弹性体[氟弹性体(A)]；(相对于氟弹性体(A)为)0.1phr~25phr的、最高具有250℃的熔点的至少1种能够熔融加工的全(卤)氟聚合物[聚合物(F)]；根据情况包含的至少1种(全)氟聚醚[(全)氟聚醚(E)]。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1：国际公开第2011/002080号小册子

[0009] 专利文献2：日本特表2011-504955号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于提供一种交联性氟橡胶组合物，所述交联性氟橡胶组合物能够提供兼具低压缩永久变形性和成型品表面的低摩擦性的氟橡胶成型品；提供将所述交联性氟橡胶组合物交联而得到的成型品；以及制造上述成型品的方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 现有技术主要是通过将氟橡胶和氟树脂的混合比例最佳化，或者如专利文献1中记载的技术那样，对氟橡胶和氟树脂的混合方法进行改良，从而提高成型品的特性，并没有着眼于构成氟树脂的单体的组成来进行技术开发。在对成型品所要求的特性之中，本发明人特别对用于兼顾低压缩永久变形和低摩擦性的手段进行了深入研究，结果令人惊讶地发现，若采用具有特定组成的氟树脂，则所得到的成型品的压缩成型变形飞跃性地减小，同时还能够实现低摩擦性，由此完成了本发明。

[0014] 与现有技术相比,本发明的交联性氟橡胶组合物具有下述优点:例如,即便为了提高摩擦性而增加氟树脂的混合比例,氟橡胶本来所具有的压缩成型变形也难以受损;即便氟树脂的混合比例相同,也可以得到压缩永久变形小的成型品;等等。

[0015] 即,本发明涉及一种交联性氟橡胶组合物,其为包含氟橡胶(A)和氟树脂(B)的交联性氟橡胶组合物,其特征在于,所述氟树脂(B)为共聚物(B1)或共聚物(B2),所述共聚物(B1)仅包含四氟乙烯单元(a)和六氟丙烯单元(b), $(a)/(b)$ 以摩尔比计为 $80.0\sim 87.3/12.7\sim 20.0$;所述共聚物(B2)包含四氟乙烯单元(a)、六氟丙烯单元(b)以及基于能够与四氟乙烯和六氟丙烯共聚的单体的聚合单元(c), $(a)/(b)$ 为 $80.0\sim 90.0/10.0\sim 20.0$, $(c)/\{(a)+(b)\}$ 以摩尔比计为 $0.1\sim 10.0/90.0\sim 99.9$ 。

[0016] 作为本发明的交联性氟橡胶组合物,优选方式之一为:该组合物包含将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析所得到的共沉析粉末,所述氟树脂(B)为共聚物(B1)。

[0017] 作为本发明的交联性氟橡胶组合物,另一个优选方式为:该组合物包含将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析所得到的共沉析粉末,所述氟树脂(B)为共聚物(B2)。

[0018] 另外,本发明还涉及一种氟橡胶成型品的制造方法,该制造方法包括:(I)将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析而得到共沉析粉末后,得到上述交联性氟橡胶组合物的工序;(II)将交联性氟橡胶组合物成型、交联,得到交联成型品的成型交联工序;和(III)将交联成型品加热至氟树脂(B)的熔点以上的温度,得到氟橡胶成型品的热处理工序。

[0019] 发明效果

[0020] 本发明的交联性氟橡胶组合物由于具有上述构成,因而能够提供兼具低压缩永久变形性和成型品表面的低摩擦性的氟橡胶成型品。本发明的氟橡胶成型品兼具低压缩永久变形性和成型品表面的低摩擦性,作为密封材料、滑动部件、非粘着性部件或表面具有防水防油性的成型品有用。

附图说明

[0021] 图1中,(a)是示意性地示出氟橡胶成型品所具有的凸部的形状的透视图,(b)是用包含与(a)的表面垂直的直线 B_1 和直线 B_2 的平面将凸部31切断而成的截面图,(c)是用包含与(a)的表面平行的直线 C_1 和直线 C_2 的平面进行切断而成的截面图。

具体实施方式

[0022] 本发明的交联性氟橡胶组合物是包含氟橡胶(A)和氟树脂(B)的交联性氟橡胶组合物。本发明的交联性氟橡胶组合物能够利用下述方法获得:对氟橡胶(A)和氟树脂(B)各自单独沉析而得到的粉末进行粉末混合的方法;将氟橡胶(A)和氟树脂(B)熔融混炼的方法;将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析的方法;等等。

[0023] 从氟树脂(B)在交联性氟橡胶组合物中均匀分散,能够得到压缩永久变形更小、具有更优异的低摩擦性、非粘着性和防水防油性的氟橡胶成型品的观点来看,本发明的交联性氟橡胶组合物优选包含将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析所得到的共沉析粉末。

[0024] 通过使本发明的交联性氟橡胶组合物包含将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析所得到的共沉析粉末,可以预测氟树脂(B)在交联性氟橡胶组合物中得到了均匀地分散。由此认为,将本发明的交联性氟橡胶组合物交联所得到的氟橡胶成型品的压缩永久变形更小,能

够得到更优异的低摩擦性的氟橡胶成型品。另外,非粘着性和防水防油性也优异。

[0025] 作为上述共沉析的方法,例如可以举出以下方法:(i)将氟橡胶(A)的水性分散液和氟树脂(B)的水性分散液混合后进行沉析的方法;(ii)将氟橡胶(A)的粉末添加到氟树脂(B)的水性分散液中后进行沉析的方法;(iii)将氟树脂(B)的粉末添加到氟橡胶(A)的水性分散液中后进行沉析的方法。

[0026] 作为上述共沉析的方法,特别是从各树脂容易均匀分散的方面出发,优选上述(i)的方法。氟橡胶(A)和氟树脂(B)特别优选如下获得:将氟橡胶(A)的水性分散液和氟树脂(B)的水性分散液混合后进行沉析,接着回收沉析物,根据期望使其干燥,由此得到氟橡胶(A)和氟树脂(B)。

[0027] (A)氟橡胶

[0028] 氟橡胶(A)通常由非晶态聚合物制成,该非晶态聚合物具有键合在构成主链的碳原子上的氟原子且具有橡胶弹性。上述氟橡胶(A)可以包含1种聚合物,也可以包含2种以上的聚合物。

[0029] 氟橡胶(A)优选为选自由偏二氟乙烯(VdF)/六氟丙烯(HFP)共聚物、VdF/HFP/四氟乙烯(TFE)共聚物、TFE/丙烯共聚物、TFE/丙烯/VdF共聚物、乙烯/HFP共聚物、乙烯/HFP/VdF共聚物、乙烯/HFP/TFE共聚物、VdF/TFE/全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)共聚物、和VdF/三氟氯乙烯(CTFE)共聚物组成的组中的至少1种。其中,优选为含有包含VdF单元的共聚物的氟橡胶。

[0030] 对上述含有包含偏二氟乙烯(VdF)单元的共聚物的氟橡胶(下文中也称为“VdF系氟橡胶”)进行说明。VdF系氟橡胶是至少包含来自偏二氟乙烯的聚合单元的氟橡胶。

[0031] 作为包含VdF单元的共聚物,优选为包含VdF单元和来自含氟烯键式单体的共聚单元(其中不包括VdF单元。)的共聚物。包含VdF单元的共聚物还优选进一步包含来自能够与VdF和含氟烯键式单体共聚的单体单元的共聚单元。

[0032] 作为包含VdF单元的共聚物,优选包含30摩尔%~90摩尔%的VdF单元和70摩尔%~10摩尔%的来自含氟烯键式单体的共聚单元。更优选包含30摩尔%~85摩尔%的VdF单元和70摩尔%~15摩尔%的来自含氟烯键式单体的共聚单元,进一步优选包含30摩尔%~80摩尔%的VdF单元和70摩尔%~20摩尔%的来自含氟烯键式单体的共聚单元。相对于VdF单元与来自含氟烯键式单体的共聚单元的总量,来自能够与VdF和含氟烯键式单体共聚的单体单元的共聚单元优选为0摩尔%~10摩尔%。

[0033] 作为含氟烯键式单体,可以举出例如TFE、CTFE、三氟乙烯、HFP、三氟丙烯、四氟丙烯、五氟丙烯、三氟丁烯、四氟异丁烯、PAVE、氟乙烯、下述通式(1):

[0034] $CFX=CXOCF_2OR^1$ (1)

[0035] (式中,X相同或不同,表示H、F或 CF_3 , R^1 表示直链或带支链的、可以含有1~2个选自由H、Cl、Br和I组成的组中的至少1种原子的碳原子数为1~6的氟代烷基;或者可以含有1~2个选自由H、Cl、Br和I组成的组中的至少1种原子的碳原子数为5或6的环状氟代烷基。)表示的氟乙烯基醚等含氟单体。这些之中,优选为选自由式(1)表示的氟乙烯基醚、TFE、HFP和PAVE组成的组中的至少1种,更优选为选自由TFE、HFP和PAVE组成的组中的至少1种。

[0036] 作为上述PAVE,优选为通式(2):

[0037] $CF_2=CFO(CF_2CFY^1O)_p-(CF_2CF_2CF_2O)_q-R^f$ (2)

[0038] (式中, Y1表示F或CF₃, R_f表示碳原子数为1~5的全氟烷基。p表示0~5的整数, q表示0~5的整数。)

[0039] 作为上述PAVE, 更优选为全氟(甲基乙烯基醚)或全氟(丙基乙烯基醚), 进一步优选为全氟(甲基乙烯基醚)。它们可以各自单独使用或任意组合来使用。

[0040] 作为能够与VdF和含氟烯键式单体共聚的单体, 可以举出例如乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚等。

[0041] 作为这样的包含VdF单元的共聚物, 具体地说, 优选为VdF/HFP共聚物、VdF/HFP/TFE共聚物、VdF/CTFE共聚物、VdF/CTFE/TFE共聚物、VdF/PAVE共聚物、VdF/TFE/PAVE共聚物、VdF/HFP/PAVE共聚物、VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物等。这些共聚物可以单独使用, 也可以合用2种以上。在这些包含VdF单元的共聚物中, 从耐热性、非粘着性的方面出发, 特别优选为选自自由VdF/HFP共聚物和VdF/HFP/TFE共聚物组成的组中的至少1种共聚物。这些共聚物优选满足上述的VdF单元和来自含氟烯键式单体的共聚单元在包含VdF单元的共聚物中的比例。

[0042] 作为VdF/HFP共聚物, VdF/HFP以摩尔比计优选为45~85/55~15, 更优选为50~80/50~20, 进一步优选为60~80/40~20。

[0043] 作为VdF/HFP/TFE共聚物, 优选VdF/HFP/TFE以摩尔比计为40~80/10~35/10~35的共聚物。

[0044] 作为VdF/PAVE共聚物, 优选VdF/PAVE以摩尔比计为65~90/10~35的共聚物。

[0045] 作为VdF/TFE/PAVE共聚物, 优选VdF/TFE/PAVE以摩尔比计为40~80/3~40/15~35的共聚物。

[0046] 作为VdF/HFP/PAVE共聚物, 优选VdF/HFP/PAVE以摩尔比计为65~90/3~25/3~25的共聚物。

[0047] 作为VdF/HFP/TFE/PAVE共聚物, 优选VdF/HFP/TFE/PAVE以摩尔比计为40~90/0~25/0~40/3~35的共聚物, 更优选为40~80/3~25/3~40/3~25。

[0048] 上述氟橡胶(A)还优选包含下述共聚物, 该共聚物包含来自提供交联部位的单体的共聚单元。作为提供交联部位的单体, 可以举出例如日本特公平5-63482号公报、日本特开平7-316234号公报中所记载那样的全氟(6,6-二氢-6-碘-3-氧杂-1-己烯)或全氟(5-碘-3-氧杂-1-戊烯)等含碘单体; 日本特表平4-505341号公报中所记载的含溴单体; 日本特表平4-505345号公报、日本特表平5-500070号公报中所记载那样的含氰基单体、含羧基单体、含烷氧基羰基的单体等。

[0049] 氟橡胶(A)也优选为在主链末端具有碘原子或溴原子的氟橡胶。在主链末端具有碘原子或溴原子的氟橡胶可以通过在实质上无氧条件下、在水介质中在卤化物的存在下添加自由基引发剂进行单体的乳液聚合来制造。作为所使用的卤化物的代表例, 可以举出例如通式:

[0050] $R^2I_xBr_y$

[0051] (式中, x和y各自为0~2的整数, 且满足 $1 \leq x+y \leq 2$; R²是碳原子数为1~16的饱和或者不饱和的氟烃基、碳原子数为1~16的饱和或不饱和的氯氟烃基、或是碳原子数为1~3的烃基, 它们可以含有氧原子)表示的化合物。

[0052] 作为卤化物, 可以举出例如1,3-二碘全氟丙烷、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 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_2\text{Br}$ 、 CFC1Br_2 、 $\text{BrCF}_2\text{CFC1Br}$ 、 CFBrClCFC1Br 、 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{BrCF}_2\text{CFBrOCF}_3$ 、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、苯的二碘单溴取代体、以及苯的(2-碘乙基)取代体和苯的(2-溴乙基)取代体等,这些化合物可以单独使用,也可以相互组合来使用。

[0053] 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1,4-二碘全氟丁烷或二碘甲烷。

[0054] 对于氟橡胶(A),从加工性良好的方面出发,优选门尼粘度($\text{ML}_{1+10}(121^\circ\text{C})$)为5~140,更优选为10~120,进一步优选为20~100。

[0055] 作为上述氟橡胶(A)的交联体系,例如,优选为选自自由过氧化物交联体系和多元醇交联体系组成的组中的至少1种。

[0056] 从耐化学药品性的观点来看,优选过氧化物交联体系,从耐热性的观点来看,优选多元醇交联体系。上述交联性氟橡胶组合物可以包含在各自的交联体系中使用的交联剂。交联剂的混配量根据交联剂的种类等适宜选择即可,相对于氟橡胶(A)100质量份,优选为0.2质量份~5.0质量份,更优选为0.3质量份~3.0质量份。

[0057] 过氧化物交联可以通过使用能够进行过氧化物交联的氟橡胶和作为交联剂的有机过氧化物来进行。

[0058] 作为能够进行过氧化物交联的氟橡胶,没有特别限定,只要为具有能够进行过氧化物交联的部位的氟橡胶即可。作为上述能够进行过氧化物交联的部位,没有特别限定,可以举出例如碘原子、溴原子等。

[0059] 作为有机过氧化物,只要为在热或氧化还原体系的存在下能容易地产生过氧化自由基的有机过氧化物即可,可以举出例如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、叔丁基过氧化马来酸、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。

[0060] 相对于氟橡胶(A)100质量份,有机过氧化物的混配量优选为0.1质量份~15质量份,更优选为0.3质量份~5质量份。

[0061] 交联剂为有机过氧化物的情况下,上述交联性氟橡胶组合物优选包含交联助剂。作为交联助剂,可以举出例如三聚氰酸三烯丙酯、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、1,3,5-三丙烯酰基六氢-1,3,5-三嗪、偏苯三酸三烯丙酯、 $\text{N,N}'$ -间亚苯基双马来酰亚胺、二炔丙基对苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、四烯丙基对苯二甲酰胺、三烯丙基磷酸酯、双马来酰亚胺、氟化三烯丙基异氰脲酸酯(1,3,5-三(2,3,3-三氟-2-丙烯基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)、三(二烯丙基胺)-均三嗪、亚磷酸三烯丙酯、 N,N -二烯丙基丙烯酰胺、1,6-二乙基十二氟己烷、六烯丙基磷酰胺、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四烯丙基邻苯二甲酰胺、 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四烯丙基丙二酰胺、三乙基异氰脲酸酯、2,4,6-三乙基甲基三硅氧烷、三(5-降冰片烯-2-亚甲基)氰尿

酸酯、三烯丙基亚磷酸酯等。这些之中,从交联性、机械物性和密封性优异的方面出发,优选三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)。

[0062] 相对于氟橡胶(A)100质量份,交联助剂的混配量为0.01质量份~10质量份,优选为0.1质量份~5.0质量份。若交联助剂少于0.01质量份,则机械物性降低,密封性差,若超过10质量份,则耐热性差,并且氟橡胶成型品的耐久性也具有降低的倾向。

[0063] 多元醇交联可以通过使用能够进行多元醇交联的氟橡胶和作为交联剂的多羟基化合物来进行。

[0064] 作为上述能够进行多元醇交联的氟橡胶,没有特别限定,只要为具有能够进行多元醇交联的部位的氟橡胶即可。作为上述能够进行多元醇交联的部位,没有特别限定,可以举出例如具有偏二氟乙烯(VdF)单元的部位等。作为将上述交联部位导入的方法,可以举出在氟橡胶的聚合时将提供交联部位的单体共聚的方法等。

[0065] 作为多羟基化合物,从耐热性优异的方面出发,适宜使用多羟基芳香族化合物。

[0066] 作为上述多羟基芳香族化合物,没有特别限定,可以举出例如2,2-双(4-羟苯基)丙烷(下文中称为双酚A)、2,2-双(4-羟苯基)全氟丙烷(下文中称为双酚AF)、间苯二酚、1,3-二羟基苯、1,7-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,6-二羟基萘、4,4'-二羟基联苯、二苯乙烯-4,4'-二醇、2,6-二羟基蒽、对苯二酚、邻苯二酚、2,2-双(4-羟苯基)丁烷(下文中称为双酚B)、4,4-双(4-羟苯基)戊酸、2,2-双(4-羟苯基)四氟二氯丙烷、4,4'-二羟基二苯基砷、4,4'-二羟基二苯基甲酮、三(4-羟苯基)甲烷、3,3',5,5'-四氯双酚A、3,3',5,5'-四溴双酚A等。这些多羟基芳香族化合物可以为碱金属盐、碱土金属盐等,在使用酸将共聚物沉析的情况下,优选不使用上述金属盐。相对于氟橡胶(A)100质量份,多羟基芳香族化合物的混配量为0.1质量份~15质量份,优选为0.5质量份~5质量份。

[0067] 交联剂为多羟基化合物的情况下,上述交联性氟橡胶组合物优选包含交联促进剂。交联促进剂促进聚合物主链的脱氢氟酸反应中的分子内双键的生成以及多羟基化合物向所生成的双键的加成。

[0068] 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、铈化合物、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。

[0069] 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]-十一碳-7-烯氯化鎓、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯碘化鎓、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氢氧化鎓、8-甲基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯鎓甲基硫酸盐、8-乙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯溴化鎓、8-丙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯溴化鎓、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氯化鎓、8-十二烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氢氧化鎓、8-二十烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氯化鎓、8-二十四烷基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氯化鎓、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氯化鎓(下文中称为DBU-B)、8-苄基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氢氧化鎓、8-苄乙基-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氯化鎓、8-(3-苄基丙基)-1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一碳-7-烯氯化鎓等。这些之中,从交联性、机械物性和密封性的方面出发,优选DBU-B。

[0070] 另外,作为季磷盐没有特别限定,可以举出例如四丁基氯化磷、苄基三苄基氯化磷

(下文中称为BTPPC)、苜基三甲基氯化磷、苜基三丁基氯化磷、三丁基烯丙基氯化磷、三丁基-2-甲氧基丙基氯化磷、苜基苜基(二甲氨基)氯化磷等,这些之中,从交联性、机械物性和密封性的方面出发,优选苜基三苜基氯化磷(BTPPC)。

[0071] 另外,作为交联促进剂,还能够使用季铵盐或季磷盐与双酚AF的固溶体、日本特开平11-147891号公报中公开的无氯交联促进剂。

[0072] 相对于氟橡胶(A)100质量份,交联促进剂的混配量优选为0.01质量份~8质量份,更优选为0.02质量份~5质量份。若交联促进剂小于0.01质量份,则氟橡胶的交联不能充分进行,所得到的氟橡胶成型品的耐热性等有可能降低。若超过8质量份,则上述交联性氟橡胶组合物的成型加工性有可能降低,或者具有机械物性中的伸长率降低、密封性也降低的倾向。

[0073] (B)氟树脂

[0074] 氟树脂(B)是具有特定组成的包含四氟乙烯单元和六氟丙烯单元的共聚物。通过使用具有特定组成的氟树脂(B),能够提高由本发明的交联性氟橡胶组合物得到的成型品表面的低摩擦性,同时能够提高成型品的低压缩永久变形性。另外,还能够提高成型品表面的耐摩耗性、非粘着性。

[0075] 从与氟橡胶(A)的相容性优异的方面、氟橡胶成型品的耐热性优异的方面出发,也优选包含四氟乙烯单元和六氟丙烯单元的共聚物。另外,在使用本发明的氟橡胶成型品作为汽车领域等的燃料系统中使用的软管等时,从表现出优异的燃料阻隔性的方面出发也是优选的。

[0076] 氟树脂(B)为仅包含四氟乙烯(TFE)单元(a)和六氟丙烯(HFP)单元(b)的聚合物时,是TFE单元(a)/HFP单元(b)以摩尔比计为80.0~87.3/12.7~20.0的共聚物(B1)。若使用具有上述特定范围的组成的氟树脂(B),则所得到的氟橡胶成型品的压缩永久变形显著降低。

[0077] 从进一步减小压缩永久变形的观点、使机械物性优异的观点来看,氟树脂(B1)优选(a)/(b)以摩尔比计为82.0~87.0/13.0~18.0,更优选为83.0~86.5/13.5~17.0,进一步优选为83.0~86.0/14.0~17.0。若(a)/(b)过大,则所得到的氟橡胶成型品的压缩永久变形有可能不会充分变小。若(a)/(b)过小,则机械物性具有降低的倾向。

[0078] 氟树脂(B)为包含四氟乙烯单元(a)、六氟丙烯单元(b)以及基于能够与四氟乙烯和六氟丙烯共聚的单体的聚合单元(c)的共聚物时,氟树脂(B)是(a)/(b)以摩尔比计为80.0~90.0/10.0~20.0、(c)/{(a)+(b)}以摩尔比计为0.1~10.0/90.0~99.9的共聚物(B2)(需要说明的是,{(a)+(b)}是指四氟乙烯单元(a)与六氟丙烯单元(b)的合计。)。通过使(a)/(b)以摩尔比计为80.0~90.0/10.0~20.0、(c)/{(a)+(b)}以摩尔比计为0.1~10.0/90.0~99.9,压缩永久变形显著变小。

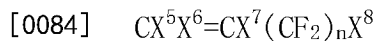
[0079] 从进一步减小压缩永久变形的观点、使机械物性优异的观点来看,氟树脂(B2)优选(a)/(b)以摩尔比计为82.0~88.0/12.0~18.0,更优选为84.0~88.0/12.0~16.0。若TFE单元(a)/HFP单元(b)过大,则所得到的氟橡胶成型品的压缩永久变形有可能不会充分变小。另外,熔点变得过高,成型性具有降低的倾向。若TFE单元(a)/HFP单元(b)过小,则机械物性具有降低的倾向。

[0080] 氟树脂(B2)优选(c)/{(a)+(b)}以摩尔比计为0.3~8.0/92.0~99.7。

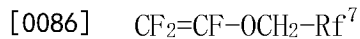
[0081] 作为能够与TFE和HFP共聚的单体,可以举出下述式:



[0083] (式中,Rf⁶表示碳原子数为1~5的全氟烷基。)表示的全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)、下述式:



[0085] (式中,X⁵、X⁶和X⁷相同或不同,表示氢原子或氟原子,X⁸表示氢原子、氟原子或氯原子,n表示2~10的整数。)表示的乙烯基单体和下述式:



[0087] (式中,Rf⁷表示碳原子数为1~5的全氟烷基。)表示的烷基全氟乙烯基醚衍生物等,其中优选为PAVE。

[0088] 作为上述PAVE,优选为选自由全氟(甲基乙烯基醚)(PMVE)、全氟(乙基乙烯基醚)(PEVE)、全氟(丙基乙烯基醚)(PPVE)以及全氟(丁基乙烯基醚)组成的组中的至少一种,其中更优选为选自由PMVE、PEVE和PPVE组成的组中的至少一种。

[0089] 作为上述烷基全氟乙烯基醚衍生物,优选是Rf⁷为碳原子数1~3的全氟烷基的烷基全氟乙烯基醚衍生物,更优选为CF₂=CF-OCH₂-CF₂CF₃。

[0090] 氟树脂(B2)中,基于能够与四氟乙烯和六氟丙烯共聚的单体的聚合单元(c)优选为全氟(烷基乙烯基醚)单元。并且,氟树脂(B2)更优选为仅包含四氟乙烯单元、六氟丙烯单元和全氟(烷基乙烯基醚)单元的共聚物。

[0091] 氟树脂(B)优选熔点为210℃以下。氟树脂(B)的熔点优选为氟橡胶(A)的交联温度以上,更优选为130℃~210℃,进一步优选为150℃~200℃,特别优选为160℃~190℃。若氟树脂(B)的熔点小于130℃,则在交联成型时氟树脂(B)会渗出到表面,有可能无法得到具有充分数量的凸部的氟橡胶成型品,其结果,有可能无法得到充分的低摩擦性、耐摩擦性、非粘着性。若超过210℃,氟树脂的储能模量升高,有可能损害氟橡胶成型品的低压缩永久变形性。

[0092] 氟树脂(B)优选熔体流动速率(MFR)为0.1g/10分钟以上。若MFR小于0.1g/10分钟,则有可能难以使氟树脂(B)析出到氟橡胶成型品的表面。

[0093] 从减小氟橡胶成型品的压缩永久变形的观点来看,氟树脂(B)的利用动态粘弹性测定的70℃的储能模量(E')优选为10MPa~160MPa。

[0094] 上述储能模量是利用动态粘弹性测定在70℃所测定的值。更具体地说,是利用IT Keisoku Seigyo Co.,Ltd.制造的动态粘弹性装置DVA220,对长30mm、宽5mm、厚0.5mm的样品以拉伸模式、夹持宽度20mm、测定温度25℃至200℃、升温速度2℃/min、频率1Hz的条件所测定的值。70℃的优选的储能模量(E')为10MPa~160MPa,更优选的储能模量(E')为20MPa~140MPa,进一步优选的储能模量(E')为30MPa~100MPa。

[0095] 为了提高氟树脂(B)和氟橡胶(A)的相容性,本发明的交联性氟橡胶组合物可以添加至少1种多官能化合物。多官能化合物是指在1个分子中具有相同或不同结构的2个以上官能团的化合物。

[0096] 作为多官能化合物所具有的官能团,只要为羰基、羧基、酰卤基、酰胺基、烯烃基、氨基、异氰酸酯基、羟基、环氧基等已知通常具有反应性的官能团就可以任意使用。具有这些官能团的化合物不仅与氟橡胶(A)具有高亲和性,而且还会与氟树脂(B)所具有的已知具

有反应性的官能团进行反应,期待进一步提高相容性。

[0097] 氟橡胶(A)优选为交联性氟橡胶组合物的60质量%~97质量%。若氟橡胶过少,则有可能无法得到具有橡胶特性的氟橡胶成型品,若氟橡胶(A)过多,则有可能无法得到低摩擦性的氟橡胶成型品。

[0098] 本发明的交联性氟橡胶组合物优选氟橡胶(A)与氟树脂(B)的体积比(氟橡胶(A)/氟树脂(B))为97/3~60/40。若氟树脂(B)过少,则有可能无法充分得到成型品表面的低摩擦性、耐摩耗性和非粘着性,另一方面,若氟树脂(B)过多,则压缩永久变形有可能无法充分降低。从低压缩永久变形性方面以及表面的低摩擦性、耐摩耗性和非粘着性方面都良好的角度出发,体积比(A)/(B)更优选为95/5~65/35,进一步优选为90/10~70/30。

[0099] 本发明的交联性氟橡胶组合物可以根据需要混配通常在氟橡胶中所混配的混配剂,例如可以混配填充剂、加工助剂、增塑剂、着色剂、稳定剂、粘接助剂、脱模剂、导电性赋予剂、热传导性赋予剂、表面非粘着剂、柔软性赋予剂、耐热性改善剂、阻燃剂等各种添加剂,这些添加剂、混配剂在不损害本发明效果的范围内使用即可。

[0100] 需要说明的是,本发明的交联性氟橡胶组合物不含有含氟热塑性弹性体。

[0101] 本发明的氟橡胶成型品是通过将包含氟橡胶(A)和氟树脂(B)的上述交联性氟橡胶组合物交联而得到的。

[0102] 由于本发明的氟橡胶成型品是由上述交联性氟橡胶组合物得到的,因此压缩永久变形小,进而具有优异的低摩擦性。另外,耐摩耗性和非粘着性也优异。

[0103] 此外,由于不存在氟树脂与氟橡胶的明确的界面状态,因而在表面的富含氟树脂的区域也不会脱落、剥离,耐久性也优异。

[0104] 本发明的氟橡胶成型品只要是将包含氟橡胶(A)和氟树脂(B)的上述交联性氟橡胶组合物交联而得到的则没有限定,但优选利用后述的形成方法得到。

[0105] 例如,将氟橡胶(A)和具有特定组成的氟树脂(B)共沉析而得到共沉析粉末,使包含该共沉析粉末的交联性氟橡胶组合物交联而得到交联物,进而在特定的条件下对该交联物进行热处理,则所得到的氟橡胶成型品表面的低摩擦性、非粘着性和防水防油性优异,并且可以得到压缩永久变形也小的氟橡胶成型品。

[0106] 本发明的氟橡胶成型品优选在表面具有凸部。通过在氟橡胶成型品的表面存在凸部,显示出优异的低摩擦性、耐摩耗性和非粘着性。

[0107] 凸部优选实质上由交联性氟橡胶组合物中含有的氟树脂(B)形成。利用例如后述的方法使上述交联性氟橡胶组合物中含有的氟树脂(B)析出到表面,由此能够形成凸部。

[0108] 在凸部与氟橡胶成型品主体之间不存在明确的界面等,上述凸部与氟橡胶成型品以整体的方式构成,从而能够更确实地享受上述凸部难以脱落、缺损的效果。

[0109] 关于凸部实质上由上述交联性氟橡胶组合物中含有的氟树脂(B)形成这一点,能够通过利用IR分析、ESCA分析求来自氟橡胶(A)的峰与来自氟树脂(B)的峰的峰比来显示出。例如,在具有凸部的区域,利用IR分析在凸部和凸部外的各部分测定来自氟橡胶(A)的特性吸收的峰与来自氟树脂(B)的特性吸收的峰之比(来自成分的峰比),只要(凸部峰/凸部外峰=峰比)为1.2以上,优选为1.5以上即可。

[0110] 关于凸部的形状,参照附图稍作详细说明。

[0111] 图1的(a)是示意性地示出氟橡胶成型品所具有的凸部的形状的透视图,(b)是用

包含与(a)的表面垂直的直线B₁和直线B₂的平面将凸部31切断而成的截面图,(c)是用包含与(a)的表面平行的直线C₁和直线C₂的平面进行切断而成的截面图。并且,图1的(a)~(c)示意性地描绘出氟橡胶成型品的表面的微小区域。如图1的(a)~(c)所示,在氟橡胶成型品的表面形成了例如近圆锥形状(锥体形状)的凸部31。

[0112] 此处,凸部31的高度是指从氟橡胶成型品的表面突出的部分的高度(参照图1的(b)中的H)。另外,凸部31的底部截面积是指在将凸部31用与氟橡胶成型品表面平行的平面(包含直线C₁和直线C₂的平面)切断而成的面中所观察到的凸部31(参照图1的(c))的截面的面积的值。

[0113] 相对于氟橡胶成型品的表面积,氟橡胶成型品的具有凸部的区域的面积比优选为0.03(3%)以上。更优选的面积比为0.15(15%)以上,进一步优选为0.30(30%)以上。上述氟橡胶成型品的表面中的具有凸部的区域的面积比是指,在评价上述凸部的底部截面积的切断面中,凸部所占的面积的比例。

[0114] 本发明的氟橡胶成型品中,氟树脂(B)的体积比相对于上述氟橡胶成型品优选为0.03~0.40(3体积%~40体积%)。体积比的下限更优选为0.05(5体积%),进一步优选为0.10(10体积%)。体积比的上限更优选为0.35(35体积%),进一步优选为0.30(30体积%)。上述氟树脂(B)是包含基于四氟乙烯的聚合单元和基于六氟丙烯的聚合单元的共聚物,具有优异的耐热性。因此,不会因成型交联工序、热处理工序而分解,所以可以推测上述体积比与交联性氟橡胶组合物中的氟树脂的体积比例相同。

[0115] 具有凸部的区域的面积比优选为氟树脂(B)的体积比的1.2倍以上,更优选为1.3倍以上。对本发明的氟橡胶成型品而言,氟橡胶成型品的表面中的具有凸部的区域的比例高于氟橡胶成型品的氟树脂(B)的体积比,也高于交联性氟橡胶组合物中的氟树脂(B)的体积比。

[0116] 通过该特征,本发明的氟橡胶成型品即便氟树脂的混合比例小,也可以改善作为氟橡胶的缺点的耐摩耗性、低摩擦性和非粘着性,另外也不损害氟橡胶的优点,压缩永久变形小。需要说明的是,根据所使用的用途,只要在氟橡胶成型品需要具有低摩擦性、耐摩耗性或非粘着性的部分达到上述具有凸部的区域的面积比,就可以充分地发挥本发明的效果。

[0117] 上述凸部优选高度为0.1 μ m~30.0 μ m。若凸部的高度在该范围,则低摩擦性、耐摩耗性和非粘着性优异。更优选的高度为0.3 μ m~20.0 μ m,进一步优选为0.5 μ m~10.0 μ m。

[0118] 上述凸部优选底部截面积为0.1 μ m²~2000 μ m²。若凸部的底部截面积在该范围,则耐摩耗性、低摩擦性和非粘着性优异。更优选的底部截面积为0.3 μ m²~1500 μ m²,进一步优选的底部截面积为0.5 μ m²~1000 μ m²。

[0119] 本发明的氟橡胶成型品优选上述凸部的高度的标准偏差为0.300以下。若为该范围,则耐摩耗性、低摩擦性和非粘着性更优异。

[0120] 氟橡胶成型品优选凸部的个数为500个/mm²~60000个/mm²。若为该范围,则耐摩耗性、低摩擦性和非粘着性更优异。

[0121] 关于具有凸部的区域的面积比、凸部的高度、凸部的底部截面积、凸部的个数等,例如能够使用KEYENCE CORPORATION制造的彩色3D激光显微镜(VK-9700),利用三谷商事株式会社制造的WinRoof Ver.6.4.0作为分析软件而算出。关于具有凸部的区域的面积比,求

出凸部的底部截面积,以截面积合计的值在测定全部区域面积中所占的比例的形式求出该面积比。凸部的个数是将测定区域中的凸部的个数换算成每 1mm^2 的个数所得到的值。

[0122] 本发明的氟橡胶成型品中,上述凸部形成于氟橡胶成型品的表面的一部分即可,在氟橡胶成型品的表面也可以具有未形成该凸部的区域。例如,在不要求耐摩耗性、低摩擦性、非粘着性等的部分不需要形成有上述凸部。

[0123] 本发明的氟橡胶成型品利用其低压缩永久变形性和表面的低摩擦性、非粘着性、防水防油性(高接触角),作为密封材料、滑动部件、非粘着性部件等有用。

[0124] 具体地说,可以例示下述成型品,但不限于于这些。

[0125] 密封材料:

[0126] 在半导体制造装置、液晶面板制造装置、等离子体面板制造装置、等离子体寻址液晶面板、场发射显示器面板、太阳能电池基板等半导体相关领域中,可以举出O(方)形环、密封垫、垫圈、隔膜、其它各种密封材料等,这些材料可以用于CVD装置、干蚀刻装置、湿蚀刻装置、氧化扩散装置、溅射装置、灰化装置、清洗装置、离子注入装置、排气装置中。具体地说,可以作为闸阀的O形环、石英窗的O形环、腔室的O形环、栅极的O形环、钟形罩的O形环、连接器的O形环、泵的O形环、隔膜、半导体用气体控制装置的O形环、抗蚀剂显影液、剥离液用的O形环、其它各种密封材料来使用。

[0127] 在汽车领域中,可以用于发动机以及周边装置中所用的垫圈、轴封装置、阀杆密封件、各种密封材料;AT装置的各种密封材料。作为在燃料系统以及周边装置中所用的密封材料,可以举出O(方)形环、密封垫、隔膜等。具体地说,可以作为机座垫圈、金属垫圈、油盘垫圈、曲轴密封件、凸轮轴油封、阀杆密封件、歧管密封垫、氧传感器用密封件、喷射器O形环、喷射器密封垫、燃料泵O形环、隔膜、曲轴密封件、齿轮箱密封件、动力活塞密封垫、气缸衬层的密封件、阀杆的密封件、自动变速机的前泵密封件、后轴小齿轮密封件、万向接头的垫圈、变速器的小齿轮密封件、脚踏制动器的活塞皮碗、扭矩传递的O形环、油封装置、尾气再燃烧装置的密封件、轴承密封件、汽化器的传感器用隔膜等来使用。

[0128] 在航空器领域、火箭领域和船舶领域中,可以举出隔膜、O(方)形环、阀、密封垫、各种密封材料等,它们可以在燃料系统中使用。具体地说,在航空器领域中,可以用于喷气发动机阀杆密封件、垫圈和O形环、旋转轴密封件、油压机器的垫圈、防火墙密封件等;在船舶领域中,可以用于螺旋桨的推进轴船尾密封件、柴油发动机的吸排气用阀杆密封件、蝶形阀的阀封、蝶形阀的轴封等。

[0129] 在化学设备领域中,可以举出阀、密封垫、隔膜、O(方)形环、各种密封材料等,它们可以用于医药、农药、涂料、树脂等化学品制造工序中。具体地说,可以作为化学药品用泵、流动计、配管的密封件、热交换器的密封件、硫酸制造装置的玻璃冷却器密封垫、农药喷洒机、农药输送泵的密封件、气体配管的密封件、电镀液用密封件、高温真空干燥机的密封垫、造纸用皮带轮的密封件、燃料电池的密封件、风洞的接合密封件、气相色谱、pH计的管结合部的密封垫、分析仪器、理化仪器的密封件、隔膜、阀部件等来使用。

[0130] 在显影机等照相领域、印刷机械等印刷领域和涂装设备等涂装领域中,可以作为干式复印机的密封件、阀部件等来使用。

[0131] 另外,可以用于上述领域的各种辊。

[0132] 在食品工厂机器领域中,可以举出阀、密封垫、隔膜、O(方)形环、各种密封材料等,

可以用于食品制造工序中。具体地说,可以作为板式热交换器的密封件、自动售货机的电磁阀密封件等来使用。

[0133] 在原子能发电站机器领域中,可以举出密封垫、O形环、隔膜、阀、各种密封材料等。

[0134] 在一般工业领域中,可以举出密封垫、O形环、隔膜、阀、各种密封材料等。具体地说,可以用于油压、润滑机械的密封件、轴承密封件、干洗机器的窗、其它密封件、六氟化铀浓缩装置的密封件、回旋加速器的密封(真空)阀、自动包装机的密封件、空气中的二氧化硫、氯气分析用泵的隔膜(公害测定器)等。

[0135] 在电气领域中,具体地说,可以作为新干线的绝缘油盖、液封型变压器的通风密封件等来使用。

[0136] 在燃料电池领域中,具体地说,可以作为电极、隔板间的密封材料或氢·氧·生成水配管的密封件等来使用。

[0137] 在电子部件领域中,具体地说,可以用于散热材料原料、电磁波屏蔽材料原料、计算机的硬盘驱动器的垫圈等。

[0138] 作为能够用于现场施工型的成型中的成型品,没有特别限定,可以举出例如发动机油盘的垫圈、磁记录装置用的垫圈、洁净室用过滤器单元的密封剂等。

[0139] 此外,特别适合用于磁记录装置(硬盘驱动器)用的垫圈、半导体制造装置或晶片等的器件保存库等的密封圈材等洁净设备用密封材料。

[0140] 进一步地,还特别适用于在燃料电池的电池单元电极间或其周边配管等中所用的密封垫等的燃料电池用密封材料等。

[0141] 滑动部件:

[0142] 在汽车相关领域中,可以举出活塞环、轴封装置、阀杆密封件、曲轴密封件、凸轮轴油封、油封装置等。

[0143] 通常可以举出在与其它材料接触而进行滑动的部位中所应用的氟橡胶制品。

[0144] 非粘着性部件:

[0145] 可以举出计算机领域中的硬盘撞击挡块(hard disk crash stopper)等。

[0146] 利用防水防油性的领域:

[0147] 可以举出汽车的刮水片、室外帐篷的胶布等。

[0148] 接下来,对本发明的氟橡胶成型品的制造方法进行说明。

[0149] 本发明的氟橡胶成型品的制造方法包括:

[0150] (I)将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析而得到共沉析粉末后,得到上述交联性氟橡胶组合物的工序;(II)将交联性氟橡胶组合物成型、交联,得到交联成型品的成型交联工序;和(III)将交联成型品加热至氟树脂(B)的熔点以上的温度,得到氟橡胶成型品的热处理工序。

[0151] 下面,对各工序进行说明。

[0152] (I)工序

[0153] 该工序是将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析而得到共沉析粉末后,得到上述交联性氟橡胶组合物的工序。

[0154] 作为上述共沉析的方法,例如可以举出以下方法:(i)将氟橡胶(A)的水性分散液和氟树脂(B)的水性分散液混合后进行沉析的方法;(ii)将氟橡胶(A)的粉末添加到氟树脂

(B)中后进行沉析的方法;(iii)将氟树脂(B)的粉末添加到氟橡胶(A)的水性分散液中后进行沉析的方法。

[0155] 作为上述共沉析的方法,特别是从各树脂容易均匀分散的方面出发,优选上述(i)的方法。

[0156] 上述(i)~(iii)的沉析方法中的沉析例如能够使用凝聚剂来进行。作为这样的凝聚剂,没有特别限定,可以举出例如硫酸铝、明矾等铝盐;硫酸钙等钙盐;硫酸镁等镁盐;氯化钠、氯化钾等一价阳离子盐等公知的凝聚剂。利用凝聚剂进行沉析时,为了促进凝聚,可以添加酸或碱来调节pH。

[0157] 根据氟橡胶的交联体系,交联剂是必需的,因而工序(I)也优选为以下工序:将氟橡胶(A)和氟树脂(B)共沉析而得到共沉析粉末后,通过将共沉析粉末与交联剂混合,得到交联性氟橡胶组合物。

[0158] 共沉析粉末与交联剂的混合能够利用现有公知的方法来进行。例如,使用开放式辊,以共沉析粉末与交联剂被充分混合的程度的时间和温度进行混合即可。

[0159] (II)成型交联工序

[0160] 该工序是将混合工序(I)中得到的交联性氟橡胶组合物成型、交联而制造交联成型品的工序。成型和交联的顺序并无限制,可以在成型后进行交联,可以在交联后进行成型,也可以同时进行成型和交联。

[0161] 例如在软管、长板等情况下,挤出成型后进行交联的方法是适当的;在异形成型品的情况下,也采用在得到块状交联物后实施切削等成型处理的方法。另外,在活塞环或油封装置等比较简单的成型品的情况下,在模具等中同时进行成型和交联也是通常应用的方法。

[0162] 作为成型方法,可以例示例如挤出成型法、基于模具等的加压成型法、注射成型法等,但并不限于这些。

[0163] 交联方法也能够采用蒸汽交联法、加压成型法、放射线交联法、通过加热来引发交联反应的常规方法。在本发明中,从氟树脂向交联性氟橡胶组合物的表面层顺利进行转移的方面出发,利用加热的交联反应是合适的。

[0164] 交联性氟橡胶组合物的成型和交联的方法及条件可以为所采用的成型和交联中公知的方法和条件的范围内。

[0165] 进行交联的温度优选为氟橡胶(A)的交联温度以上且小于氟树脂(B)的熔点。若在氟树脂(B)的熔点以上进行交联,则在交联成型时氟树脂(B)会渗出到表面,有可能无法得到具有大量凸部的成型品。进行交联的温度更优选小于比氟树脂(B)的熔点低5℃的温度且为氟橡胶(A)的交联温度以上。作为交联时间,例如为1分钟~24小时,根据所使用的交联剂等的种类适宜决定即可。

[0166] 此外,在橡胶的交联中,有时在实施最初的交联处理(称为1次交联)后实施被称为2次交联的后处理工序,但如接下来的热处理工序(III)中所说明的那样,现有的2次交联工序与本发明中的成型交联工序(II)和热处理工序(III)为不同的处理工序。

[0167] (III)热处理工序

[0168] 该工序中,将成型交联工序(II)中得到的交联成型品加热至氟树脂(B)的熔点以上的温度而得到氟橡胶成型品。

[0169] 本发明中的热处理工序(III)是为了提高交联成型品表面的氟树脂比例而进行的处理工序,根据该目的,采用氟树脂(B)的熔点以上且小于氟橡胶(A)和氟树脂(B)的热分解温度的温度作为加热温度。

[0170] 加热温度低于熔点的情况下,交联成型品表面的氟树脂比例不能充分地提高。为了避免氟橡胶和氟树脂的热分解,加热温度必须小于氟橡胶(A)或氟树脂(B)中任意较低一方的热分解温度。从易于在短时间内进行低摩擦化的方面出发,优选的加热温度为比氟树脂的熔点高5℃以上的温度。

[0171] 上述的上限温度为通常的氟橡胶的情况下的上限温度,在具有超耐热性的氟橡胶的情况下,由于上限温度为具有超耐热性的氟橡胶的分解温度,因而上述上限温度并不限于此。

[0172] 在热处理工序(III)中,加热温度与加热时间有密接关系,优选采用如下加热时间:在加热温度比较接近于下限的温度下进行较长时间的加热、在比较接近于上限的加热温度下进行较短时间的加热。如此地根据与加热温度的关系来适当设定加热时间即可,如果加热处理进行的时间太长,则氟橡胶会热劣化,因而除了使用耐热性优异的氟橡胶的情况以外,加热处理时间在实用上至96小时为止。通常加热处理时间优选为1分钟~72小时,更优选为1分钟~48小时,从生产率良好的方面出发,更优选为1分钟~24小时,在希望充分降低摩擦系数的情况下优选为12小时以上。

[0173] 另外,以往进行的2次交联是为了如下目的而进行的处理:将1次交联终止时所残存的交联剂完全分解来完成氟橡胶的交联,从而提高交联成型品的机械特性或压缩永久变形特性。

[0174] 因而,现有的2次交联条件并未设想有氟树脂(B)的共存。在现有的2次交联条件中,即使其交联条件偶然与本发明中热处理工序的加热条件重叠,在2次交联中也并未考虑将氟树脂的存在作为交联条件设定的主要因素,而所采用的只不过是完成氟橡胶的交联(交联剂的完全分解)这一目的的范围内的加热条件,而不会推导出在混配有氟树脂(B)的情况下在橡胶交联物(而不是橡胶未交联物)中将氟树脂(B)加热软化或熔融的条件。

[0175] 需要说明的是,在本发明中的成型交联工序(II)中,也可以进行用于完成氟橡胶(A)的交联(为了使交联剂完全分解)的2次交联。

[0176] 此外,在热处理工序(III)中,也有时残存的交联剂发生分解而完成氟橡胶(A)的交联,但热处理工序(III)中该氟橡胶(A)的交联到底只不过是次要效果。

[0177] 利用本发明的制造方法,能够得到一种氟橡胶成型品,该氟橡胶成型品的氟树脂的特性(例如低摩擦性和非粘着性、防水防油性)相比于不进行热处理得以特别提高。而且可以得到一种氟橡胶成型品,该氟橡胶成型品在表面区域以外反而能发挥出氟橡胶的特性,氟橡胶成型品整体上良好地兼顾低压缩永久变形性、低摩擦性、非粘着性、防水防油性中的任一方面特性。进一步地,在所得到的氟橡胶成型品中,由于并不存在氟树脂与氟橡胶的明确的界面状态,因而表面的富含氟树脂的区域也不会脱落、剥离,与现有的通过氟树脂的涂布或粘接对氟橡胶的表面进行改性的氟橡胶成型品相比,耐久性优异。

[0178] 实施例

[0179] 下面举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不限定于实施例。

[0180] 本说明书中的各种特性按下述方法进行测定。

- [0181] (1)氟树脂的单体组成
- [0182] 使用核磁共振装置AC300(Bruker-Biospin社制造),将测定温度设为(聚合物的熔点+50)°C进行¹⁹F-NMR测定而求出。
- [0183] (2)氟树脂的熔点
- [0184] 使用差示扫描量热计RDC220(Seiko Instruments社制造),根据ASTM D-4591以10°C/分钟的升温速度进行热测定,当一度达到熔点峰的吸热终止温度+30°C后,以-10°C/分钟的降温速度降温至50°C,再次以10°C/分钟的升温速度升温至吸热终止温度+30°C,由所得到的吸热曲线的峰求出熔点。
- [0185] (3)氟树脂的熔体流动速率(MFR)
- [0186] 关于MFR,根据ASTM D3307-01,使用熔融指数仪(东洋精机社制造),将在280°C、5kg负荷下从内径为2mm、长度为8mm的喷嘴每10分钟流出的聚合物的质量(g/10分钟)作为MFR。
- [0187] (4)氟树脂的储能模量(E')
- [0188] 储能模量是利用动态粘弹性测定在70°C测定的值,利用IT Keisoku Seigyō Co., Ltd.制造的动态粘弹性装置DVA220,对长30mm、宽5mm、厚0.25mm的样品以拉伸模式、夹持宽度20mm、测定温度25°C至200°C、升温速度2°C/min、频率1Hz的条件进行测定。
- [0189] (5)氟树脂的热分解起始温度(减少1%质量时的温度)
- [0190] 关于热分解起始温度,使用差热·热重测定装置(TG-DTA),将供加热试验的氟树脂的质量减少1%时的温度作为热分解起始温度。
- [0191] (6)交联(硫化)特性
- [0192] 使用硫化试验机(Curelaster)II型(JSR株式会社制造)测定最低扭矩(ML)、最高扭矩(MH)、诱导时间(T10)和正硫化时间(T90)。
- [0193] (7)100%模量(M100)
- [0194] 根据JIS K6251进行测定。
- [0195] (8)拉伸断裂强度(Tb)
- [0196] 根据JIS K6251进行测定。
- [0197] (9)拉伸断裂伸长率(Eb)
- [0198] 根据JIS K6251进行测定。
- [0199] (10)硬度(邵氏硬度A)
- [0200] 根据JIS K6253,利用A型硬度计进行测定(峰值)。
- [0201] (11)动摩擦系数
- [0202] 利用Rhesca社制造的摩擦磨耗试验机(Friction Player)FPR2000,在负荷20g(栓(Pin)为φ5mm材质SUJ2)、旋转模式、转速120rpm、旋转半径10mm的条件下进行测定,在旋转后经过5分钟以上后,读取稳定时的摩擦系数,将该数值作为动摩擦系数。
- [0203] (12)压缩永久变形
- [0204] 根据JIS K6262,测定200°C×70小时后的压缩永久变形。
- [0205] (13)具有凸部的区域的面积比、凸部的高度、凸部的底部截面积、凸部的个数
- [0206] 关于具有凸部的区域的面积比、凸部的高度、凸部的底部截面积、凸部的个数等,例如能够使用KEYENCE CORPORATION制造的彩色3D激光显微镜(VK-9700),利用三谷商事株

式会社制造的WinRoof Ver.6.4.0作为分析软件而算出。关于具有凸部的区域的面积比,求出凸部的底部截面积,以截面积合计的值在测定全部区域面积中所占的比例的形式求出该面积比。凸部的个数是将测定区域中的凸部的个数换算成每 1mm^2 的个数所得到的值。

[0207] 另外,表和说明书中的使用材料分别如下所示。

[0208] 氟橡胶(A)

[0209] 能够进行多元醇交联的2元氟橡胶(大金工业株式会社制造的G7400BP)

[0210] (填充剂)

[0211] 炭黑(Cancar社制造的MT碳:N990)

[0212] (交联剂)

[0213] 双酚AF 特级试剂和光纯药工业株式会社制造

[0214] BTPPC 特级试剂和光纯药工业株式会社制造

[0215] (交联助剂)

[0216] 氧化镁 协和化学工业株式会社制造MA150

[0217] 氢氧化钙 近江化学工业株式会社制造CALDIC2000

[0218] 合成例1氟树脂(B1)

[0219] 向具备搅拌机的内容积为3L的不锈钢制高压釜中投入去离子水1767g、作为含氟烯丙基醚化合物的 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COONH}_4$ 的50%水溶液0.283g(相当于去离子水量的80ppm的量)、作为含氟阴离子型表面活性剂的 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$ 的50%水溶液3.53g(相当于去离子水量的1000ppm的量)。对高压釜内进行抽真空、氮气置换后,以达到3.5MPa的方式导入六氟丙烯(HFP),升温至 95°C 。接着,导入HFP、TFE至压力为4.0MPa为止。接着,压入作为聚合引发剂的3.0质量%的过硫酸铵水溶液16g,引发聚合。压入聚合引发剂后,在经过5分钟的时刻压力开始降低,因而供给TFE/HFP=91/9(摩尔比)的混合气体以使聚合槽压力保持为4.0MPa,继续聚合。另外,为了维持聚合速度,从聚合开始时恒定地压入3.0质量%的过硫酸铵水溶液,至聚合终止时为止共追加了35g。聚合引发5小时后,停止搅拌并放出单体气体,使反应停止。之后,冷却至室温而得到白色的TFE/HFP共聚物(FEP)分散体(乳液)2200g。对所得到的乳液的一部分进行干燥并测定固体成分浓度,结果为20.1%。

[0220] 将所得到的分散体300g稀释2倍,加入硫酸铝进行沉析,滤除浆料。在所回收的浆料中加入1L的离子交换水而使其再分散后,再次滤除、清洗。再重复3次该清洗工序。接着在 110°C 干燥,得到58g的聚合物。

[0221] 所得到的聚合物具有以下的组成和物性。

[0222] TFE/HFP=84.7/15.3(摩尔比)

[0223] 熔点: 186°C

[0224] MFR:7.5g/10min(280°C 、5kg)

[0225] 70°C 的储能模量(E'):59MPa

[0226] 热分解起始温度(减少1%质量时的温度): 371°C

[0227] 合成例2氟树脂(B2)

[0228] 向具备搅拌机的内容积为3L的不锈钢制高压釜中投入去离子水1767g、作为含氟烯丙基醚化合物的 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COONH}_4$ 的50%水溶液0.283g(相当于去离子水量的80ppm的量)、作为含氟阴离子型表面活性剂的 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$ 的50%水溶液

3.53g(相当于去离子水量的1000ppm的量)。对高压釜内进行抽真空、氮气置换后,以达到3.5MPa的方式导入六氟丙烯(HFP),压入全氟(丙基)乙烯基醚(PPVE)17g,升温至95℃。接着,导入HFP、TFE至压力为4.0MPa为止。接着,压入作为聚合引发剂的3.0质量%的过硫酸铵水溶液16g,引发聚合。压入聚合引发剂后,在经过5分钟的时刻压力开始降低,因而供给TFE/HFP=91/9(摩尔比)的混合气体以使聚合槽压力保持为4.0MPa,继续聚合。另外,为了维持聚合速度,从聚合开始时恒定地压入3.0质量%的过硫酸铵水溶液,至聚合终止时为止共追加了35g。聚合引发5小时后,停止搅拌并放出单体气体,使反应停止。之后,冷却至室温而得到白色的TFE/HFP/PPVE共聚物(FEP)分散体(乳液)2210g。

[0229] 对所得到的乳液的一部分进行干燥并测定固体成分浓度,结果为20.3%。

[0230] 将所得到的分散体300g稀释2倍,加入硫酸铝进行沉析,滤除浆料。在所回收的浆料中加入1L的离子交换水而使其再分散后,再次滤除、清洗。再重复3次该清洗工序。

[0231] 接着在110℃干燥,得到55g的聚合物。

[0232] 所得到的聚合物具有以下的组成和物性。

[0233] TFE/HFP/PPVE=85.5/13.5/1.0(摩尔比)

[0234] 熔点:188℃

[0235] MFR:8.1g/10min(280℃、5kg)

[0236] 70℃的储能模量(E'):68MPa

[0237] 热分解起始温度(减少1%质量时的温度):369℃

[0238] 参考合成例1

[0239] 向具备搅拌机的内容积为3L的不锈钢制高压釜中投入去离子水1767g、作为含氟烯丙基醚化合物的 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{COONH}_4$ 的50%水溶液0.283g(相当于去离子水量的80ppm的量)、作为含氟阴离子型表面活性剂的 $\text{F}(\text{CF}_2)_5\text{COONH}_4$ 的50%水溶液3.53g(相当于去离子水量的1000ppm的量)。对高压釜内进行抽真空、氮气置换后,以达到3.4MPa的方式导入六氟丙烯(HFP),升温至95℃。接着,导入HFP、TFE至压力为4.2MPa为止。接着,压入作为聚合引发剂的3.0质量%的过硫酸铵水溶液16g,引发聚合。压入聚合引发剂后,在经过5分钟的时刻压力开始降低,因而供给TFE/HFP=91/9(摩尔比)的混合气体以使聚合槽压力保持为4.2MPa,继续聚合。另外,为了维持聚合速度,从聚合开始时恒定地压入3.0质量%的过硫酸铵水溶液,至聚合终止时为止共追加了35g。聚合引发2小时后,停止搅拌并放出单体气体,使反应停止。之后,冷却至室温而得到白色的TFE/HFP共聚物(FEP)分散体(乳液)2192g。对所得到的乳液的一部分进行干燥并测定固体成分浓度,结果为20.1%。

[0240] 将所得到的分散体300g稀释2倍,加入硫酸铝进行沉析,滤除浆料。在所回收的浆料中加入1L的离子交换水而使其再分散后,再次滤除、清洗。再重复3次该清洗工序。接着在110℃干燥,得到58g的聚合物。

[0241] 所得到的聚合物具有以下的组成和物性。

[0242] TFE/HFP=87.9/12.1(摩尔比)

[0243] 熔点:215℃

[0244] MFR:6.8g/10min(280℃、5kg)

[0245] 70℃的储能模量(E'):167MPa

[0246] 热分解起始温度(减少1%质量时的温度):398℃

[0247] 实施例1

[0248] 在容量为1L的混合器内,向预先混合水500cc和氯化镁4g而成的溶液中投入下述溶液400cc,该溶液是固体成分以体积比计为75/25(氟橡胶/FEP)的方式预先混合合成例1的FEP水性分散体(B1)和氟橡胶分散体(A1)而成的,在混合器中混合5分钟,进行共沉析。

[0249] 共沉析后,取出固体成分,以120℃×24小时的条件在干燥炉中干燥,之后用开放式辊混合表1所示的规定的混配物,制成交联性氟橡胶组合物。之后,在成型模具内,在180℃、5分钟、40kg/cm²的加压下进行交联,得到一次交联成型品。之后,将一次交联成型品放入维持为230℃的加热炉中24小时,进行加热处理,由此得到试验成型品。表1中示出成型品的物性。

[0250] 实施例2

[0251] 除了代替合成例1的FEP水性分散体(B1)而使用合成例2的FEP水性分散体(B2)以外,利用与实施例1同样的方法得到试验成型品。表1中示出成型品的物性。

[0252] 参考例1

[0253] 除了代替合成例1的FEP水性分散体(B1)而使用参考合成例1的FEP水性分散体以外,利用与实施例1同样的方法得到试验成型品。表1中示出成型品的物性。

[0254] [表1]

[0255]

		实施例1	实施例2	参考例1
氟橡胶和氟树脂(质量份)		100	100	100
双酚AF(质量份)		1.6	1.6	2.2
BTPPC(质量份)		0.3	0.3	0.4
MgO(质量份)		2.25	2.25	3
氢氧化钙(质量份)		4.5	4.5	6
炭黑(质量份)		0.75	0.75	1
常态物性	断裂强度[MPa]	12.1	13	13.9
	断裂伸长率[%]	328	330	349
	M100[MPa]	3.4	3.4	3.5
	硬度[邵氏硬度A]	79.1	80	81.1
压缩永久变形(200℃×70小时)[%]		29.9	30	43
动摩擦系数		0.97	0.96	0.98
具有凸部的区域的面积比[%]		36.5	37.2	38.7
凸部的高度[μm]		0.43~1.88	0.45~1.95	0.44~1.91
凸部的底部截面积[μm ²]		3.8~199.2	3.8~197.5	3.7~197.7
凸部的个数[个/mm ²]		8893	8905	8901

[0256] 工业实用性

[0257] 本发明的氟橡胶成型品可以特别适宜作为密封材料、滑动部件、非粘着性部件进行利用。

[0258] 符号说明

[0259] 30:氟橡胶成型品

[0260] 31:凸部

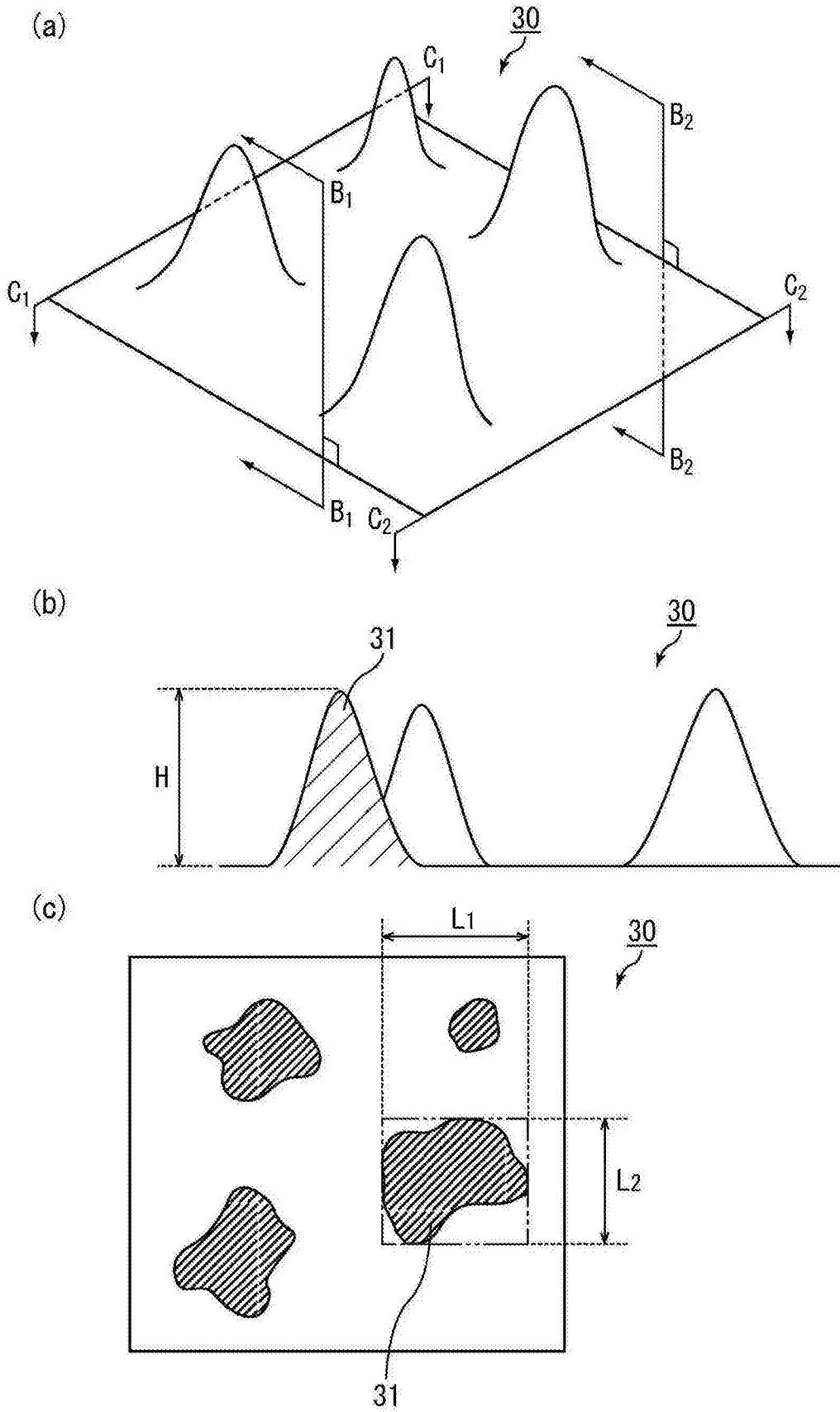


图1