

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5042440号
(P5042440)

(45) 発行日 平成24年10月3日 (2012. 10. 3)

(24) 登録日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 214/18 (2006. 01)

C O 8 F 214/18

C O 8 F 2/26 (2006. 01)

C O 8 F 2/26

A

C O 8 F 6/22 (2006. 01)

C O 8 F 6/22

請求項の数 3 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2002-529178 (P2002-529178)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月12日 (2001. 9. 12)
 (65) 公表番号 特表2004-509993 (P2004-509993A)
 (43) 公表日 平成16年4月2日 (2004. 4. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/028405
 (87) 国際公開番号 W02002/024770
 (87) 国際公開日 平成14年3月28日 (2002. 3. 28)
 審査請求日 平成20年9月12日 (2008. 9. 12)
 (31) 優先権主張番号 60/234, 597
 (32) 優先日 平成12年9月22日 (2000. 9. 22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/938, 695
 (32) 優先日 平成13年8月24日 (2001. 8. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 110001243
 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
 (72) 発明者 ドナルド フレデリック ライオンズ
 アメリカ合衆国 19805 デラウェア
 州 ウィルミントン ティール ロード
 2503

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロエラストマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 式： $F - (CF_2CF_2)_n - CH_2CH_2SO_3M$ (式中、 n が 3 に等しい整数であり、 M が原子価 1 を有するカチオンである) の界面活性剤を含む所定量の水溶液を反応器に充填する工程と、

(B) 前記反応器に所定量のモノマー混合物を充填して、反応媒質を形成する工程であって、前記モノマー混合物が、i) フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第 1 モノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、25 質量% から 70 質量% の第 1 モノマー、および ii) フッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル、炭化水素オレフィンおよびそれらの混合物からなる群から選択される追加

のモノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、75 質量% と 30 質量% との間の前記第 1 モノマーと異なる 1 または複数種の追加の共重合性モノマーを含む工程と、

(C) 前記反応媒質を 1 と 7 との間の pH、0.5 MPa と 10 MPa との間の圧力、および 25 と 130 との間の温度に維持しながら、ラジカル開始剤の存在下で前記モノマーを重合して、フルオロエラストマー分散系を形成する工程と、

(D) 凝固剤を添加することによって、前記分散系からフルオロエラストマーを単離する工程であって、前記凝固剤が、 Al^{3+} を有する塩である工程と、

を含むことを特徴とする、フルオロエラストマーを製造するための乳化重合法。

【請求項 2】

前記凝固剤が、フルオロエラストマー分散系中に存在する界面活性剤と水溶性塩を形成

するように選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の乳化重合法。

【請求項 3】

前記凝固剤が、硫酸アルミニウムおよびミョウバンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の乳化重合法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、フルオロエラストマーを製造するための新規な乳化重合方法であって、ある種類の部分フッ素化アニオン界面活性剤を分散剤として使用する方法に関する。

【0002】

10

(発明の背景)

優れた耐熱性、耐油性、および耐薬品性を有するフルオロエラストマーは、封止材料、容器およびホースに広く用いられている。

【0003】

乳化重合法および溶液重合法によるかかるフルオロエラストマーの製造は当技術分野では公知である。例えば、米国特許第 4,214,060 号および同第 4,281,092 号を参照のこと。一般に、フルオロエラストマーは、水溶性重合開始剤および比較的多量の界面活性剤が用いられる乳化重合法で製造される。かかる方法で最もよく使用される界面活性剤は、パーフルオロオクタン酸アンモニウム(C 8)である。その結果得られるフルオロエラストマーは、分散系の状態で反応器を離れる。

20

【0004】

C 8 は、重合プロセスにおいて界面活性剤として申し分なく機能するが、比較的高価であり、今後市販されるかどうか不確かである。したがって、フルオロエラストマーの乳化重合に使用する、他の界面活性剤を見い出すことが望ましいだろう。

【0005】

Khan (米国特許第 4,524,197 号) は、フルオロエラストマーを製造するための乳化重合法を開示している。その方法には、式: $F-(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2-OSO_3M$ (式中、n は、2 ~ 8 の整数またはそれらの組み合わせであり、M は、アルカリ金属カチオン、水素イオンまたはアンモニウムイオンである) の界面活性剤が用いられる。この界面活性剤は、C 8 に対していくつかの不利点を有する。第一に、Khan の界面活性剤は、 $-OSO_3-$ 基に隣接する活性水素原子のために連鎖移動剤として作用し、そのため、フルオロエラストマーの分子量が制限される。さらに、得られたフルオロエラストマーから残留量のこの界面活性剤を除去することは困難である。残留する界面活性剤は、ビスフェノールとして、このように通常使用される硬化剤を用いたエラストマーの加硫を妨げる可能性がある。

30

【0006】

Khan および Morgan (米国特許第 4,380,618 号) は、結晶性の熱可塑性テトラフルオロエチレンホモポリマーおよびコポリマーを製造するための乳化重合法を開示している。その方法では、式: $F-(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2-SO_3M$ (式中、n は、2 ~ 8 の整数またはそれらの組み合わせであり、M は、アルカリ金属カチオン、水素イオンまたはアンモニウムイオンである) の界面活性剤が用いられる。Khan および Morgan の方法で製造される結晶性フルオロポリマーは、かなりの程度まで界面活性剤を吸収しない。それと対照的に、フルオロエラストマーは結晶性というよりも非晶性ポリマーであるため、この界面活性剤はフルオロエラストマーポリマー粒子中に吸収され、その結果、i) エラストマーの分子量を制限する連鎖移動が原因で、フルオロエラストマーの重合において有効性が低くなり、ii) 製造されるフルオロエラストマーから洗い流すのが困難であり、このため加硫に悪影響を及ぼすことが考えられる。

40

【0007】

Blaise および Grimaud (米国特許第 4,025,709 号) は、結晶性の熱可塑性フッ化ビニリデンホモポリマーおよびコポリマーの同様の製造法を開示している。

50

その方法には、式： $R_f - CH_2CH_2 - SO_3M$ （式中、 R_f は、炭素原子4個から10個を有する過フッ化ラジカルであり、 M は、アルカリ金属カチオンまたはアンモニウムイオンである）の界面活性剤が用いられる。 $Khan$ および $Morgan$ による方法と同様に、 $Blaise$ および $Grimaud$ による方法で製造された結晶性フルオロポリマーは、上記の界面活性剤を使用する方法で製造した場合に非晶性フルオロエラストマーで考えられる程度と同じ程度まで界面活性剤を吸収しない。このように、この界面活性剤は、フルオロエラストマーを製造する重合プロセスで使用した場合、米国特許第4,380,618号に開示の界面活性剤と同じ欠陥を示すと考えられるだろう。

【0008】

$Baker$ および $Zipfel$ （米国特許第5,789,508号および同第5,688,884号）は、用いられる界面活性剤が $Khan$ および $Morgan$ により使用されている種類の特定の化学種である場合に、結晶性の熱可塑性テトラフルオロエチレンホモポリマーおよびコポリマーの $Khan$ および $Morgan$ の重合方法が改善されることを開示している。好ましい界面活性剤は、式： $C_6F_{13}CH_2CH_2SO_3M$ （式中、 M は、原子価1を有するカチオンである）の界面活性剤である。後者は、その種類の他の化学種よりも毒性が低い。上記の $Khan$ および $Morgan$ の特許で述べた同じ理由から、当業者であれば、 $Baker$ および $Zipfel$ の界面活性剤がフルオロエラストマーの製造プロセスにおいて満足のいくものであるとは予想しないだろう。

【0009】

（発明の概要）

本発明の一態様は、

（A）式： $F - (CF_2CF_2)_n - CH_2CH_2SO_3M$ （式中、 n が主に、3に等しい整数であり、 M が、原子価1を有するカチオンである）の界面活性剤を含有する所定量の水溶液を反応器に充填する工程と、

（B）所定量のモノマー混合物を反応器に充填して、反応媒質を形成する工程であって、前記モノマー混合物が、i）フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第1モノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、25質量%から70質量%の第1モノマー、およびii）フッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル、炭化水素オレフィンおよびそれらの混合物からなる群から選択される追加のモノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、75質量%と30質量%との間の前記第1モノマーと異なる1または複数種の追加の共重合性モノマーを含む工程と、

（C）前記反応媒質を1と7との間のpH、0.5MPaと10MPaとの間の圧力、および25と130との間の温度に維持しながら、ラジカル開始剤の存在下で前記モノマーを重合して、フルオロエラストマー分散系を形成する工程と、

（D）凝固剤を添加することによって、前記分散系からフルオロエラストマーを単離する工程であって、前記凝固剤が、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および一価カチオンからなる群から選択されるカチオンを有する塩である工程と、を含む、フルオロエラストマーを製造するための乳化重合法を提供する。

【0010】

本発明の他の態様は、本発明の方法によって調製した硬化性フルオロエラストマーである。

【0011】

（本発明の詳細な説明）

本発明は、フルオロエラストマーを製造するための乳化重合法を目的とする。「フルオロエラストマー」とは、非晶性弾性フルオロポリマーを意味する。フルオロポリマーは、部分フッ素化または過フッ素化されている。本発明の方法により製造されるフルオロエラストマーは、フルオロエラストマーの重量に対して、フッ化ビニリデン（ VF_2 ）またはテトラフルオロエチレン（ TFE ）であることが可能な第1モノマーの共重合単位を25質量%から70質量%含有する。フルオロエラストマーにおける残りの単位は、前記第1モノマーと異なり、フッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル、炭化水素オレフィ

10

20

30

40

50

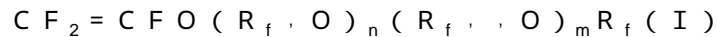
ン、およびそれらの混合物から選択される、1種以上の追加の共重合モノマーからなる。

【0012】

本発明に従って、第1モノマーと共重合可能なフッ素含有オレフィンには、制限されないが、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、テトラフルオロエチレン(TFE)、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロペン(1-HPFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)およびフッ化ビニルが含まれる。

【0013】

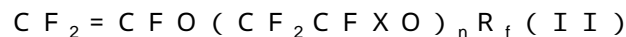
本発明で使用されるフッ素含有ビニルエーテルには、制限されないが、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルが含まれる。モノマーとして使用するのに適したパーフルオロ(アルキルビニル)エーテル(PAVE)には、次式：



(式中、 R_f 、および R_f, \dots が、炭素原子2~6個の異なる直鎖または枝分れ鎖パーフルオロアルキレン基であり、mおよびnが独立して、0~10であり、 R_f が、炭素原子1~6個のパーフルオロアルキル基である)のものが含まれる。

【0014】

好ましい種類のパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルには、次式：



(式中、XはFまたは CF_3 であり、nは0~5であり、 R_f は、炭素原子1~6個のパーフルオロアルキル基である)の組成物が含まれる。

【0015】

最も好ましい種類のパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルには、式中、nが0または1であり、 R_f が炭素原子1~3個を含有するエーテルが含まれる。過フッ化エーテルの例には、パーフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)およびパーフルオロ(プロピルビニル)エーテル(PPVE)が含まれる。他の有用なモノマーには、次式：



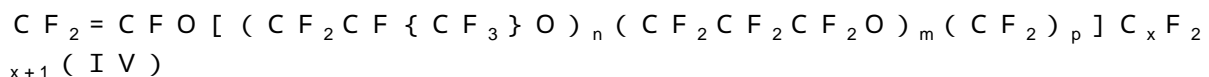
(式中、 R_f が、炭素原子1~6個を有するパーフルオロアルキル基であり、m=0または1であり、n=0~5であり、Z=Fまたは CF_3 である)の化合物が含まれる。

【0016】

この種類の好ましい要素は、式中、 R_f が C_3F_7 であり、m=0であり、n=1である要素である。

【0017】

追加のパーフルオロ(アルキルビニル)エーテルモノマーには、次式：



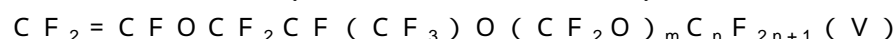
(式中、mおよびnは独立して=0~10であり、p=0~3であり、x=1~5である)の化合物が含まれる。

【0018】

この種類の好ましい要素は、式中、n=0~1であり、m=0~1であり、x=1である。

【0019】

有用なパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)の他の例には、



(式中、n=1~5であり、m=1~3であり、好ましくはn=1である)が含まれる。

【0020】

PAVEの共重合単位が、本発明の方法により調製したフルオロエラストマー中に存在する場合、PAVE含有率は一般に、フルオロエラストマーの全重量に基づいて、25質量%から75質量%の範囲である。パーフルオロ(メチルビニル)エーテルを使用する場合、次いで、そのフルオロエラストマーは、共重合PMVE単位を30質量%から55質量%含有することが好ましい。

【0021】

本発明の方法により調製したフルオロエラストマーにおいて有用な炭化水素オレフィンには、限定されないが、エチレンおよびプロピレンが含まれる。炭化水素オレフィンの共重合単位が、本発明の方法により調製したフルオロエラストマー中に存在する場合、炭化水素オレフィン含有率は一般に、4質量%から30質量%である。

【0022】

本発明の方法により調製したフルオロエラストマーは任意に、1種以上の硬化部位モノマーの単位を含むことも可能である。適切な硬化部位モノマーの例には、限定されないが、
 i) 臭素含有オレフィン、ii) ヨウ素含有オレフィン、iii) 臭素含有ビニルエーテル、iv) ヨウ素含有ビニルエーテル、v) ニトリル基を有するフッ素含有オレフィン、vi) ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル、vii) 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン (2 - HPFP)、viii) パーフルオロ (2 - フェノキシプロピルビニル) エーテル、および ix) 非共役ジエンが含まれる。

【0023】

臭化硬化部位モノマーは、他のハロゲン、好ましくはフッ素を含有することが可能である。臭化オレフィン硬化部位モノマーの例としては、 $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、プロモトリフルオロエチレン、4 - プロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1 (BTFB)、および臭化ビニル、1 - プロモ - 2, 2 - ジフルオロエチレンなどの他のモノマー、臭化パーフルオロアリル、4 - プロモ - 1, 1, 2 - トリフルオロブテン - 1、4 - プロモ - 1, 1, 3, 3, 4, 4, - ヘキサフルオロブテン、4 - プロモ - 3 - クロロ - 1, 1, 3, 4, 4 - ペンタフルオロブテン、6 - プロモ - 5, 5, 6, 6 - テトラフルオロヘキセン、4 - プロモパーフルオロブテン - 1 および 3, 3 - ジフルオロアリルブロミドが挙げられる。本発明で有用な臭化ビニルエーテル硬化部位モノマーには、2 - プロモ - パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテルおよび種類： $\text{CF}_2\text{Br} - \text{R}_f - \text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ (R_f は、パーフルオロアルキレン基である) のフッ化合物、例えば $\text{CF}_2\text{BrCF}_2\text{O} - \text{CF} = \text{CF}_2$ 、および種類： $\text{ROCF} = \text{CFBr}$ または $\text{ROCB}r = \text{CF}_2$ (R は、低級アルキル基またはフルオロアルキル基である)、例えば $\text{CH}_3\text{OCF} = \text{CFBr}$ もしくは $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF} = \text{CFBr}$ が含まれる。

【0024】

適切なヨウ化硬化部位モノマーには、次式： $\text{CHR} = \text{CH} - \text{Z} - \text{CH}_2\text{CHR} - \text{I}$ (式中、 R は - H または - CH_3 であり、 Z は、任意に1つ以上のエーテル酸素原子を含有する、直鎖または枝分れ鎖 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ (パー) フルオロアルキレンラジカル、または米国特許第5, 674, 959号に開示されている (パー) フルオロポリオキシアルキレンラジカルである) のヨウ化オレフィンが含まれる。有用なヨウ化硬化部位モノマーの他の例としては、例えば米国特許第5, 717, 036号に開示されている、式： $\text{I}(\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{OCF} = \text{CF}_2$ および $\text{ICH}_2\text{CF}_2\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_n\text{CF} = \text{CF}_2$ 等 (式中、 $n = 1 \sim 3$ である) の不飽和エーテルが挙げられる。さらに、ヨードエチレン、4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1 (ITFB)、3 - クロロ - 4 - ヨード - 3, 4, 4 - トリフルオロブテン、2 - ヨード - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1 - (ビニルオキシ) エタン、2 - ヨード - 1 - (パーフルオロビニルオキシ) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエチレン、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - ヨード - 1 - (パーフルオロビニルオキシ) プロパン、2 - ヨードエチルビニルエーテル、3, 3, 4, 5, 5, 5 - ヘキサフルオロ - 4 - ヨードペンテン、およびヨードトリフルオロエチレンを含む適切なヨウ化硬化部位モノマーが、米国特許第4, 694, 045号に開示されている。ヨウ化アリルおよび2 - ヨード - パーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテルもまた、有用な硬化部位モノマーである。

【0025】

有用なニトリル含有硬化部位モノマーには、以下に示す式のモノマーが含まれる。

【0026】



(式中、 $n = 2 \sim 12$ であり、好ましくは $2 \sim 6$ である)、

10

20

30

40

50

$CF_2 = CF - O [CF_2 - CF (CF_3) - O]_n - CF_2 - CF (CF_3) - CN (VII I)$

(式中、 $n = 0 \sim 4$ であり、好ましくは $0 \sim 2$ である)、

$CF_2 = CF - [OCF_2CF (CF_3)]_x - O - (CF_2)_n - CN (VII I I)$

(式中、 $x = 1 \sim 2$ であり、 $n = 1 \sim 4$ である)、

$CF_2 = CF - O - (CF_2)_n - O - CF (CF_3) CN (IX)$

(式中、 $n = 2 \sim 4$ である)。

【 0 0 2 7 】

式 (VII I I) のモノマーが好ましい。特に好ましい硬化部位モノマーは、ニトリル基およびトリフルオロビニルエーテル基を有する過フッ化ポリエーテルである。最も好ましい硬化部位モノマーは、

$CF_2 = CF OCF_2CF (CF_3) OCF_2CF_2CN (X)$

つまり、パーフルオロ (8 - シアノ - 5 - メチル - 3 , 6 - ジオキサ - 1 - オクテン) または 8 - CNVE である。

【 0 0 2 8 】

非共役ジエン硬化部位モノマーの例には、限定されないが、1, 4 - ペンタジエン、1, 5 - ヘキサジエン、1, 7 - オクタジエン、3, 3, 4, 4 - テトラフルオロ - 1, 5 - ヘキサジエン、およびカナダ特許第 2, 0 6 7, 8 9 1 号および欧州特許第 0 7 8 4 0 6 4 A 1 号に開示のものなど、他のモノマーが含まれる。適切なトリエンは、8 - メチル - 4 - エチリデン - 1, 7 - オクタジエンである。

【 0 0 2 9 】

上記の硬化部位モノマーの中で、フルオロエラストマーを過酸化物で硬化する状況に好ましい化合物には、4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1 (BTFB)、4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1 (ITFB)、ヨウ化アリル、プロモトリフルオロエチレンおよび 8 - CNVE が含まれる。フルオロエラストマーをポリオールで硬化する場合、2 - HPPF またはパーフルオロ (2 - フェノキシプロピルビニル) エーテルが好ましい硬化部位モノマーである。フルオロエラストマーをテトラアミン、ビス (アミノフェノール) またはビス (チオアミノフェノール) で硬化する場合、8 - CNVE が好ましい硬化部位モノマーである。

【 0 0 3 0 】

本発明の方法によって製造したフルオロエラストマー中に存在する場合、硬化部位モノマーの単位は通常、0.05 ~ 10 質量% (フルオロエラストマーの全重量に基づいて)、好ましくは 0.05 ~ 5 質量%、最も好ましくは 0.05 ~ 3 質量% のレベルで存在する。

【 0 0 3 1 】

本発明の方法によって製造することが可能な特定のフルオロエラストマーには、限定されないが、i) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレン、ii) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン、iii) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよび 4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、iv) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよび 4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、v) フッ化ビニリデン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、テトラフルオロエチレンおよび 4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、vi) フッ化ビニリデン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、テトラフルオロエチレンおよび 4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、vii) フッ化ビニリデン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、テトラフルオロエチレンおよび 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、viii) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテルおよびエチレン、ix) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、エチレンおよび 4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、x) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテル、エチレ

10

20

30

40

50

ンおよび 4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、x i) テトラフルオロエチレン、プロピレンおよびフッ化ビニリデン、x i i) テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ (メチルビニル) エーテル、x i i i) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテルおよびパーフルオロ (8 - シアノ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサ - 1 - オクテン)、x i v) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテルおよび 4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、x v) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテルおよび 4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、x v i) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチルビニル) エーテルおよびパーフルオロ (2 - フェノキシプロピルビニル) エーテルの共重合単位を含むフルオロエラストマーが含まれる。

10

【0032】

さらに、フルオロエラストマーの調製時に連鎖移動剤または分子量調節剤を使用した結果として、ヨウ素含有末端基、臭素含有末端基またはそれらの混合物が任意に、フルオロエラストマーポリマー鎖末端の一方または両方に存在することが可能である。使用した場合、連鎖移動剤の量は、フルオロエラストマー中のヨウ素または臭素レベルが 0.005 ~ 5 質量% の範囲、好ましくは 0.05 ~ 3 質量% の範囲となるように計算する。

【0033】

連鎖移動剤の例には、結果としてポリマー分子の一方または両方の端で結合ヨウ素を組み込む、ヨウ素含有化合物が含まれる。ヨウ化メチレン、1, 4 - ジヨードパーフルオロ - n - ブタン、および 1, 6 - ジヨード 3, 3, 4, 4, テトラフルオロヘキサンが、かかる試薬の代表的な例である。他のヨウ化連鎖移動剤には、1, 3 - ジヨードパーフルオロプロパン、1, 6 - ジヨードパーフルオロヘキサン、1, 3 - ジヨード - 2 - クロロパーフルオロプロパン、1, 2 - ジ (ヨードジフルオロメチル) - パーフルオロシクロブタン、モノヨードパーフルオロエタンモノヨードパーフルオロブタン、2 - ヨード - 1 - ヒドロパーフルオロエタン等が含まれる。欧州特許第 0 8 6 8 4 4 7 A 1 号に開示のシアノ - ヨウ素連鎖移動剤もまた含まれる。二ヨウ化連鎖移動剤が特に好ましい。

20

【0034】

臭化連鎖移動剤の例には、1 - ブロモ - 2 - ヨードパーフルオロエタン、1 - ブロモ - 3 - ヨードパーフルオロプロパン、1 - ヨード - 2 - ブロモ - 1, 1 - ジフルオロエタンおよび米国特許第 5, 151, 492 号に開示されているような、他の連鎖移動剤が含まれる。

30

【0035】

本発明の方法に使用するのに適した他の連鎖移動剤には、米国特許第 3, 707, 529 号に開示の連鎖移動剤が含まれる。かかる試薬の例には、イソプロパノール、マロン酸ジエチル、酢酸エチル、四塩化炭素、アセトンおよびドデシルメルカプタンが含まれる。

【0036】

硬化部位モノマーおよび連鎖移動剤を、そのままの状態または溶液として反応器に加える。重合の始まり近くで反応器に導入する他に、製造されるフルオロエラストマーの所望の組成、用いられる連鎖移動剤、総反応時間に応じて、重合反応期間全体を通して、多量の連鎖移動剤を添加する。

40

【0037】

式： $F - (CF_2CF_2)_n - CH_2CH_2SO_3M$ (式中、n は主に、3 に等しい整数であり、M は原子価 1 を有するカチオン (例えば、 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等) である) のフルオロ界面活性剤を、本発明の重合プロセスに分散剤として用いる。水における溶解性が高いことから、酸性形態 (つまり、M は H^+ である) が好ましい界面活性剤である。しかしながら、すべての形態がフルオロエラストマーの重合において十分に機能する。

【0038】

n が主に 3 未満である場合には、界面活性剤は安定なエマルジョンを形成せず、反応器のファウリングが生じる可能性がある。n が主に 3 を超える場合には、過剰量の泡が重合プロセス中に生成し、フルオロエラストマーから界面活性剤を洗い流すのが困難である。n

50

が主に、3である（つまり、界面活性剤の大部分が、式： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ を有する）界面活性剤が、界面活性剤25質量%（ n が3である部分を多量に有し、 n が2、および4～7である部分を少量有する）および酢酸2質量%の水溶液であるZonyl（登録商標）FS-62フルオロ界面活性剤としてDuPont社から市販されている。 n が主に3である他の界面活性剤組成物は、Atofina社からForofac（登録商標）1033Dとして市販されている。

【0039】

水性乳化重合溶液で使用する界面活性剤の量は、エマルジョンの安定性および重合速度を泡の発生とバランスをとることによって決定される。ごく少量の界面活性剤を使用した場合には、反応器の過剰なファウリングが生じ、好ましくないことに反応速度が遅くなる可能性がある。多すぎる界面活性剤を使用した場合、過剰な泡が生成するだろう。本発明の乳化重合法では、使用する界面活性剤の量は、製造されるフルオロエラストマーの全重量に基づいて、通常0.05質量%から3質量%である。重合するモノマーの種類は、エマルジョンの安定性に影響を及ぼす。例えば、テトラフルオロエチレン、プロピレンおよびフッ化ビニリデンの共重合単位を含有するフルオロエラストマーは通常、界面活性剤を0.5質量%から2質量%必要とするのに対して、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合単位を含有するフルオロエラストマーは一般に、界面活性剤をわずか0.1質量%から0.3質量%必要とする。驚くべきことに、フッ化ビニリデンを35質量%以上含有するフルオロエラストマーの製造では、安定なフルオロエラストマー分散系を製造するために界面活性剤をわずか0.1質量%から0.15質量%必要とし、界面活性剤としてC-8を使用するが、その転化速度は、同一フルオロエラストマーの製造における従来の経験から当業者により予想されるであろう速度よりも速い。前述の量は、100%未満の活性成分を含有する界面活性剤溶液の量に対してではなく、活性成分の量に対するものである。

【0040】

本発明の乳化重合法は、連続プロセス、セミバッチプロセスまたはバッチプロセスであることが可能である。

【0041】

本発明のセミバッチ乳化重合法において、水溶液を含む反応器中に所望の組成の気体モノマー混合物（最初のモノマー充填材料）を導入する。その反応器は通常、水溶液で完全には満たされず、そのため気体のスペースが残る。その水溶液は、上述の種類のフルオロ界面活性剤の分散剤を含有する。任意に、その水溶液は、重合反応のpHを調節するための、リン酸または酢酸緩衝液などのpH緩衝液を含有することが可能である。緩衝液の代わりに、NaOHなどの塩基を用いて、pHを調節することができる。pHは一般に、製造されるフルオロエラストマーの種類に応じて、1と7の間（好ましくは3～7）に調節される。代替方法として、またはさらに、pH緩衝液または塩基を単独で、あるいは重合開始剤、液体硬化部位モノマーもしくは連鎖移動剤などの他の成分と組み合わせて、重合反応全体にわたり様々な回数で反応器に添加することが可能である。また任意に、最初の水溶液は、水溶性無機過氧化物重合開始剤を含有することも可能である。

【0042】

最初のモノマー充填材料は、TFEまたはVF₂いずれかの一定量の第1モノマーと、第1モノマーと異なる1種以上の追加のモノマーとを含有する。最初の充填材料中に含まれるモノマー混合物の量は、結果として反応器圧力が0.5MPaと10MPaの間となるように設定される。

【0043】

そのモノマー混合物を水性媒質中に分散し、反応混合物を通常機械攪拌によって攪拌しながら、任意に、連鎖移動剤もこの時点で添加することが可能である。最初の気体モノマー充填材料において、各モノマーの相対量は、反応速度論によって指示され、共重合モノマー単位の所望の比を有するフルオロエラストマーが得られるように設定される（つまり、非常に遅い反応のモノマーが、生成されるフルオロエラストマーの組成物において望まれ

るよりも、他のモノマーに対して多量に存在しなければならない)。

【0044】

セミバッチ反応混合物の温度は、25 ~ 130、好ましくは50 ~ 100の範囲に維持する。開始剤が熱で分解するか、または還元剤と反応し、その結果生じたラジカルが分散モノマーと反応した際に、重合が開始する。

【0045】

制御温度で一定の反応器圧力を維持するために、追加の多量の気体主要モノマーおよび硬化部位モノマー(増加する供給材料)を、重合全体を通して制御速度で添加する。増加供給材料中に含まれるモノマーの相対比は、得られたフルオロエラストマーにおける共重合モノマー単位の所望の比とほぼ同じになるように設定される。したがって、増加供給材料は、モノマー混合物の全重量に基づいて、TFEまたはVF₂いずれかの第1モノマー25質量%から70質量%と、第1モノマーと異なる1種以上の追加のモノマー75質量%から30質量%とを含有する。重合のこの段階中のいずれかの時点で、連鎖移動剤もまた任意に、反応器中に導入することが可能である。追加のフルオロ界面活性剤および重合開始剤もまた、この段階中に反応器に供給することが可能である。形成されるポリマーの量は、増加モノマー供給材料の累積量にほぼ等しい。増加供給材料におけるモノマーのモル比が必ずしも、得られたフルオロエラストマーにおける所望の(つまり、選択された)共重合モノマー単位組成物のモル比と全く同じである必要はないということは、当業者であれば理解されよう。というのは、最初の充填物の組成物が正確に、選択された最終のフルオロエラストマー組成物に必要とされるものではないため、あるいは増加供給材料中のモノマー部分が、反応することなく、既に形成されているポリマー粒子に溶解するためである。2時間から30時間の範囲の重合時間が、このセミバッチ重合プロセスで通常用いられる。

【0046】

本発明の連続乳化重合法は、以下の手法でセミバッチプロセスと異なる。反応器は水溶液で完全に満たされ、その結果、気体のスペースは無い。気体モノマー、および水溶性モノマー、連鎖移動剤、緩衝液、塩基、重合開始剤、界面活性剤など他の成分の溶液を、一定速度にて別々のストリームで反応器に供給する。供給速度は、反応器における平均ポリマー滞留時間が一般に0.2時間から4時間になるように調節する。パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルなどの反応性の低いモノマーの場合には長い時間が必要であるが、反応性モノマーには、短い滞留時間が用いられる。連続プロセスの反応混合物の温度は、25 ~ 130、好ましくは80 ~ 120の範囲に維持する。

【0047】

本発明の方法では、重合温度を25 ~ 130の範囲に維持する。温度が25未満の場合、工業規模で反応を効率的に行うには、重合速度が遅すぎるのに対して、温度が130を超える場合、重合を維持するために必要な反応器圧力が実用には高すぎる。

【0048】

重合圧力は、0.5MPaから10MPa、好ましくは1MPaから6.2MPaの範囲に調節する。セミバッチプロセスでは、所望の重合圧力は、最初の充填材料における気体モノマーの量を調節することによって初めに達成され、反応が開始した後、増加ガスモノマー供給材料を調節することによって、圧力を調整する。連続プロセスでは、分散流出液ラインにおいて背圧レギュレーターを用いることによって、圧力を調整する。重合圧力が1MPa未満の場合、満足な反応速度を得るには、重合反応系におけるモノマー濃度が低すぎるため、重合圧力は上記の範囲で設定される。さらに、分子量は十分に増加しない。圧力が10MPaを超える場合、必要とされる高圧装置のコストが非常に高くなる。

【0049】

形成されたフルオロエラストマーコポリマーの量は、充填された増加供給材料の量にほぼ等しく、水性媒質100重量部当たりコポリマー10~30重量部の範囲、好ましくは、コポリマー20~25重量部の範囲である。コポリマーが10重量部未満である場合、生産性が低く望ましくないのに対して、30重量部を超える場合には、十分な攪拌を行うに

10

20

30

40

50

は固体含有量が高すぎるため、コポリマー形成の程度は上記の範囲で設定される。

【0050】

本発明において重合を開始するために使用することができる水溶性過酸化物には、例えば過硫酸水素のアンモニウム、ナトリウムまたはカリウム塩が含まれる。レドックス型の開始では、過酸化物の他に、亜硫酸ナトリウムなどの還元剤が存在する。これらの水溶性過酸化物を、単独で、または2種類以上の混合物として、使用することが可能である。使用する量は一般に、ポリマー100重量部当たり、0.01重量部から0.4重量部、好ましくは0.05重量部から0.3重量部の範囲で選択される。重合中、フルオロエラストマーのポリマー鎖末端の一部が、これらの過酸化物の分解によって生成された断片でキャップ形成される。

10

【0051】

任意に、本発明の方法によって生成されたフルオロエラストマー分散系から、分散系に凝固剤を添加することによって、フルオロエラストマーゴムまたはクラム(crumble)を単離することができる。当技術分野で公知の凝固剤を使用することが可能である。分散系に含まれる界面活性剤と水溶性の塩を形成する凝固剤を選択することが好ましい。そうでなければ、沈殿した界面活性剤が、単離されたフルオロエラストマー内に閉じ込められ、次いで、ビスフェノール系硬化剤を用いたフルオロエラストマーの硬化が妨げられる。

【0052】

一単離プロセスにおいて、フルオロエラストマー分散系を4未満のpHに調節し、次いで、アルミニウム塩を添加することによって、凝固する。望ましくない不溶性水酸化アルミニウムが4を超えるpH値で形成する。凝固剤として有用なアルミニウム塩には、限定されないが、硫酸アルミニウムおよび一般式： $M^+Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ （式中、 M^+ は、リチウムを除く1価カチオンである）のミョウバンが含まれる。次いで、得られた凝固フルオロエラストマーを濾過し、洗浄し、乾燥させる。乳化重合法で使用される界面活性剤が、長い鎖長（つまり、4個を超える炭素原子）を有する、かなりの量の界面活性種を含有する場合には、この単離プロセスは特に有用である。この場合、カルシウムまたはマグネシウム塩などの他の潜在的な凝固剤は、界面活性剤と不溶性塩を形成し、それによって溶液から界面活性剤が減少し、界面活性剤はフルオロエラストマー中に閉じ込められてしまう。次いで、残存する界面活性剤の大部分をフルオロエラストマーから洗い流すように、特に注意しなければならない。残存する界面活性剤は、その後の加工およびフルオロエラストマーの特性に悪影響を及ぼす可能性がある。

20

30

【0053】

短い鎖長（つまり、炭素原子2～4個）のパーフルオロアルキル基を有する化学種を多量に含む界面活性剤を用いる本発明の方法で製造されたフルオロエラストマーを凝固するために、アルミニウム塩の他に、カルシウム塩（例えば、硝酸カルシウム）またはマグネシウム塩（例えば、硫酸マグネシウム）、および1価カチオンのいくつかの塩（例えば、塩化ナトリウムもしくは塩化カリウム）などの一般的な凝固剤を容易に使用することが可能である。かかる短鎖の界面活性剤と、カルシウム、マグネシウム、または1価カチオンとの塩は水溶性であり、したがって、フルオロエラストマーから容易に除去することができる。

40

【0054】

本発明の他の態様は、本発明の方法によって製造される硬化性フルオロエラストマーである。かかるフルオロエラストマーは一般に、封止材、電線被覆、ホースなどの完成品に二次加工する際に、成形され、次いで加硫される。適切な加硫方法では、例えばポリオール、ポリアミン、有機過酸化物、有機スズ、ビス（アミノフェノール）、テトラアミン、またはビス（チオアミノフェノール）化合物を硬化剤として使用する。

【0055】

本発明の方法によって調製したフルオロエラストマーは、封止材、電線被覆、チューブ材料およびラミネートを含む、多くの工業用途で有用である。

【0056】

50

(実施例)

(試験方法)

A S T M D 1 6 4 6 に従って、予熱時間 1 分およびローター操作時間 1 0 分で、1 2 0 にて L (大型) タイプローターを用いて、ムーニー粘度、M L (1 + 1 0) を測定した。

【 0 0 5 7 】

制限されないが、以下の実施例によって、本発明をさらに説明する。

【 0 0 5 8 】

(実施例 1)

本発明の連続乳化重合法によって、1 2 0 にて、十分に攪拌された液体で満杯の 4 . 0 リットルステンレス鋼製反応容器中で、V F ₂ / H F P フルオロエラストマーを調製した。脱イオン水中の過硫酸アンモニウム (開始剤) 4 . 3 9 g / 時 (g / h)、水酸化ナトリウム (界面活性剤に含まれる酢酸と p H 緩衝系を形成する) 2 . 0 4 g / h、Z o n y 1 (登録商標) F S - 6 2 フルオロ界面活性剤 (活性成分 2 5 質量%) 溶液、およびイソプロパノール (連鎖移動剤) 2 . 4 0 g / h からなる水溶液を、速度 1 0 L / 時で反応器に供給した。流出液ラインに背圧制御弁を用いることによって、液体で満杯のレベルで、圧力 6 . 2 M P a に反応器を保持した。3 0 分後、ダイヤフラム圧縮機により供給された、フッ化ビニリデン (V F ₂) 1 5 4 2 g / h、およびヘキサフルオロプロピレン (H F P) 1 1 7 6 g / h からなる気体モノマー混合物を導入することによって、重合を開始した。2 . 0 時間後、得られたフルオロエラストマーラテックスの回収を開始し、6 時間続けた。大気圧の脱ガス容器内の残留モノマーから、p H 3 . 6 を有し、固体を 2 1 . 0 質量% 含有するラテックスを分離した。フルオロエラストマークラム生成物を、硫酸アルミニウム溶液を用いて単離した。凝固したフルオロエラストマーポリマーを沈降させ、上澄み液を除去し、濾過する前に水で 3 回再スラリー化することによって、ポリマーを洗浄した。その湿ったクラムを、エアオープン内で約 5 0 ~ 6 5 にて、含水率 1 質量% 未満に乾燥させた。フルオロエラストマー約 7 . 9 3 k g を全転化率 9 4 . 4 % で回収した。V F ₂ 単位 5 9 . 0 3 質量% および H F P 単位 4 0 . 9 7 質量% を含有する生成物は、示差走査熱量測定 (D S C) (加熱モード、1 0 / 分、転移の変曲点) によって測定したガラス転移温度 - 1 8 を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、3 0 で測定したエラストマーの内部粘度は、0 . 7 8 d L / g であり、ムーニー粘度、M L (1 + 1 0) は 4 8 であった。

【 0 0 5 9 】

(比較例 A)

本発明の連続乳化重合法によって、1 2 0 にて、十分に攪拌された液体で満杯の 2 . 0 リットルステンレス鋼製反応容器中で、V F ₂ / H F P フルオロエラストマーを調製した。脱イオン水中の過硫酸アンモニウム 2 . 3 9 g / 時 (g / h)、リン酸水素二ナトリウム七水和物 (p H 緩衝剤) 5 . 5 0 g / h、パーフルオロオクタン酸アンモニウム (C - 8 界面活性剤) 3 . 6 0 g / h、およびイソプロパノール 1 . 5 5 g / h からなる水溶液を、速度 6 L / 時で反応器に供給した。流出液ラインに背圧制御弁を用いることによって、液体で満杯のレベルで、圧力 6 . 2 M P a に反応器を保持した。3 0 分後、ダイヤフラム圧縮機により供給された、フッ化ビニリデン (V F ₂) 8 7 2 g / h、およびヘキサフルオロプロピレン (H F P) 6 7 4 g / h からなる気体モノマー混合物を導入することによって、重合を開始した。1 . 5 時間後、得られたフルオロエラストマーラテックスの回収を開始し、4 時間続けた。大気圧の脱ガス容器内の残留モノマーから、p H 3 . 8 5 を有し、固体を 1 9 . 5 質量% 含有するラテックスを分離した。フルオロエラストマークラム生成物を、硫酸アルミニウムカリウム溶液を用いて単離した。凝固したフルオロエラストマーポリマーを沈降させ、上澄み液を除去し、濾過する前に水で 3 回再スラリー化することによって、ポリマーを洗浄した。その湿ったクラムを、エアオープン内で約 5 0 ~ 6 5 にて、含水率 1 質量% 未満に乾燥させた。フルオロエラストマー約 5 k g を全転化率 9 2 . 3 % で回収した。V F ₂ 単位 5 9 . 3 質量% および H F P 単位 4 0 . 7 質量% を

含有する生成物は、DSC（加熱モード、10 / 分、転移の変曲点）によって測定したガラス転移温度 - 18 を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30 で測定したエラストマーの内部粘度は、0.94 dL / g であり、ムーニー粘度、ML (1 + 10) は 47 であった。

【0060】

（実施例 2）

本発明の連続乳化重合法によって、115 にて、十分に攪拌された液体で満杯の 4.0 リットルステンレス鋼製反応容器中で、VF₂ / HFP / TFE フルオロエラストマーを調製した。脱イオン水中の過硫酸アンモニウム 3.74 g / 時 (g / h)、水酸化ナトリウム 2.33 g / h、Zonyl（登録商標）FS-62 フルオロ界面活性剤（活性成分 25 質量%）溶液 13.4 g / h、およびイソプロパノール 2.4 g / h からなる水溶液を、速度 10 L / 時で反応器に供給した。流出液ラインに背圧制御弁を用いることによって、液体で満杯のレベルで、圧力 6.2 MPa に反応器を保持した。30 分後、ダイヤフラム圧縮機により供給された、テトラフルオロエチレン (TFE) 632 g / h、フッ化ビニリデン (VF₂) 1147 g / h、およびヘキサフルオロプロピレン (HFP) 939 g / h からなる気体モノマー混合物を導入することによって、重合を開始した。2.0 時間後、得られたフルオロエラストマーラテックスの回収を開始し、6 時間続けた。大気圧の脱ガス容器内の残留モノマーから、pH 4.57 を有し、固体を 20.4 質量% 含有するラテックスを分離した。フルオロエラストマークラム生成物を、硫酸アルミニウム溶液を用いて単離した。凝固したフルオロエラストマーポリマーを沈降させ、上澄み液を除去し、濾過する前に水で 3 回再スラリー化することによって、ポリマーを洗浄した。その湿ったクラムを、約 50 ~ 65 のエアオープン内で、含水率 1 質量% 未満に乾燥させた。フルオロエラストマー約 15.35 kg を全転化率 95.6 % で回収した。TFE 単位 24.28 質量%、VF₂ 単位 43.70 質量%、および HFP 単位 32.02 質量% を含有する生成物は、DSC（加熱モード、10 / 分、転移の変曲点）によって測定したガラス転移温度 - 13 を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30 で測定したエラストマーの内部粘度は、0.72 dL / g であり、ムーニー粘度、ML (1 + 10) は 62 であった。

【0061】

（比較例 B）

従来技術の連続乳化重合法によって、115 にて、十分に攪拌された液体で満杯の 4.0 リットルステンレス鋼製反応容器中で、VF₂ / HFP / TFE フルオロエラストマーを調製した。脱イオン水中の過硫酸アンモニウム 3.59 g / 時 (g / h)、リン酸水素二ナトリウム七水和物 8.30 g / h、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 7.20 g / h、およびイソプロパノール 2.30 g / h からなる水溶液を、速度 10 L / 時で反応器に供給した。流出液ラインに背圧制御弁を用いることによって、液体で満杯のレベルで、圧力 6.2 MPa に反応器を保持した。30 分後、ダイヤフラム圧縮機により供給された、テトラフルオロエチレン (TFE) 584 g / h、フッ化ビニリデン (VF₂) 1103 g / h、およびヘキサフルオロプロピレン (HFP) 921 g / h からなる気体モノマー混合物を導入することによって、重合を開始した。2.0 時間後、得られたフルオロエラストマーラテックスの回収を開始し、6 時間続けた。pH 3.5 を有し、固体を 19.3 質量% 含有するラテックスを、大気圧の脱ガス容器内の残留モノマーから分離した。フルオロエラストマークラム生成物を、硫酸アルミニウム溶液を用いて単離した。凝固したフルオロエラストマーポリマーを沈降させ、上澄み液を除去し、濾過する前に水で 3 回再スラリー化することによって、ポリマーを洗浄した。その湿ったクラムを、約 50 ~ 65 のエアオープン内で、含水率 1 質量% 未満に乾燥させた。フルオロエラストマー約 14 kg を全転化率 92.2 % で回収した。TFE 単位 24.0 質量%、VF₂ 単位 44.3 質量%、および HFP 単位 31.7 質量% を含有する生成物は、DSC（加熱モード、10 / 分、転移の変曲点）によって測定したガラス転移温度 - 12 を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30 で測定したエラストマーの内部粘

10

20

30

40

50

度は、 0.79 dL/g であり、ムーニー粘度、 $ML(1+10)$ は64であった。

【0062】

(実施例3)

本発明の連続乳化重合によって、110にて、十分に攪拌された液体で満杯の4.0リットルステンレス鋼製反応容器中で、 $VF_2/PMVE/TFE/BTFB$ フルオロエラストマーを調製した。脱イオン水中の過硫酸アンモニウム 10.32 g/h (g/h)、水酸化ナトリウム 4.53 g/h 、Zonyl (登録商標) FS-62フルオロ界面活性剤 (活性成分25質量%) 溶液 8.9 g/h からなる水溶液を、速度 10 L/h で反応器に供給した。流出液ラインに背圧制御弁を用いることによって、液体で満杯のレベルで、圧力 6.2 MPa に反応器を保持した。30分後、ダイヤフラム圧縮機により供給された、テトラフルオロエチレン (TFE) 667 g/h 、フッ化ビニリデン (VF_2) 872 g/h 、およびパーフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE) 1138 g/h からなる気体モノマー混合物を導入することによって、重合を開始した。さらに15分後、4-プロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン-1 (BTFB) を速度 40.0 g/h で添加した。2.0時間後、得られたフルオロエラストマーラテックスの回収を開始し、6時間続けた。pH3.87を有し、固体を20.7質量%含有するラテックスを、大気圧の脱ガス容器内の残留モノマーから分離した。希硫酸でpHを約3に下げ、硫酸アルミニウム溶液で凝固することによって、フルオロエラストマークラム生成物をラテックスから単離した。その凝固したフルオロエラストマーポリマーを沈降させ、上澄み液を除去し、濾過する前に水で3回再スラリー化することによって、ポリマーを洗浄した。その湿ったクラムを、約50 ~ 65のエアオープン内で、含水率1質量%未満に乾燥させた。フルオロエラストマー約15kgを全転化率96.0%で回収した。TFE単位25.3質量%、 VF_2 単位33.1質量%、PMVE単位40.0質量%、およびBTFB単位1.54質量%を含有する生成物は、DSC (加熱モード、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、転移の変曲点) によって測定したガラス転移温度-22を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30で測定したエラストマーの内部粘度は、 0.66 dL/g であり、ムーニー粘度、 $ML(1+10)$ は77であった。

【0063】

(比較例C)

一般に実施例3の方法に従って、 $VF_2/PMVE/TFE/BTFB$ フルオロエラストマーを調製した。パーフルオロヘキシルエチルスルホン酸 2.50 g/h の代わりに、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 5.40 g/h を使用する点で、実施例3の方法と異なる。全転化率は92.61%であった。 VF_2 単位33.96質量%、TFE単位25.82質量%、PMVE単位38.61質量%、およびBTFB単位1.6質量%を含有する、得られたフルオロエラストマーは、DSC (加熱モード、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、転移の変曲点) によって測定したガラス転移温度-24を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30で測定したエラストマーの内部粘度は、 0.57 dL/g であり、ムーニー粘度、 $ML(1+10)$ は61であった。

【0064】

(実施例4)

本発明の連続乳化重合法によって、110にて、十分に攪拌された液体で満杯の4.0リットルステンレス鋼製反応容器中で、 $VF_2/PMVE/TFE/2\text{-HPFP}$ フルオロエラストマーを調製した。脱イオン水中の過硫酸アンモニウム 3.5 g/h (g/h)、水酸化ナトリウム 2.0 g/h 、Zonyl (登録商標) FS-62フルオロ界面活性剤 (活性成分25質量%) 溶液 8.4 g/h 、およびイソプロパノール 2.4 g/h からなる水溶液を、速度 8 L/h で反応器に供給した。流出液ラインに背圧制御弁を用いることによって、液体で満杯のレベルで、圧力 6.2 MPa に反応器を保持した。30分後、ダイヤフラム圧縮機により供給された、テトラフルオロエチレン (TFE) 185 g/h 、フッ化ビニリデン (VF_2) 1237 g/h 、およびパーフルオロ (メチルビニル) エーテル (PMVE) 835 g/h からなる気体モノマー混合物を導入することによって、

重合を開始した。さらに15分後、2-ヒドロペンタフルオロプロピレン(2 H P F P)を気体混合物の残りに導入し、速度68.5 g/hで添加した。2.0時間後、得られたフルオロエラストマーラテックスの回収を開始し、6時間続けた。pH 5.23を有し、固体を22.6質量%含有するラテックスを、大気圧の脱ガス容器内の残留モノマーから分離した。希硫酸でpHを約3に下げ、硫酸アンモニウム溶液で凝固することによって、フルオロエラストマークラム生成物をラテックスから単離した。その凝固凝固したフルオロエラストマーポリマーを沈降させ、上澄み液を除去し、濾過する前に水で2回再スラリー化することによって、ポリマーを洗浄した。その湿ったクラムを、約50 ~ 65のエアオープン内で、含水率1質量%未満に乾燥させた。フルオロエラストマー約14 kgを全転化率97.1%で回収した。TFE単位8.2質量%、VF₂単位54.1質量%、PMVE単位35.9質量%、および2-H P F P単位1.84質量%を含有する生成物は、DSC(加熱モード、10 /分、転移の変曲点)によって測定したガラス転移温度-30を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30で測定したエラストマーの内部粘度は、0.89 dL/gであり、ムーニー粘度、ML(1+10)は53であった。

【0065】

(比較例D)

一般に実施例4の方法に従って、従来技術の連続乳化重合法によって、VF₂/PMVE/TFE/2-H P F Pフルオロエラストマーを調製した。界面活性剤としてパーフルオロヘキシルエチルスルホン酸2.50 g/hを使用する代わりに、パーフルオロオクタン酸アンモニウム4.51 g/hを使用する点で、実施例4の方法と異なる。全転化率は96.6%であった。VF₂単位54.31質量%、TFE単位8.22質量%、PMVE単位35.80質量%、および2-H P F P単位1.67質量%を含有するフルオロエラストマー生成物は、DSC(加熱モード、10 /分、転移の変曲点)によって測定したガラス転移温度-28を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30で測定したエラストマーの内部粘度は、0.87 dL/gであり、ムーニー粘度、ML(1+10)は53であった。

【0066】

(実施例5)

本発明のセミバッチ乳化重合法によって、60にて、十分に攪拌された反応容器中で、TFE/P/VF₂フルオロエラストマーを調製した。水平に攪拌された33リットル反応器に、脱イオン、脱酸素水20リットル、Zonyl(登録商標)FS-62フルオロ界面活性剤(活性成分25質量%)溶液548 gおよび水酸化ナトリウム15 gを充填した。その反応器を60に加熱し、次いでTFE 75.0質量%、VF₂ 20.0質量%、およびプロピレン(P) 5.0質量%の混合物で2.07 MPaに加圧した。次いで、過硫酸アンモニウム10質量%/水酸化ナトリウム2.5質量%の開始剤溶液のアリコート250 mlを添加した。TFE 70.0質量%、VF₂ 10.0質量%、プロピレン 20.0質量%の混合物を反応器に充填して、重合全体にわたり圧力2.07 MPaを維持した。その開始剤溶液を、反応終了まで5 ml/時で連続して供給した。合計8920 gのモノマー混合物を反応器に供給した後に、モノマーの添加を中止し、反応器から残留モノマーを除去した。全体の反応時間は23時間であった。得られたフルオロエラストマーラテックスを、硫酸アルミニウム溶液を添加することによって凝固し、フルオロエラストマークラムを脱イオン水で洗浄した。そのクラムを60で2日間乾燥させた。TFE単位68質量%、VF₂単位16質量%、およびP単位16質量%を含有するフルオロエラストマー生成物は、DSC(加熱モード、10 /分、転移の変曲点)によって測定したガラス転移温度-1を有する非晶性エラストマーであった。ムーニー粘度、ML(1+10)は37であった。

【0067】

(比較例E)

従来技術のセミバッチ乳化重合によって、60にて、十分に攪拌された反応容器中で、

10

20

30

40

50

T F E / P / V F₂フルオロエラストマーを調製した。水平に攪拌された33リットル反応器に、脱イオン、脱酸素水20リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム300gおよびリン酸水素二ナトリウム七水和物90gを充填した。その反応器を60℃に加熱し、次いでT F E 75.0質量%、V F₂ 20.0質量%、およびプロピレン(P) 5.0質量%の混合物で2.07MPaに加圧した。次いで、過硫酸アンモニウム10%の開始剤溶液のアリコート250mlを添加した。T F E 70.0質量%、V F₂ 10.0質量%、プロピレン20.0質量%の混合物を反応器に供給して、重合全体にわたり圧力2.07MPaを維持した。その開始剤溶液を、反応終了まで5ml/時で連続して供給した。合計8980gのモノマー混合物を反応器に供給した後、モノマーの添加を中止し、反応器から残留モノマーを除去した。その全体の反応時間は29時間であった。得られたフルオロエラストマーラテックスを、硫酸アルミニウム溶液を添加することによって凝固し、フルオロエラストマークラムを脱イオン水で洗浄した。そのクラムを60℃で2日間乾燥させた。

【0068】

(実施例6)

本発明のセミバッチ乳化重合法によって、ヨウ素末端基を有するV F₂/H F P/T F Eフルオロエラストマーを以下のように調製した。Zonyl(登録商標)FS-62フルオロ界面活性剤(活性成分25質量%)229.6gの溶液、10%アンモニア溶液20.6g、および脱イオン、脱酸素水24,922gを、40リットル反応器に充填した。反応器を80℃に加熱し、攪拌し、フッ化ビニリデン43.5モル%、ヘキサフルオロプロペン54.3モル%、テトラフルオロエチレン2.2モル%の混合物1030gで加圧した。加圧の終了時に、反応器の圧力は1.48MPaであった。過硫酸アンモニウム1%、リン酸水素二ナトリウム七水和物5%の溶液40.0gを反応器に添加し、重合を開始した。反応器の圧力が低下するのに従って、フッ化ビニリデン66.2モル%、ヘキサフルオロプロペン16.9モル%、テトラフルオロエチレン16.9モル%の混合物を反応器に供給して、圧力を1.48MPaに維持した。さらに開始剤を反応器に供給して、重合を続けた。モノマー90gの消費量に対応して、過硫酸アンモニウム1%/リン酸水素二ナトリウム七水和物5%の溶液をさらに10.0g添加した後、1,4-ジヨードパーフルオロブタン49.3モル%、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン34.8モル%、1,8-ジヨードパーフルオロオクタン12.6モル%、および1,10-ジヨードパーフルオロデカン3.3モル%の混合物14.5mlを反応器に充填した。モノマー8,333gの消費量および19.1時間に対応して、総グラム数136gの過硫酸アンモニウム1%/リン酸水素二ナトリウム七水和物5%溶液を添加した後、反応器へのモノマーの供給を停止し、反応器の圧力を大気圧に下げた。得られたフルオロエラストマーラテックスを、2%硫酸アルミニウム溶液200gで凝固し、脱イオン水で洗浄し、70℃で2日間乾燥させた。そのフルオロエラストマーは、66.3/17.0/16.7モルパーセントのフッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレンの組成、ガラス転移温度-17.9℃(DSCの変曲点)およびムーニー粘度、ML(1+10)58を有した。

【0069】

上記のフルオロエラストマーを、パンバリーミキサーでMgO 3phr、Ca(OH)₂ 6phr、VC-50(DuPont Dow Elastomersから入手可能な、ビスフェノールAF硬化剤と促進剤との混合物) 1.9phr、およびMTカーボンブラック30phrと配合した。得られた組成物をスラブに成形し、177℃で10分間硬化し、232℃で16時間後硬化させた。硬化したスラムの物理的性質をASTM D412に従って測定した：M₁₀₀が636psi(4.39MPa)であり、引張り強さが1758psi(12.12MPa)、破断点伸びが271%、硬度(ショアA)は72であった。

【0070】

(実施例7)

10

20

30

40

50

本発明のセミバッチ乳化重合法によって、ヨウ素末端基を有する $\text{VF}_2/\text{PMVE}/\text{TFE}$ フルオロエラストマーを以下のように調製した。 Zonyl （登録商標） FS-62 フルオロ界面活性剤（活性成分25質量%）229.6gの溶液、10%アンモニア溶液20.6g、および脱イオン、脱酸素水24,922gを、40リットル反応器に充填した。反応器を80℃に加熱し、攪拌し、フッ化ビニリデン67.0モル%、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル29.9モル%、テトラフルオロエチレン3.1モル%の混合物1100gで加圧した。加圧の終了時に、反応器の圧力は1.83MPaであった。過硫酸アンモニウム1%とリン酸水素二ナトリウム七水和物5%との溶液35.0gを反応器に添加し、重合を開始した。反応器の圧力が低下するのに従って、フッ化ビニリデン73.0モル%、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル18.2モル%、テトラフルオロエチレン8.8モル%の混合物を反応器に供給して、圧力を1.83MPaに維持した。さらに開始剤を反応器に供給して、重合を続けた。モノマー90gの消費量に対応して、過硫酸アンモニウム1%/リン酸水素二ナトリウム七水和物5%の溶液をさらに40.0g添加した後、1,4-ジヨードパーフルオロブタン49.3モル%、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン34.8モル%、1,8-ジヨードパーフルオロオクタン12.6モル%、および1,10-ジヨードパーフルオロデカン3.3モル%の混合物17.0mlを反応器に充填した。モノマー8,333gの消費量および20.6時間に対応して、総グラム数108gの過硫酸アンモニウム1%/リン酸水素二ナトリウム七水和物5%溶液を添加した後、反応器へのモノマーの供給を停止し、反応器の圧力を大気圧に下げた。得られたフルオロエラストマーラテックスを、2%硫酸アルミニウム溶液200gで凝固した。そのフルオロエラストマークラムを脱イオン水で洗浄し、70℃で2日間乾燥させた。得られたフルオロエラストマーは、75.5/17.9/6.6モルパーセントのフッ化ビニリデン/パーフルオロ（メチルビニル）エーテル/テトラフルオロエチレンの組成、ガラス転移温度-31.9℃（DSCの変曲点）およびムーニー粘度、ML(1+10)41を有した。

【0071】

（実施例8）

Forafac （登録商標）1033D（ Atofina 社から市販のパーフルオロヘキシルエチルスルホン酸の30%溶液）125.0g、リン酸水素二ナトリウム七水和物27.7g、および脱イオン、脱酸素水24,847.3gの溶液を40リットル反応器に充填した。反応器を80℃に加熱し、攪拌し、テトラフルオロエチレン39.3モル%およびパーフルオロ（メチルビニル）エーテル60.7モル%の気体混合物2260gで加圧した。加圧終了時、反応器の圧力は2.17MPaであった。過硫酸アンモニウム1%とリン酸水素二ナトリウム七水和物5%との溶液40.0gを反応器に添加して、重合を開始した。反応器の圧力が低下するのに従って、テトラフルオロエチレン64.2モル%とパーフルオロ（メチルビニル）エーテル35.8モル%との混合物を反応器に供給して、圧力を2.17MPaに維持した。さらに開始剤を反応器に供給して、重合を続けた。モノマー90gを反応器に充填した後、1,4-ジヨードパーフルオロブタン49.3モル%、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン34.8モル%、1,8-ジヨードパーフルオロオクタン12.6モル%、および1,10-ジヨードパーフルオロデカン3.3モル%の混合物14.5mlを反応器に充填した。モノマー8,333gの消費および17.0時間の経過時間に対応して、総グラム数67gの過硫酸アンモニウム1%/リン酸水素二ナトリウム七水和物5%溶液を添加した後、反応器へのモノマーの供給を停止し、反応器の圧力を大気圧に下げた。得られたフルオロエラストマーラテックスを、硫酸でpH2.3に調節し、次いで、2%硫酸アルミニウム溶液250gで凝固し、脱イオン水で洗浄し、70℃で2日間乾燥させた。得られたポリマーは、モル分率67.3/32.7のテトラフルオロエチレン/パーフルオロ（メチルビニル）エーテル共重合単位の組成、ガラス転移温度0.8℃（DSCの変曲点）およびムーニー粘度、ML(1+10)39を有した。

【0072】

(実施例 9)

連続乳化重合によって、120 にて、十分に攪拌された液体で満杯の4.0リットルステンレス鋼製反応容器中で、本発明のVF₂/HFPポリマーを調製した。脱イオン水中の過硫酸アンモニウム4.4g/時(g/h)、リン酸水素二ナトリウム七水和物12.8g/h、活性成分Forabac1033Dフルオロ界面活性剤(Atofina社から市販)3.0g/h、およびイソプロパノール2.4g/hからなる水溶液を、速度10L/時で反応器に供給した。流出液ラインに背圧制御弁を用いることによって、液体で満杯のレベルで、圧力6.2MPaに反応器を保持した。30分後、ダイヤフラム圧縮機により供給された、フッ化ビニリデン(VF₂)1538g/h、およびヘキサフルオロプロピレン(HFP)1150g/hからなる気体モノマー混合物を導入することによって、重合を開始した。2.0時間後、流出分散液を6時間回収した。pH4.0を有し、固体を20.2質量%含有する流出ポリマー分散液を、大気圧の脱ガス容器内の残留モノマーから分離した。フルオロエラストマー生成物を、硫酸アルミニウムカリウム溶液を用いて単離した。凝固したポリマーを沈降させ、上澄み液を除去し、濾過する前に水で3回再スラリー化することによって、ポリマーを洗浄した。その湿ったクラムを、約50~65のエアオープン内で、含水率1質量%未満に乾燥させた。ポリマー約15kgを全転化率94.1%で回収した。VF₂単位59.58質量%、HFP単位40.42質量%を含有する生成物は、示差走査熱量測定(DSC)(加熱モード、10/分、転移の変曲点)によって測定したガラス転移温度-17を有する非晶性エラストマーであった。メチルエチルケトン中、30で測定したエラストマーの内部粘度は、0.82dL/gであり、ムーニー粘度、ML(1+10)は51であった。

本発明は以下の実施の態様を含むものである。

1. (A)式： $F-(CF_2CF_2)_n-CH_2CH_2SO_3M$ (式中、nが主に、3に等しい整数であり、Mが原子価1を有するカチオンである)の界面活性剤を含む所定量の水溶液を反応器に充填する工程と、

(B)前記反応器に所定量のモノマー混合物を充填して、反応媒質を形成する工程であって、前記モノマー混合物が、i)フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンからなる群から選択される第1モノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、25質量%から70質量%の第1モノマー、およびii)フッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル、炭化水素オレフィンおよびそれらの混合物からなる群から選択される追加のモノマーであって、モノマー混合物の全重量に基づいて、75質量%と30質量%との間の前記第1モノマーと異なる1または複数種の追加の共重合性モノマーを含む工程と、

(C)前記反応媒質を1と7との間のpH、0.5MPaと10MPaとの間の圧力、および25と130との間の温度に維持しながら、ラジカル開始剤の存在下で前記モノマーを重合して、フルオロエラストマー分散系を形成する工程と、

(D)凝固剤を添加することによって、前記分散系からフルオロエラストマーを単離する工程であって、前記凝固剤が、Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺および一価カチオンからなる群から選択されるカチオンを有する塩である工程と、

を含むことを特徴とする、フルオロエラストマーを製造するための乳化重合法。

2. 前記凝固剤が、フルオロエラストマー分散系中に存在する界面活性剤と水溶性塩を形成するように選択されることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

3. 前記凝固剤が、硫酸アルミニウムおよびミョウバンからなる群から選択されることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

4. 前記凝固剤が、硝酸カルシウムおよび硫酸マグネシウムからなる群から選択されることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

5. 前記第1モノマーが、フッ化ビニリデンであることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

6. 前記第1モノマーが、テトラフルオロエチレンであることを特徴とする前記1に記載の乳化重合法。

7. 少なくとも1種類の追加のモノマーが、フッ素含有オレフィンであることを特徴と

する前記 1 に記載の乳化重合法。

8．前記フッ素含有オレフィンが、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、およびクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択されることを特徴とする前記 7 に記載の乳化重合法。

9．少なくとも 1 種類の追加のモノマーが、フッ素含有ビニルエーテルであることを特徴とする前記 1 に記載の乳化重合法。

10．前記フッ素含有ビニルエーテルが、パーフルオロ（アルキルビニル）エーテルであることを特徴とする前記 9 に記載の乳化重合法。

11．前記パーフルオロ（アルキルビニル）エーテルが、パーフルオロ（メチルビニル）エーテルであることを特徴とする前記 10 に記載の乳化重合法。

12．少なくとも 1 種類の追加のモノマーが、プロピレンおよびエチレンからなる群から選択される炭化水素オレフィンであることを特徴とする前記 1 に記載の乳化重合法。

13．前記モノマー混合物が、モノマーの全重量に基づいて、0.05 質量%から 10 質量%の硬化部位モノマーをさらに含むことを特徴とする前記 1 に記載の乳化重合法。

14．前記硬化部位モノマーが、i) 臭素含有オレフィン、ii) ヨウ素含有オレフィン、iii) 臭素含有ビニルエーテル、iv) ヨウ素含有ビニルエーテル、v) ニトリル基を有するフッ素含有オレフィン、vi) ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル、vii) 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、viii) パーフルオロ（2 - フェノキシプロピルビニル）エーテル、および非共役ジエンからなる群から選択されることを特徴とする前記 13 に記載の乳化重合法。

15．工程（C）の間に、前記反応媒質に、連鎖移動剤を添加することを特徴とする前記 1 に記載の乳化重合法。

16．前記フルオロエラストマーが、i) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレン、ii) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン、iii) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよび 4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、iv) フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンおよび 4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、v) フッ化ビニリデン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル、テトラフルオロエチレンおよび 4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、vi) フッ化ビニリデン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル、テトラフルオロエチレンおよび 4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、vii) フッ化ビニリデン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル、テトラフルオロエチレンおよび 1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロペン、viii) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテルおよびエチレン、ix) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル、エチレンおよび 4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、x) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル、エチレンおよび 4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、xi) テトラフルオロエチレン、プロピレンおよびフッ化ビニリデン、xii) テトラフルオロエチレンおよびパーフルオロ（メチルビニル）エーテル、xiii) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテルおよびパーフルオロ（8 - シアノ - 5 - メチル - 3, 6 - ジオキサ - 1 - オクテン）、xiv) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテルおよび 4 - ブロモ - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、xv) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテルおよび 4 - ヨード - 3, 3, 4, 4 - テトラフルオロブテン - 1、および xvi) テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテルおよびパーフルオロ（2 - フェノキシプロピルビニル）エーテルからなる群から選択される共重合単位を含むことを特徴とする前記 1 に記載の乳化重合法。

17．前記フルオロエラストマーが、臭素含有末端基、ヨウ素含有末端基、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される末端基をさらに含むことを特徴とする前記 16

10

20

30

40

50

に記載の乳化重合法。

18．前記1に記載のプロセスによって製造される硬化性フルオロエラストマー。

フロントページの続き

- (72)発明者 アルバート リオイド ムーア
アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン オールド オーチャード ロード
2213
- (72)発明者 ファン リン タン
アメリカ合衆国 19382 ペンシルベニア州 ウェスト チェスター サイドサドル ブレー
ス 133
- (72)発明者 アントニオ ビダル
アメリカ合衆国 19806 デラウェア州 ウィルミントン ロックフォード ロード 10
- (72)発明者 ジェイ・フランシス ウェーナー
アメリカ合衆国 19446 ペンシルベニア州 ランズデール バリー フォージ ロード 1
001 ブリタニー ポアント

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特表2002-513051(JP,A)
特表平07-506873(JP,A)
特開昭58-038706(JP,A)
特開平03-221510(JP,A)
特開昭58-176219(JP,A)
特開平11-029679(JP,A)
特表平11-512133(JP,A)
特開昭51-057790(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00 - 2/60
C08F 6/00 - 6/28
C08F 14/00 - 14/28
C08F 214/00 - 214/28
CA/REGISTRY(STN)