

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 2 月 9 日 (09.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/013894 A1(51) 国際特許分類:
C08F 214/18 (2006.01)(JP). 野村 順平 (NOMURA, Junpei) [JP/JP]; 〒2908566
千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内
Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014215

(22) 国際出願日: 2005 年 8 月 3 日 (03.08.2005)

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒
1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本
鋼業ビル Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-228191 2004 年 8 月 4 日 (04.08.2004) JP
特願2005-090143 2005 年 3 月 25 日 (25.03.2005) JP
特願2005-167065 2005 年 6 月 7 日 (07.06.2005) JP
特願2005-185035 2005 年 6 月 24 日 (24.06.2005) JP(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝
子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)
[JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目
1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 舟木 宙 (FUNAKI,
Hiroshi) [JP/JP]; 〒2908566 千葉県市原市五井海岸
1 0 番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP). 甲斐 義将
(KAI, Yoshimasa) [JP/JP]; 〒2908566 千葉県市原市五
井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP). 神谷
浩樹 (KAMIYA, Hiroki) [JP/JP]; 〒2908566 千葉県市
原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP).
斉藤 正幸 (SAITO, Masayuki) [JP/JP]; 〒2908566 千葉
県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内 Chiba(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: ELASTOMERIC FLUOROCOPOLYMER, COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND CROSSLINKED RUB-
BERS

(54) 発明の名称: 含フッ素弾性共重合体、その組成物および架橋ゴム

(57) Abstract: An elastomeric fluorocopolymer comprising repeating unit (I) derived from tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, vinylidene fluoride, or a fluoromonomer represented by the general formula: $CF_2=CF-O-R^f$ (wherein R^f is saturated perfluoroalkyl of 1 to 8 carbon atoms or perfluoro(alkoxyalkyl)) and repeating units (m) derived from a monomer represented by the general formula: $CR^1R^2=CR^3COOCH=CH_2$ (wherein R^1 and R^2 are each hydrogen, C_{1-10} alkyl, or C_{1-10} alkoxyalkyl containing an ethereal oxygen atom; and R^3 is hydrogen, fluoro, or methyl) at an (m)/(I) mole ratio of 0.0001 to 0.1; and an elastomeric fluorocopolymer composition comprising (A) the above elastomeric fluoro- copolymer, (B) an unsaturated polyfunctional compound, and (C) oxide and/or hydroxide of a divalent metal. The fluorocopolymer and the composition are excellent in crosslinking reactivity and can give crosslinked rubbers excellent in physical properties.(57) 要約: テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、又は $CF_2=CF-O-R^f$ (式中、 R^f は炭素原子数 1 ~ 8 の飽和パーフルオロアルキル基又はパーフルオロ (アルコシアルキル) 基である。) の含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位 (I)、一般式 $CR^1R^2=CR^3COOCH=CH_2$ (R^1 及び R^2 は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、又はエーテル性酸素原子を含む炭素原子数 1 ~ 10 のアルコシアルキル基である。 R^3 は水素原子、フッ素原子又はメチル基である。) に基づく繰り返し単位 (m) を含有し、(m) / (I) = 0.0001 ~ 0.1 (モル比) である含フッ素弾性共重合体。また、(A) 前記含フッ素弾性共重合体、(B) 不飽和多官能性化合物、(C) 2 価金属の酸化物かつ又は水酸化物、を含有する含フッ素弾性共重合体組成物。含フッ素弾性共重合体及び含フッ素弾性共重合体組成物は架橋反応性に優れ、架橋ゴム性に優れるその架橋ゴムを与える。

WO 2006/013894 A1

明 細 書

含フッ素弾性共重合体、その組成物および架橋ゴム

技術分野

[0001] 本発明は、架橋反応性に優れる含フッ素弾性共重合体、含フッ素弾性共重合体組成物、および架橋物性に優れた架橋ゴムに関する。

背景技術

[0002] 含フッ素弾性共重合体(以下、フッ素ゴムともいう。)として、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、テトラフルオロエチエレン／プロピレン系共重合体、テトラフルオロエチエレン／パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体等が知られている。

[0003] これらの含フッ素弾性共重合体は、耐熱性、耐油性、耐薬品性等に優れることから、通常材料が耐えないような過酷な環境に適用されている。しかし、含フッ素弾性共重合体は、反応性に乏しいため架橋反応性や他材料との接着性が充分でなく、従来より反応性官能基を導入し、反応性を向上する方法が提案されている(例えば、特開平11-116634号公報を参照。)

[0004] 一般に、ゴム材料では、一部の熱可塑性エラストマーを除いて、架橋反応により適切な物理特性を発現する必要がある。含フッ素弾性共重合体においても分子の中に架橋反応性の官能基が導入されている。フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体については、反応性官能基としては、ヨウ素原子(例えば、建元正祥、高分子論文集、49(10)、765-783(1992)を参照。)や不飽和結合(例えば、特開昭62-56887号公報を参照。)が提案されている。

[0005] テトラフルオロエチエレン／プロピレン系共重合体は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体よりも耐薬品性、特に耐アミン性や耐高温蒸気性に優れている(例えば、特開平6-306242号公報を参照。)。該共重合体については、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$ 等の架橋反応性の官能基を含有するモノマーを共重合する方法が提案されたが(例えば、特公昭62-56887号公報を参照。)、その効果は充分ではな

かった。

[0006] また、テトラフルオロエチレン／プロピレン／フッ化ビニリデン系共重合体は、ポリオール架橋剤を用いると、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系共重合体を混入したり、シリカなどの酸性フィラーを併用すると、架橋阻害を起こしやすいという問題があった。

[0007] そこで、ヨウ素原子を含まず、煩雑な工程を経ないで、分子中に架橋反応性の官能基を導入した架橋可能な含フッ素弾性共重合体の開発が要請されている。また、該含フッ素弾性共重合体を含有する組成物であって、架橋反応性の優れた組成物の開発が要請されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、架橋反応性に優れる含フッ素弾性共重合体、架橋反応性に優れる含フッ素弾性共重合体組成物、およびそれを架橋して得られる架橋ゴム物性に優れる架橋ゴムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンおよび一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ (式中、 R^f は炭素原子数1～8の飽和パーフルオロアルキル基またはパーフルオロ(アルコシアルキル)基である。) で表されるパーフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる1種以上の含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位 (l) と、一般式 $\text{CR}^1\text{R}^2=\text{CR}^3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ (式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、またはエーテル性酸素原子を含む炭素原子数1～10のアルコシアルキル基である。 R^3 は水素原子、フッ素原子またはメチル基である。) で表されるビニルエステルモノマーに基づく繰り返し単位 (m) と、必要に応じて、エチレン、プロピレンおよび一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^4$ (式中、 R^4 は炭素原子数1～8の飽和アルキル基またはアルコシアルキル基である。) で表されるビニルエーテルからなる群から選ばれる1種以上の炭化水素モノマーに基づく繰り返し単位 (n) と、を含有し、 $(m) / ((l) + (n)) = 0.0001 \sim 0.1$ (モル比) であることを特徴とする含フッ素弾性共重合体を提供する。

[0010] また、本発明は、前記繰り返し単位(n)を含有し、 $(n)/(l) = 1/99 \sim 70/30$ (モル比)である前記含フッ素弾性共重合体を提供する。

また、本発明は、前記ビニルエステルモノマーにおける R^2 および R^3 が水素原子である前記含フッ素弾性共重合体を提供する。

また、本発明は、前記ビニルエステルモノマーがクロトン酸ビニルである前記含フッ素弾性共重合体を提供する。

また、本発明は、前記含フッ素モノマーがテトラフルオロエチレンであり、前記炭化水素モノマーがプロピレンであり、 $(n)/(l) = 40/60 \sim 60/40$ (モル比)であり、 $(m)/((l) + (n)) = 0.0001 \sim 0.05$ (モル比)である前記含フッ素弾性共重合体を提供する。

[0011] また、本発明は、前記含フッ素モノマー、前記ビニルエステルモノマー、及び必要に応じて前記炭化水素モノマーを、ラジカル重合開始剤の存在下にラジカル共重合を実施することを特徴とする前記含フッ素弾性共重合体の製造方法を提供する。

また、本発明は、前記ラジカル共重合が、水性媒体、乳化剤の存在下の乳化重合である前記含フッ素弾性共重合体の製造方法を提供する。

また、本発明は、前記ラジカル共重合が連鎖移動剤存在下の重合であり、該連鎖移動剤がアルコール類かつ／又はハイドロカーボン類である前記含フッ素弾性共重合体の製造方法を提供する。

[0012] また、本発明は、(A)前記含フッ素弾性共重合体、(B)不飽和多官能性化合物、および(C)2価金属の酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1種、を含有することを特徴とする含フッ素弾性共重合体組成物を提供する。

また、本発明は、さらに、(D)有機過酸化物を含有している前記含フッ素弾性共重合体組成物を提供する。

また、本発明は、前記繰り返し単位(n)を含有し、 $(n)/(l) = 1/99 \sim 70/30$ (モル比)である前記含フッ素弾性共重合体組成物を提供する。

また、本発明は、前記ビニルエステルモノマーにおける R^2 および R^3 が水素原子である前記含フッ素弾性共重合体組成物を提供する。

また、本発明は、前記ビニルエステルモノマーがクロトン酸ビニルである前記含フッ

素弾性共重合体組成物を提供する。

また、本発明は、前記含フッ素モノマーがテトラフルオロエチレンであり、前記炭化水素モノマーがプロピレンであり、 $(n)/(l) = 40/60 \sim 60/40$ (モル比) であり、 $(m)/((l) + (n)) = 0.0001 \sim 0.05$ (モル比) である前記含フッ素弾性共重合体組成物を提供する。

また、本発明は、前記含フッ素弾性共重合体を架橋させてなる架橋ゴムを提供する。

また、本発明は、前記含フッ素弾性共重合体組成物を架橋させてなる架橋ゴムを提供する。

発明の効果

- [0013] 本発明の含フッ素弾性共重合体は、ゴム弾性に優れ、架橋反応性に優れるフッ素ゴムである。本発明の含フッ素弾性共重合体組成物は、ゴム弾性に優れ、架橋反応性に優れ、速い架橋速度を発揮できる。また、種々の配合物を配合しても、架橋阻害を生起しない。また、本発明の含フッ素弾性共重合体及び含フッ素弾性共重合体組成物を架橋して得られる架橋ゴムは、架橋ゴム物性に優れ、特に耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐熱性、耐候性等に優れる。

発明を実施するための最良の形態

- [0014] 本発明の含フッ素弾性共重合体は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、一般式 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}^f$ (式中、 R^f は炭素原子数1～8の飽和パーフルオロアルキル基またはパーフルオロ(アルコキシアルキル)基である。) で表されるパーフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる1種以上の含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位(l)を含有する。
- [0015] 以下、テトラフルオロエチレンをTFE、ヘキサフルオロプロピレンをHFP、フッ化ビニリデンをVdF、一般式 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{O} - \text{R}^f$ で表されるパーフルオロビニルエーテルをPAVE、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)をPMVE、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)をPPVEという。
- [0016] PAVEとしては、PMVE、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、PPVE、パーフルオロ(エトキシエチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロポキシプロピルビニルエー

テル)等が挙げられる。PAVEとしては、PMVE及びPPVEが好ましい。

- [0017] 前記含フッ素弾性共重合体は、含フッ素モノマーを1種のみ用いた共重合体であってもよいし、含フッ素モノマーを2種以上組み合わせて用いた共重合体であってもよいが、含フッ素モノマーを1種のみ用いた含フッ素弾性共重合体が好ましい。含フッ素モノマーを1種のみ用いた含フッ素弾性共重合体としては、TFE系共重合体が好ましい。
- [0018] 本発明の含フッ素弾性共重合体は、含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位(l)と共に、一般式 $CR^1R^2=CR^3COOCH=CH_2$ (式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、またはエーテル性酸素原子を含む炭素原子数1～10のアルコキシアルキル基である。 R^3 は水素原子、フッ素原子またはメチル基である。)で表されるビニルエステルモノマーに基づく繰り返し単位(m)を含有する。
- [0019] 前記ビニルエステルモノマーとしては、 R^2 および R^3 が水素原子であることが好ましい。具体例としては、 R^1 がメチル基であり R^2 および R^3 が水素原子であるクロトン酸ビニルや、 R^1 、 R^2 および R^3 が水素原子であるメタクリル酸ビニルが好ましく、クロトン酸ビニルがより好ましい。前記ビニルエステルモノマーは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0020] 前記ビニルエステルモノマーは、炭素－炭素不飽和二重結合を2つ持っているもので、一方の炭素－炭素不飽和二重結合が含フッ素モノマーとの共重合に使用され、他の炭素－炭素不飽和二重結合は架橋反応に供するために、含フッ素弾性共重合体に残存する。
- [0021] 本発明の含フッ素弾性共重合体は、繰り返し単位(l)および(m)に加え、エチレン、プロピレン、一般式 $CH_2=CH-O-R^4$ (式中、 R^4 は炭素原子数1～8の飽和アルキル基またはアルコキシアルキル基である。)で表されるビニルエーテルからなる群から選ばれる1種以上の炭化水素モノマーに基づく繰り返し単位(n)を含有することが好ましい。前記炭化水素モノマーとしては、エチレン(以下、Eという。)及びプロピレン(以下、Pという。)がより好ましく、Pが最も好ましい。炭化水素モノマーは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0022] 本発明の含フッ素弾性共重合体において、繰返し単位比(n)/(l)は1/99~70/30(モル比)であることが好ましく、20/80~65/35(モル比)がより好ましく、60/40~40/60(モル比)がさらに好ましい。この範囲にあると、含フッ素弾性共重合体は、架橋ゴム物性に優れ、耐熱性および耐薬品性、低温特性が良好である。
- [0023] 前記ビニルエステルモノマーに基づく繰返し単位(m)の含有量は、 $(m)/((l) + (n)) = 0.0001 \sim 0.1$ (モル比)の割合であり、 $(m)/((l) + (n)) = 0.0001 \sim 0.05$ (モル比)の割合が好ましく、 $(m)/((l) + (n)) = 0.0005 \sim 0.01$ (モル比)の割合がより好ましく、 $(m)/((l) + (n)) = 0.001 \sim 0.008$ (モル比)の割合が特に好ましい。この範囲にあると、含フッ素弾性共重合体は架橋反応性に優れ、得られる架橋ゴムは、引張り強度、耐薬品性、耐熱性、圧縮永久歪み等の架橋ゴム物性に優れる。
- [0024] 本発明の含フッ素弾性共重合体の具体例としては、TFE/P系共重合体、TFE/P/VdF系共重合体、VdF/HFP系共重合体、TFE/VdF/HFP系共重合体、TFE/PAVE系共重合体、TFE/PMVE系共重合体、TFE/PPVE系共重合体、TFE/PMVE/PPVE系共重合体、VdF/PAVE系共重合体、E/PAVE系共重合体、E/HFP系共重合体等が挙げられる。
- [0025] TFE/P系共重合体、TFE/P/VdF系共重合体、VdF/HFP系共重合体、TFE/VdF/HFP系共重合体、TFE/PPVE系共重合体、TFE/PMVE/PPVE系共重合体等が好ましい。
- [0026] 前記含フッ素弾性共重合体は、以下の共重合組成であることがより好ましい。共重合組成が以下の範囲であると、架橋ゴムは架橋ゴム物性に優れ、耐熱性及び耐薬品性、低温特性、ゴム弾性が良好である。
- TFE/P系共重合体においてTFEに基づく繰返し単位/Pに基づく繰返し単位=40/60~60/40(モル比)、
- TFE/P/VdF系共重合体においてTFEに基づく繰返し単位/Pに基づく繰返し単位/VdFに基づく繰返し単位=40~60/60~40/1~10(モル比)、
- VdF/HFP系共重合体においてVdFに基づく繰返し単位/HFPに基づく繰返し単位=20/80~95/5(モル比)、

TFE/VdF/HFP系共重合体においてTFEに基づく繰返し単位/VdFに基づく繰返し単位/HFPに基づく繰返し単位=20~40/20~40/20~40(モル比)、

TFE/PAVE系共重合体においてTFEに基づく繰返し単位/PAVEに基づく繰返し単位=40/60~70/30(モル比)、

TFE/PMVE系共重合体においてTFEに基づく繰返し単位/PMVEに基づく繰返し単位=40/60~70/30(モル比)、

TFE/PPVE系共重合体においてTFEに基づく繰返し単位/PPVEに基づく繰返し単位=40/60~70/30(モル比)、

TFE/PMVE/PPVE系共重合体においてTFEに基づく繰返し単位/PMVEに基づく繰返し単位/PPVEに基づく繰返し単位=40~70/3~57/3~57(モル比)、

VdF/PAVE系共重合体においてVdFに基づく繰返し単位/PAVEに基づく繰返し単位=60/40~95/5、

E/PAVE系共重合体においてEに基づく繰返し単位/PAVEに基づく繰返し単位=40/60~60/40(モル比)、

E/HFP系共重合体においてEに基づく繰返し単位/HFPに基づく繰返し単位=40/60~60/40(モル比)。

[0027] 前記含フッ素弾性共重合体のムーニー粘度は、20~150が好ましく、30~150がより好ましい。ムーニー粘度は、分子量の目安であり、大きいと分子量が高く、小さいと分子量が低いことを示す。この範囲にあると含フッ素弾性共重合体の加工性と架橋ゴム物性が良好である。該ムーニー粘度は、JIS K6300に準じて、直径38.1mm、厚さ5.54mmの大ローターを用い、100℃で、予熱時間を1分、ローター回転時間を4分に設定して測定される値である。

[0028] 本発明の含フッ素弾性共重合体の製造方法としては、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等が挙げられる。また、開始反応には、ラジカル重合開始剤、レッドックス重合開始剤、熱、放射線等を用いることができる。分子量及び共重合組成の調整、生産性に優れることから、乳化重合が好ましい。

[0029] 本発明の含フッ素弾性共重合体の製造方法としては、前記含フッ素モノマー、前記ビニルエステルモノマー、及び必要に応じて前記炭化水素モノマーを、ラジカル重合開始剤の存在下にラジカル重合を実施する。また、ラジカル重合を連鎖移動剤の存在下に実施することが好ましい。さらに、前記ラジカル重合が、水性媒体、乳化剤の存在下の乳化重合であることがより好ましい。

[0030] 水性媒体としては、水、又は水溶性有機溶媒を含有する水が好ましい。水溶性有機溶媒としては、tert-ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール等が挙げられる。tert-ブタノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。水性媒体が水溶性有機溶媒を含有する場合には、その含有量は、水の100質量部に対して1～50質量部が好ましく、3～20質量部がより好ましい。

[0031] 乳化剤としては、ラテックスの機械的及び化学的安定性に優れるイオン性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤がより好ましい。アニオン性乳化剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の炭化水素系乳化剤、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘキサン酸アンモニウム等の含フッ素アルキルカルボン酸塩、一般式 $F(CF_2)_nO(CF(X)CF_2)_mCF(X)COOA$ (ここで、Xはフッ素原子又は炭素原子数1～3のパーフルオロアルキル基、Aは水素原子、アルカリ金属、 NH_4 、nは2～10の整数、mは0又は1～3の整数である。)で表される含フッ素乳化剤等が好ましい。

[0032] $F(CF_2)_nO(CF(X)CF_2)_mCF(X)COOA$ で表される含フッ素乳化剤としては、 $F(CF_2)_3O(CF(CF_3)CF_2)_2CF(CF_3)COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_2O(CF_2CF_2)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_4O(CF_2CF_2)_2CF_2COONH_4$ 、 $F(CF_2)_2OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_2O(CF_2CF_2)_2CF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_3OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_3O(CF_2CF_2)_2CF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_4OCF_2CF_2OCF_2COONa$ 、 $F(CF_2)_2O(CF_2CF_2)_2CF_2COONa$ 等が挙げられる。

[0033] 乳化剤としては、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、 $F(CF_2)_8CO_2NH_4$

COONH_4 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ および $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COONH}_4$ がより好ましい。

乳化剤の含有量は、水性媒体の100質量部に対して、0.01～15質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましい。

[0034] 乳化重合で使用されるラジカル重合開始剤としては、水溶性開始剤が好ましく、その具体例としては、過硫酸アンモニウム塩などの過硫酸類、過酸化水素、ジコハク酸過酸化物、アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩などの有機系開始剤、過硫酸類又は過酸化水素とヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム等の還元剤との組合せからなるレドックス系開始剤、さらにこれらに少量の鉄、第一鉄塩、硫酸銀などを共存させた系の無機系開始剤等が挙げられる。好ましくは、過硫酸アンモニウム／ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム／硫酸第一鉄系であり、この系にさらにキレート剤としてエチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩を加えることがより好ましい。重合開始剤の含有量は、共重合に用いるモノマーに対して0.0001～3質量%が好ましく、0.001～1質量%がより好ましい。

[0035] なお、レドックス系開始剤を用いる場合には、pH緩衝剤を併用することが好ましい。pH緩衝剤としては、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、炭酸ナトリウムなどの無機塩類を用いることができ、リン酸水素二ナトリウム2水和物、リン酸水素二ナトリウム12水和物等が挙げられる。

[0036] 本発明の含フッ素弾性共重合体の分子量を調整するために、重合時に連鎖移動剤を用いることが好ましい。連鎖移動剤としては、アルコール類、ハイドロカーボン類、メルカプタン類、クロロフルオロハイドロカーボン類、 $\text{R}^{\text{f}2}\text{I}_2$ (ここで、 $\text{R}^{\text{f}2}$ は炭素数1～16の飽和ポリフルオロアルキレン基)、 $\text{R}^{\text{f}3}\text{IBr}$ (ここで、 $\text{R}^{\text{f}3}$ は炭素数1～16の飽和ポリフルオロアルキレン基)等を用いることができる。

[0037] アルコール類としては、メタノール、エタノール等の1級アルコール類、1-メチルプロパノール(2-ブタノールともいう)、1-メチルブタノール(2-ペンタノールともいう)、1-メチルペンタノール(2-ヘキサノールともいう)、1-メチルヘキサノール(2-ヘプタノールともいう)、1-メチルヘプタノール(2-オクタノールともいう)、1-エチルヘキサノール(3-オクタノールともいう)、1-プロピルペンタノール(4-オクタノール

ともいう)等の2級アルコール類等が挙げられる。

ハイドロカーボン類としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。

メルカプタン類としては、tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクタデシルメルカプタン等が挙げられる。

クロロフルオロハイドロカーボン類としては、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン等が挙げられる。

$R^{f2}I_2$ としては、1, 4-ジヨードパーフルオロブタン等が挙げられる。また、 $R^{f3}IBr$ としては、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン等が挙げられる。

連鎖移動剤としては、アルコール類又はハイドロカーボン類が好ましく、1-メチルプロパノール、1-メチルヘプタノール及びプロパンからなる群から選ばれる1種以上がより好ましい。

- [0038] 重合圧力及び温度等の重合条件は、モノマー組成、ラジカル重合開始剤の分解温度等により適宜選択される。通常、重合圧力は0.1～20MPaGが好ましく、0.3～10MPaGがより好ましく、0.3～5MPaGが最も好ましい。重合温度は0～100℃が好ましく、10～90℃がより好ましく、20～80℃が最も好ましい。

前記乳化重合で得られる含フッ素弾性共重合体のラテックスを公知の方法で凝集させて含フッ素弾性共重合体を単離する。凝集には、金属塩の添加、塩酸等の無機酸の添加、機械的剪断、凍結解凍等の方法が用いられる。

- [0039] 本発明の架橋ゴムは、含フッ素弾性共重合体を架橋させてなる。本発明の架橋ゴムは、充填剤等を配合しないで含フッ素弾性共重合体自体を成形した後、放射線照射等の方法で架橋して得られる。また、含フッ素弾性共重合体に有機過氧化物等の架橋剤のみを配合して得た含フッ素弾性共重合体組成物を、加熱架橋しても得られる。有機過氧化物の含有量は、含フッ素弾性共重合体の100質量部に対して、0.3～10質量部が好ましく、0.3～5質量部がより好ましく、0.5～3質量部が最も好ましい。この範囲にあると引張り強度と伸びのバランスに優れた架橋ゴムが得られる。充填剤を配合しない架橋ゴムは、微量の金属等の不純物の含有量が少なく、半導体製造工程用部品や電子部品等の用途に有用である。

[0040] 本発明の架橋ゴムは、通常、含フッ素弾性共重合体は、架橋剤、充填剤、架橋助剤等を配合して組成物とし、成形し、加熱架橋される。架橋剤としては、有機過酸化物、ポリオール、アミン化合物等が使用され、特に、架橋ゴムの生産性、耐熱性、耐薬品性に優れる有機過酸化物が好ましい。

[0041] 本発明の含フッ素弾性共重合体組成物は、(A)含フッ素弾性共重合体、(B)不飽和多官能性化合物、および(C)2価金属の酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1種、を含有する。

本発明の含フッ素弾性共重合体組成物における(A)成分としては、上記の含フッ素弾性共重合体が用いられる。

[0042] 本発明の含フッ素弾性共重合体組成物における(B)成分の不飽和多官能性化合物の具体例としては、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートオリゴマー、トリメタリルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、トリアリルトリメリテート、m-フェニレンジアミンビスマレイミド、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、N, N', N'', N'''-テトラアリルテレフタールアミド、ポリメチルビニルシロキサン、ポリメチルフェニルビニルシロキサン等のビニル基含有シロキサンオリゴマー等が挙げられる。

これらのうち、特に、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレートが好ましく、トリアリルイソシアヌレートがより好ましい。

[0043] (B)成分の不飽和多官能性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(B)成分の不飽和多官能性化合物を含有することにより、架橋時に含フッ素弾性共重合体組成物の架橋効率を高くすることができる。

(B)成分の不飽和多官能性化合物の含有量は、含フッ素弾性共重合体100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.5~7質量部がより好ましい。この範囲にあると強度と伸びのバランスのとれた架橋ゴム物性が得られる。

[0044] 本発明の含フッ素弾性共重合体組成物には、(C)成分として、2価金属の酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1種が含有される。これにより、含フッ素弾性共重合体を架橋させる時に、架橋速度が著しく速くなり、優れた物性を示す架橋物を

得ることができる。2価金属の酸化物の具体例としては、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛等の2価金属の酸化物が好ましい。2価金属水酸化物の具体例としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。2価金属の酸化物および2価金属の水酸化物は、それぞれ単独で用いてもよいし、両者を併用してもよい。また、2価金属の酸化物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、2価金属の水酸化物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(C)成分の含有量は、含フッ素弾性共重合体の100質量部に対して0.1～10質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。この範囲にあると強度と伸びのバランスに優れる架橋ゴム物性が得られる。

[0045] 本発明の含フッ素弾性共重合体組成物には、架橋剤を含有させてもよい。

架橋剤としては、有機過酸化物、ポリオール、アミン化合物等が使用され、特に、架橋ゴムの生産性、耐熱性、耐薬品性に優れる有機過酸化物が好ましい。

[0046] 本発明において使用される(D)成分の有機過酸化物は、 $-O-O-$ 結合を持つ有機過酸化物であり、具体例としては、ジtert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、 α, α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ)-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3等のジアルキルパーオキシド類、1,1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。これらのうち、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。

[0047] 有機過酸化物の含有量は、含フッ素弾性共重合体の100質量部に対して、0.3～10質量部が好ましく、0.3～5質量部がより好ましく、0.5～3質量部が最も好ましい。この範囲にあると引張り強度と伸びのバランスに優れた架橋ゴムが得られる。

[0048] 本発明の含フッ素弾性共重合体組成物には、補強材、充填材、添加剤などを適宜含有させてもよい。補強材、充填材としては、従来架橋ゴムの製造に際して通常使用

されるゴム補強材や、充填材などが挙げられる。例えば、チャンネルブラック、ファーンブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラックやホワイトカーボン、炭酸マグネシウム、表面処理した炭酸カルシウムなどの無機補強材、炭酸カルシウム、クレー、タルク、シリカ、珪藻土、アルミナ、硫酸バリウムなどの無機充填材や、その他の充填材が挙げられる。添加剤としては、顔料、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、内部離型剤などの添加剤などが挙げられる。補強材、充填材、添加剤は、それぞれ1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。補強材の配合量は、適宜選定すればよいが、含フッ素弾性共重合体100質量部に対して1～100質量部が好ましい。充填材の配合量は、適宜選定すればよいが、含フッ素弾性共重合体100質量部に対して1～100質量部が好ましい。

[0049] また、本発明の含フッ素弾性共重合体組成物には、他のフッ素ゴム、EPDM(エチレンプロピレンゴム)、シリコーンゴム、アクリルゴム、その他のゴムや、フッ素樹脂等の樹脂などの1種以上を配合してもよい。

[0050] 本発明の含フッ素弾性共重合体組成物の製造に際しては、含フッ素弾性共重合体、不飽和多官能性化合物、2価金属の酸化物および／または水酸化物、および必要に応じて有機過酸化物、フッ素ゴム、その他の補強材、充填材、添加剤などを十分均一に混合することが望ましい。かかる混合は、従来通常使用されているゴム混練用ロール、ニーダーまたはバンバリーミキサー等によって行われ得る。混合時の作業条件は特に限定されないが、通常は30～80℃程度の温度で約10～60分間混練することによって、添加配合物を含フッ素弾性共重合体に十分分散混合し得る。また、かかる添加配合物を適当な溶媒中に溶解分散し、懸濁溶液とすることも可能である。さらに、混合を最初から媒体中で行ういわゆるウェット混合も可能である。このような場合にはロール、ボールミル、ホモジナイザー等の混合機を用いることによって溶液状の配合組成物が得られる。なお、混合時の作業条件や操作は、使用原料および配合物の種類や目的に応じて最適条件を選定して行うのが望ましい。

[0051] 本発明の含フッ素弾性共重合体組成物は、通常の金型成形の他、押し出し、トランスファー、カレンダー、ロールコート、はけ塗り、含浸等の成形加工法により、シール、パッキン、シート、パイプ、ロッド、チューブ、アングル、チャンネル、引布、塗布板のご

とき成形物などに成形加工され得るものであり、その他各種成形加工法により異形品、特殊成形品、例えばスポンジ状ラバーなどにも成形加工され得るものである。

このように成形加工された本発明の含フッ素弾性共重合体組成物は、後述のごとき架橋手段によって架橋物にされ得る。

[0052] 本発明において、架橋は、加熱による架橋、放射線照射による架橋などが好ましい。照射する放射線としては、電子線、紫外線などが挙げられる。

架橋を行う際の操作は、従来通常使用されている操作を採用し得る。

[0053] 加熱による架橋としては、例えば、成形型中で加圧しながら加熱する操作が採用され、また押し出し、カレンダーロールなどで成形した後、加熱炉中または蒸気釜中で加熱する操作が採用され得る。架橋時の作業条件などは、使用原料や配合に応じて最適条件を選定して行うのが望ましい。

[0054] 加熱架橋時の温度は、通常60～250℃程度、好ましくは120～200℃程度が採用され得る。また、加熱時間は特に限定されないが、有機過酸化物を配合する場合、有機過酸化物の種類に応じて1分間～3時間の範囲であり、好ましくは5分間～2時間の範囲内で選定される。加熱温度を高くすれば、加熱時間を短縮し得る。なお、得られる架橋物の再加熱処理も採用可能であり、物理的性質の向上に役立つものである。例えば150～250℃、好ましくは180℃～230℃の温度で、2～25時間程度の再加熱処理などが採用され得る。

[0055] 有機過酸化物を配合した場合の加熱架橋では、含フッ素弾性共重合体に、不飽和多官能性化合物、2価金属の酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1種、および有機過酸化物を配合した組成物を、加熱する。加熱することにより、該含フッ素弾性共重合体中の不飽和結合および不飽和多官能性化合物の不飽和結合により有機過酸化物架橋が進行するものと考えられる。ここで、該含フッ素弾性共重合体は、2価金属の酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1種を配合することによって架橋反応への活性がより高くなるため、効果的に有機過酸化物架橋が進行し、得られる架橋物の耐熱性や耐油性および耐薬品性も良好となると推定される。

[0056] 放射線照射架橋の好適な具体例としては、本発明の含フッ素弾性共重合体組成物を適当な溶媒中に溶解分散した懸濁溶液を塗布などにより成形し、乾燥させた後

に、放射線照射するものや、本発明の含フッ素弾性共重合体組成物を押出し成形し、放射線照射するものなどが挙げられる。

[0057] 放射線照射架橋用の塗布成形の条件は、特に限定されないが、通常常温付近で行えばよく、また、乾燥温度は、特に限定されないが、40～100℃が好ましい。

放射線照射架橋用の成形品の成形温度の条件は、成形加工法に応じて適宜選定すればよい。放射線照射架橋用の押出成形の条件は、特に限定されないが、50℃～250℃が好ましく、70℃～230℃が特に好ましい。

電子線照射における照射量は、適宜選定すればよいが、0.1～30Mradが好ましく、1～20Mradが好ましい。

[0058] 放射線照射架橋では、含フッ素弾性共重合体に、不飽和多官能性化合物および2価金属の酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1種を配合した組成物に、放射線照射することにより、該含フッ素弾性共重合体中の不飽和結合および不飽和多官能性化合物の不飽和結合により架橋が進行するものと考えられる。ここで、該含フッ素弾性共重合体は、2価金属の酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1種を配合することによって架橋反応への活性がより高くなるため、効果的に架橋が進行し、得られる架橋物の耐熱性や耐油性および耐薬品性も良好となると推定される。

実施例

[0059] 以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、含フッ素弾性共重合体の共重合組成、ムーニー粘度及び架橋ゴムの物性は、以下の方法により測定した。

[0060] [含フッ素弾性共重合体の共重合組成]含フッ素弾性共重合体を重水素化テトラヒドロフランに溶解し、¹³C-NMRを測定して共重合組成を分析した。

[0061] [ムーニー粘度]JIS K6300に準じて、直径38.1mm、厚さ5.54mmの大ローターを用い、100℃で、予熱時間を1分、ローター回転時間を4分に設定して測定された粘度を示す。値が大きい程、間接的に高分子量であることを示す。

[0062] [架橋ゴムの物性]含フッ素弾性共重合体の100質量部に対して、カーボンブラック25質量部、トリアリルイソシアヌレート3質量部、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(日本油脂製パーカドックス14)の1質量部を2本ロールで

混練し、含フッ素弾性共重合体組成物を得た。ついで、170℃の熱プレスで20分間一次架橋を実施し、200℃のオープン内で4時間の二次架橋を行った。得られた架橋ゴムの引張強さ及び破断伸び(以下、単に「伸び」という)はJIS K6251に準じて測定した。また、硬度はJIS K6253に準じて測定した。

[0063] [実施例1 (TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体)]

攪拌用アンカー翼を備えた内容積3200mLのステンレス製耐圧反応器を脱気した後、1600gのイオン交換水、40gのリン酸水素二ナトリウム12水和物、0.5gの水酸化ナトリウム、97gのtert-ブタノール、9gのラウリル硫酸ナトリウム、2.5gの過硫酸アンモニウムを加えた。さらに予め200gのイオン交換水に0.4gのエチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩・2水和物(以下、EDTAという。)及び0.3gの硫酸第一鉄7水和物を溶解させた水溶液を投入した。ついで、40℃で、TFE/P=85/15(モル比)のモノマー混合ガスを、反応器内圧が2.50MPaGになるように圧入した。アンカー翼を300rpmで回転させ、水酸化ナトリウムでpHを10.0に調整したヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム2水和物(以下、ロングリットともいう。)の2.5質量%水溶液(以下、ロングリット2.5質量%水溶液という。)を添加し、重合反応を開始させた。以降、ロングリット2.5質量%水溶液を高圧ポンプを用いて連続的に添加した。

[0064] 重合の進行に伴い圧力が低下するので、反応器内圧が2.49MPaGに降下した時点で、TFE/P=56/44(モル比)の混合ガスを自圧で圧入し、反応器内圧を2.51MPaGまで昇圧させた。これを繰り返し、反応器内圧を2.49~2.51MPaGに保持し、重合反応を続けた。TFE/P混合ガスの添加量が50gになった時点で、あらかじめ調製しておいたクロトン酸ビニル/tert-ブタノール=5/95(質量比)溶液の4mLを反応器内に窒素背圧で圧入した。以降、TFE/P混合ガスの添加量が330gまで、20g毎に該クロトン酸ビニルのtert-ブタノール溶液の4mLを添加し、合計60mL圧入した。TFE/P混合ガスの添加量の総量が400gとなった時点で、ロングリット2.5質量%水溶液の添加を停止し、反応器内温を10℃に冷却し、重合反応を停止し、TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体ラテックスを得た。ロングリット2.5質量%水溶液の使用量は23gであった。重合時間は約3.5時間であった。

[0065] 該ラテックスを塩化カルシウムの5質量%水溶液に添加して、塩析によりラテックス

を凝集させ、TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体を析出させた。該共重合体を濾取し、イオン交換水により洗浄し、120℃のオーブンで12時間乾燥させ、白色のTFE/P/クロトン酸ビニル共重合体の398gを得た。

[0066] 該共重合体の赤外スペクトルには、 1700cm^{-1} 付近に炭素－炭素二重結合に基づく吸収が確認された。該共重合体の組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位/クロトン酸ビニルに基づく繰り返し単位＝55.3/44.7/0.17(モル比)であった。ムーニー粘度は、135であった。該TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体の架橋ゴム物性を表1に示す。

[0067] [実施例2(TFE/P/メタクリル酸ビニル共重合体)]

クロトン酸ビニルに替えて、メタクリル酸ビニルを用いる以外は実施例1と同様にして、TFE/P/メタクリル酸ビニル共重合体ラテックスを得た。ロングリット2.5質量%水溶液の使用量は17gであった。重合時間は約3時間であった。

[0068] 実施例1と同様にして、該ラテックスを塩析し、析出した共重合体の洗浄、乾燥により、白色のTFE/P/メタクリル酸ビニル共重合体の398gを得た。該共重合体の赤外スペクトルには、約 1700cm^{-1} に炭素－炭素二重結合に基づく吸収が確認された。該共重合体の組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位/メタクリル酸ビニルに基づく繰り返し単位＝53.6/46.4/0.13(モル比)であった。ムーニー粘度は、145であった。該TFE/P/メタクリル酸ビニル共重合体の架橋ゴム物性を表1に示す。

[0069] [比較例1(TFE/P共重合体)]

クロトン酸ビニルを使用しない以外は実施例1と同様にして、TFE/P共重合体のラテックスを得た。ロングリット2.5質量%水溶液の使用量は28.5gであった。重合時間は約2.8時間であった。

実施例1と同様にして、該ラテックスを塩析し、析出した共重合体の洗浄、乾燥により、白色のTFE/P共重合体の398gを得た。該共重合体の組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位＝55.8/44.2(モル比)であった。ムーニー粘度は、130であった。TFE/P共重合体の赤外スペクトルには、炭素－炭素二重結合に基づく吸収が確認されなかった。該TFE/P共重合体の架橋ゴム物性を表

1に示す。

[0070] [実施例3(連鎖移動剤として1-メチルプロパノールを用いたTFE/P/クロトン酸ビニル共重合体)]

攪拌用アンカー翼を備えた内容積3200mLのステンレス製耐圧反応器を脱気した後、1590gのイオン交換水、57gのリン酸水素二ナトリウム12水和物、1gの水酸化ナトリウム、97gのtert-ブタノール、9gのラウリル硫酸ナトリウム、4.2gの過硫酸アンモニウム、9gの1-メチルプロパノールを加えた。さらに予め200gのイオン交換水に0.4gのEDTA及び0.3gの硫酸第一鉄7水和物を溶解させた水溶液を投入した。ついで、40℃で、TFE/P=88/12(モル比)のモノマー混合ガスを、反応器内圧が2.50MPaGになるように圧入した。アンカー翼を300rpmで回転させ、水酸化ナトリウムでpHを10.0に調整したロングリット4.6質量%水溶液を添加し、重合反応を開始させた。以降、ロングリット4.6質量%水溶液を高圧ポンプを用いて連続的に添加した。

[0071] 重合の進行に伴い圧力が低下するので、反応器内圧が2.49MPaGに降下した時点で、TFE/P=56/44(モル比)の混合ガスを自圧で圧入し、反応器内圧を2.51MPaGまで昇圧させた。これを繰り返し、反応器内圧を2.49～2.51MPaGに保持し、重合反応を続けた。TFE/P混合ガスの添加量が10gになった時点であらかじめ調製しておいたクロトン酸ビニル/tert-ブタノール=4/96(質量比)溶液の1mLを反応器内に窒素背圧で圧入した。以降、TFE/P混合ガスの添加量が390gまで、10g毎に該クロトン酸ビニル/tert-ブタノール溶液の1mLを添加し、合計39mL圧入した。TFE/P混合ガスの添加量の総量が400gとなった時点で、ロングリット4.6質量%水溶液の添加を停止し、反応器内温を10℃に冷却し、重合反応を停止し、TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体ラテックスを得た。ロングリット4.6質量%水溶液の使用量は26gであった。重合時間は約4時間であった。

[0072] 実施例1と同様にして、該ラテックスを塩析し、析出した共重合体の洗浄、乾燥により、白色のTFE/P/クロトン酸ビニル共重合体の390gを得た。

該共重合体の赤外スペクトルには、 1700cm^{-1} 付近に炭素-炭素二重結合に基づく吸収が確認された。該共重合体の組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基

づく繰返し単位／クロトン酸ビニルに基づく繰返し単位＝54.7／45.3／0.20(モル比)であった。ムーニー粘度は、82であった。該TFE／P／クロトン酸ビニル共重合体の架橋ゴム物性を表1に示す。

[0073] [実施例4(連鎖移動剤として1-メチルヘプタノールを用いたTFE／P／クロトン酸ビニル共重合体)]

1-メチルプロパノールの9gのかわりに1-メチルヘプタノールの5.4gを用いた以外は実施例3と同様にして、TFE／P／クロトン酸ビニル共重合体ラテックスを得た。ロンガリット4.6質量％水溶液の使用量は24gであった。重合時間は約3.5時間であった。

実施例1と同様にして、該ラテックスを塩析し、析出した共重合体の洗浄、乾燥により、白色のTFE／P／クロトン酸ビニル共重合体の390gを得た。

[0074] 該共重合体の赤外スペクトルには、 1700cm^{-1} 付近に炭素-炭素二重結合に基づく吸収が確認された。該共重合体の組成は、TFEに基づく繰返し単位／Pに基づく繰返し単位／クロトン酸ビニルに基づく繰返し単位＝55.5／44.5／0.19(モル比)であった。ムーニー粘度は、70であった。該TFE／P／クロトン酸ビニル共重合体の架橋ゴム物性を表1に示す。

[0075] [実施例5(連鎖移動剤としてプロパンを用いたTFE／P／クロトン酸ビニル共重合体)]

攪拌用アンカー翼を備えた内容積3200mLのステンレス製耐圧反応器を脱気した後、1600gのイオン交換水、40gのリン酸水素二ナトリウム12水和物、0.5gの水酸化ナトリウム、97gのtert-ブタノール、9gのラウリル硫酸ナトリウム、2.5gの過硫酸アンモニウムを加えた。さらに予め200gのイオン交換水に0.4gのEDTA及び0.3gの硫酸第一鉄7水和物を溶解させた水溶液を投入した。ついで、40℃で、TFE／P／プロパン＝85／12／3(モル比)のモノマー混合ガスを、反応器内圧が2.60MPaGになるように圧入した。アンカー翼を300rpmで回転させ、ロンガリット4.6質量％水溶液を添加し、重合反応を開始させた。以降、ロンガリット4.6質量％水溶液を高圧ポンプを用いて連続で添加した。

[0076] 重合の進行に伴い圧力が低下するので、反応器内圧が2.59MPaGに低下した時

点で、TFE/P/プロパン＝51/40/9(モル比)の混合ガスを自圧で圧入し、反応器内圧を2.61MPaGまで昇圧させた。これを繰り返し、反応器内圧を2.59～2.61MPaGに保持し、重合反応を続けた。TFE/P/プロパン混合ガスの添加量が10gになった時点であらかじめ調製しておいたクロトン酸ビニル/tert-ブタノール＝3.9/96.1(質量比)溶液の1mLを反応器内に窒素背圧で圧入した。以降、TFE/P/プロパン混合ガスの添加量が390gまで、10g毎に該クロトン酸ビニルのtert-ブタノール溶液の1mLを添加し、合計39mL圧入した。TFE/P/プロパン混合ガスの添加量の総量が400gとなった時点で、ロングリット4.6質量%水溶液の添加を停止し、反応器内温を10℃に冷却し、重合反応を停止し、TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体ラテックスを得た。ロングリット4.6質量%水溶液の使用量は26gであった。重合時間は約4時間であった。

[0077] 実施例1と同様にして、該ラテックスを塩析し、析出した共重合体の洗浄、乾燥により、白色のTFE/P/クロトン酸ビニル共重合体の365gを得た。

該共重合体の赤外スペクトルには、 1700cm^{-1} 付近に炭素-炭素二重結合に基づく吸収が確認された。該共重合体の組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位/クロトン酸ビニルに基づく繰り返し単位＝55.1/44.9/0.19(モル比)であった。ムーニー粘度は、54であった。該TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体の架橋ゴム物性を表1に示す。

[0078] [実施例6(連鎖移動剤としてプロパンを用いたTFE/P/クロトン酸ビニル共重合体)]

攪拌用アンカー翼を備えた内容積3200mLのステンレス製耐圧反応器を脱気した後、1600gのイオン交換水、40gのリン酸水素二ナトリウム12水和物、0.5gの水酸化ナトリウム、97gのtert-ブタノール、9gのラウリル硫酸ナトリウム、2.5gの過硫酸アンモニウムを加えた。さらに予め200gのイオン交換水に0.4gのEDTA及び0.3gの硫酸第一鉄7水和物を溶解させた水溶液を投入した。ついで、40℃で、TFE/P/プロパン＝85/12/3(モル比)のモノマー混合ガスを、反応器内圧が2.60MPaGになるように圧入した。アンカー翼を300rpmで回転させ、ロングリット4.6質量%水溶液を添加し、重合反応を開始させた。以降、ロングリット4.6質量%水溶液を高

圧ポンプを用いて連続で添加した。

[0079] 重合の進行に伴い圧力が低下するので、反応器内圧が2.59MPaGに低下した時点で、TFE/P=56/44(モル比)の混合ガスを自圧で圧入し、反応器内圧を2.61MPaGまで昇圧させた。これを繰り返し、反応器内圧を2.59～2.61MPaGに保持し、重合反応を続けた。TFE/P混合ガスの添加量が10gになった時点であらかじめ調製しておいたクロトン酸ビニル/tert-ブタノール=4/96(質量比)溶液の1mLを反応器内に窒素背圧で圧入した。以降、TFE/P混合ガスの添加量が390gまで、10g毎に該クロトン酸ビニルのtert-ブタノール溶液の1mLを添加し、合計39mL圧入した。TFE/P混合ガスの添加量の総量が400gとなった時点で、ロングリット4.6質量%水溶液の添加を停止し、反応器内温を10℃に冷却し、重合反応を停止し、TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体ラテックスを得た。ロングリット4.6質量%水溶液の使用量は26gであった。重合時間は約4時間であった。

[0080] 実施例1と同様にして、該ラテックスを塩析し、析出した共重合体の洗浄、乾燥により、白色のTFE/P/クロトン酸ビニル共重合体の390gを得た。

該共重合体の赤外スペクトルには、 1700cm^{-1} 付近に炭素-炭素二重結合に基づく吸収が確認された。該共重合体の組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位/クロトン酸ビニルに基づく繰り返し単位=55.1/44.9/0.19(モル比)であった。ムーニー粘度は、80であった。該TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体の架橋ゴム物性を表1に示す。

[0081] [実施例7(TFE/P/ピバル酸ビニル共重合体)]

クロトン酸ビニル/tert-ブタノール=5/95(質量比)溶液に替えて、ピバル酸ビニル/tert-ブタノール=4.6/93.7(質量比)溶液を用いる以外は実施例1と同様にして、TFE/P/ピバル酸ビニル共重合体ラテックスを得た。ロングリット4.6質量%水溶液の使用量は17gであった。重合時間は約3.5時間であった。

[0082] 実施例1と同様にして、該ラテックスを塩析し、析出した共重合体の洗浄、乾燥により、白色のTFE/P/ピバル酸ビニル共重合体の392gを得た。該共重合体の赤外スペクトルには、約 1700cm^{-1} に炭素-炭素二重結合に基づく吸収が確認された。該共重合体の組成は、TFEに基づく繰り返し単位/Pに基づく繰り返し単位/ピバ

ル酸ビニルに基づく繰り返し単位 = $56.1 / 43.9 / 0.18$ (モル比) であった。ムーニー粘度は、99 であった。該 TFE/P/ピバル酸ビニル共重合体の架橋ゴム物性を表1に示す。

[0083] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
引張り強度 (MPa)	18.0	17.9	5.3	15.5	15.0	18.0	18.0	9.0
伸び (%)	212	220	240	225	235	260	250	500
硬度	72	74	40	72	73	70	73	75

[0084] ビニルエステルモノマーとしてクロトン酸ビニルを共重合して得た、実施例1～6の TFE/P/クロトン酸ビニル共重合体は、いずれも架橋反応性に優れ、優れた架橋ゴム物性を示した。一方、比較例1の、ビニルエステルモノマーに基づく単位を含有しない TFE/P共重合体は、引張り強度及び硬度がいずれも低く、架橋ゴム物性及び架橋反応性が不十分であった。ビニルエステルモノマーとしてピバル酸ビニルを共重合して得た TFE/P/ピバル酸ビニル共重合体 (実施例7) では、伸びに優れる架橋ゴムが得られた。

[0085] [実施例8～13]

実施例1で製造された含フッ素弾性共重合体を用いて、表2および表4に示す成分および配合量に従い、各種の配合材料を2ロールで均一に混合して含フッ素弾性共重合体組成物を製造した。これら含フッ素弾性共重合体組成物は架橋特性測定機 (RPA、アルファテクノロジー社製) を用いて177℃で12分間、振幅3度の条件にて架橋特性を測定した。また、これら含フッ素弾性共重合体組成物は170℃で20分間プレス架橋した後、オープン中において200℃で4時間の条件で二次架橋をした。

架橋特性において、MHはトルクの最大値を示し、MLはトルクの最小値を示し、MH-MLは架橋強度 (加硫度ともいう。) を示し、t10はスコーチタイムの近似値を示し、t90は最適架橋時間の近似値を示す。

[0086] [比較例2～6]

実施例8と同様にして、含フッ素弾性共重合体組成物を製造し、架橋特性測定機を用いて架橋特性を測定した。また、比較例2、5および6はオープン中において23

0℃で24時間の条件で二次架橋をした。比較例3および4は実施例8と同様に二次架橋をした。

[0087] 実施例および比較例で得られた架橋物をJIS K6351、JIS K6253に従い、基本物性、耐熱性、耐薬品性および耐スチーム性を測定した。結果を表2、表3および表4に示した。

なお、成型不可とは、架橋不足のため、架橋ゴムの物性測定試験に用いる架橋ゴムシートが得られなかったことを意味する。

[0088] なお、表2及び4中の各配合成分の名称は、以下のものを示す。

ポリマー1:実施例1により得られたTFE/P/クロトン酸ビニル共重合体、TAIC:トリアリルイソシアヌレート(日本化成社製)、キョウワマグ #150:酸化マグネシウム(協和化学工業社製)、カルビット:水酸化カルシウム(近江化学工業社製)
パーカドックス14: α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)-ジイソプロピルベンゼン(化薬アクゾ社製)、MTカーボン:カーボンブラック、TFE/P共重合体:組成TFE/P=56/44(モル比)、Nipsil-LP:合成非結晶シリカ/pH5.5-6.5(東ソー・シリカ社製)、ア fras MZ:TFE/P/VdF共重合体(ポリオール架橋剤含有)(旭硝子社製)、フッ素ゴム G751:HFP/VdF共重合体(ダイキン工業社製)。

[0089] [表2]

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合 [部]								
(A)	ポリマー 1	100	100	100	100	100	—	—
(B)	TAIC	5	5	5	5	5	5	5
(C)	キョウマゲ #150	0.3	1	3	—	—	—	1
	カルビット	—	—	—	1	—	—	—
(D)	パーカッス 14	1	1	1	1	1	1	1
充填材	MTカーボン	25	25	25	25	25	25	25
フッ素ゴム	TFE/P 共重合体	—	—	—	—	—	100	100
架橋特性								
RPA177°C×12 分								
MH [dNm]		73	83	124	87	34	41	42
ML [dNm]		35	34	33	32	15	6	7
MH-ML [dNm]		38	49	91	55	19	35	35
t10 [min]		0.6	0.6	0.6	0.4	1.1	0.8	0.9
t90 [min]		1.6	2.0	2.2	2.0	9.6	6.5	6.6
基本物性								
引張り強さ [MPa]		16	16	17	16	成型 不可	15	15
M100 [MPa]		7	8	9	8		5	5
伸び [%]		180	180	170	180		280	270
硬度 [ショアーA]		72	73	73	72		71	70
比重 [—]		1.60	1.60	1.60	1.60		1.59	1.59

[0090] [表3]

	実施例 9	比較例 3
耐熱老化性 200℃×168 時間		
引張り強さ変化率 [%]	+ 4	- 1
伸び変化率 [%]	- 2	+ 4
硬度変化 [H° イト]	+ 1	- 1
耐薬品性		
20 質量%塩酸 (70℃×70 時間)		
引張り強さ変化率 [%]	- 1 3	- 3 2
伸び変化率 [%]	- 6	- 1 3
硬度変化 [H° イト]	± 0	- 5
20 質量%硝酸 (70℃×70 時間)		
引張り強さ変化率 [%]	- 1 8	- 5 0
伸び変化率 [%]	- 1 0	- 1 1
硬度変化 [H° イト]	± 0	- 1 3
50 質量%水酸化ナトリウム溶液 (70℃×70 時間)		
引張り強さ変化率 [%]	- 3	+ 1
伸び変化率 [%]	- 3	+ 6
硬度変化 [H° イト]	± 0	- 1
28 質量%アセトン水 (70℃×70 時間)		
引張り強さ変化率 [%]	- 1 4	- 1 7
伸び変化率 [%]	- 6	+ 1 5
硬度変化 [H° イト]	+ 1	- 1
耐スチーム性 (160℃×168 時間)		
引張り強さ変化率 [%]	- 4	- 3
伸び変化率 [%]	- 5	+ 1
硬度変化 [H° イト]	+ 1	- 1

[0091] [表4]

		実施例 12	実施例 13	比較例 5	比較例 6
配合 [部]					
(A)	ポリマー-1	100	100	—	—
(B)	TAIC	5	5	—	—
(C)	キョウマク #150	1	1	3	3
	カルビット	—	—	3	3
(D)	パーカトックス 14	1	1	—	—
充填材	Nipsil-LP	30	—	30	—
	MT カーボン	—	25	—	30
フッ素 ゴム	アラス MZ	—	—	100	100
	フッ素ゴム G751	—	1	—	1
架橋特性					
RPA177°C×12 分					
MH [dNm]		132	86	34	14
ML [dNm]		77	34	24	6
MH-ML [dNm]		55	52	10	8
t10 [min]		0.3	0.6	0.1	0.8
t90 [min]		1.2	2.5	0.1	4.1
基本物性					
引張り強さ [MPa]		18	16	成型不可	成型不可
M100 [MPa]		16	8		
伸び [%]		120	170		
硬度 [ショア-A]		94	72		
比重 [—]		1.63	1.61		

[0092] 表2に示すように、実施例8～11の含フッ素弾性共重合体組成物は、2価金属の酸化物および水酸化物を配合しない比較例2および比較例3の含フッ素弾性共重合体組成物と比較して、また、本発明で用いる含フッ素弾性共重合体を含有せず、他のフッ素ゴムを含有する比較例3および比較例4のフッ素ゴム組成物と比較して、MHやMLが大きく、t10およびt90の時間が短く、架橋速度が速いなどの架橋反応性に優れ、優れた架橋ゴム物性を示した。

[0093] また、表3に示すように、実施例9の含フッ素弾性共重合体組成物は、本発明で用いる含フッ素弾性共重合体や2価金属の酸化物を含有しない比較例3のフッ素ゴム組成物と比較して、架橋反応性に優れると共に、20質量%塩酸、20質量%硝酸、5

0質量%水酸化ナトリウム溶液、28質量%アンモニア水に70℃70時間浸漬させた後の引張り強さ変化率、伸び変化率、硬度変化が、いずれも小さい。特に20質量%塩酸、20質量%硝酸に70℃70時間浸漬させた後の引張り強さ変化率が、比較例3に比べて1/3程度であり、耐薬品性に極めて優れているなど優れた架橋ゴム物性を示した。

[0094] 実施例12の含フッ素弾性共重合体組成物は、シリカを含有しているにもかかわらず、比較例5の含フッ素弾性共重合体組成物と比較して、架橋反応を阻害することなく、MHやMLが大きく、架橋速度が速いなどの架橋反応性に優れ、優れた架橋ゴム物性を示した。

[0095] 表4に示すように、実施例13の含フッ素弾性共重合体組成物は、HFP/VdF共重合体を含有しているにもかかわらず、比較例6の含フッ素弾性共重合体組成物と比較して、架橋反応を阻害することなく、MHやMLが大きく、t10およびt90の時間が短く、架橋速度が速いなどの架橋反応性に優れ、優れた架橋ゴム物性を示した。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明は、安価に、しかも容易に架橋可能な含フッ素弾性共重合体、含フッ素弾性共重合体組成物およびそれを架橋して得られる架橋ゴムを提供するものであり、それによる工業的利益は極めて大きい。さらに、本発明の架橋ゴムは、種々の優れた架橋物性に基づき、Oリング、X字・V字などの異形状断面リング、シート、ガスケット、オイルシール、ダンパー、ダイヤフラム、ホース、チューブ等に用いられる。また、本発明の架橋ゴムは、耐熱性・耐薬品性シール材、電線被覆材、半導体や液晶製造装置用のシール材、耐ウレア系グリース用シール材、搬送材、クッション材、耐蝕性ゴム塗料、食品や化学プラント等の部品等の広範囲な用途において極めて有用である。

なお、2004年8月4日に出願された日本特許出願2004-228191号、2005年3月25日に出願された日本特許出願2005-90143号、2005年6月7日に出願された日本特許出願2005-167065号、及び、2005年6月24日に出願された日本特許出願2005-185035号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容

をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンおよび一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ (式中、 R^f は炭素原子数1～8の飽和パーフルオロアルキル基またはパーフルオロ(アルコシアルキル)基である。)で表されるパーフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる1種以上の含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位(l)と、一般式 $\text{CR}^1\text{R}^2=\text{CR}^3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ (式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、またはエーテル性酸素原子を含む炭素原子数1～10のアルコシアルキル基である。 R^3 は水素原子、フッ素原子またはメチル基である。)で表されるビニルエステルモノマーに基づく繰り返し単位(m)と、必要に応じて、エチレン、プロピレンおよび一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^4$ (式中、 R^4 は炭素原子数1～8の飽和アルキル基またはアルコシアルキル基である。)で表されるビニルエーテルからなる群から選ばれる1種以上の炭化水素モノマーに基づく繰り返し単位(n)と、を含有し、 $(m)/(l+(n))=0.0001\sim 0.1$ (モル比)であることを特徴とする含フッ素弾性共重合体。
- [2] 前記繰り返し単位(n)を含有し、 $(n)/l=1/99\sim 70/30$ (モル比)である請求項1に記載の含フッ素弾性共重合体。
- [3] 前記ビニルエステルモノマーにおける R^2 及び R^3 が水素原子である請求項1又は2に記載の含フッ素弾性共重合体。
- [4] 前記ビニルエステルモノマーが、クロトン酸ビニルである請求項3に記載の含フッ素弾性共重合体。
- [5] 前記含フッ素モノマーがテトラフルオロエチレンであり、前記炭化水素モノマーがプロピレンであり、 $(n)/l=40/60\sim 60/40$ (モル比)であり、 $(m)/(l+(n))=0.0001\sim 0.05$ (モル比)である請求項1～4のいずれかに記載の含フッ素弾性共重合体。
- [6] 前記含フッ素モノマー、前記ビニルエステルモノマー、及び必要に応じて前記炭化水素モノマーを、ラジカル重合開始剤の存在下にラジカル共重合を実施することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素弾性共重合体の製造方法。
- [7] 前記ラジカル共重合が、水性媒体、乳化剤の存在下の乳化重合である請求項6に

記載の含フッ素弾性共重合体の製造方法。

- [8] 前記ラジカル共重合が連鎖移動剤存在下の重合であり、該連鎖移動剤がアルコール類かつ／又はハイドロカーボン類である請求項6又は7に記載の含フッ素弾性共重合体の製造方法。
- [9] 請求項1～5のいずれかに記載の含フッ素弾性共重合体を架橋させてなる架橋ゴム。
- [10] (A)テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンおよび一般式 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{R}^f$ (式中、 R^f は炭素原子数1～8の飽和パーフルオロアルキル基またはパーフルオロ(アルコキシアルキル)基である。)で表されるパーフルオロビニルエーテルからなる群より選ばれる1種以上の含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位(l)と、一般式 $\text{CR}^1\text{R}^2=\text{CR}^3\text{COOCH}=\text{CH}_2$ (式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、またはエーテル性酸素原子を含む炭素原子数1～10のアルコキシアルキル基である。 R^3 は水素原子、フッ素原子またはメチル基である。)で表されるビニルエステルモノマーに基づく繰り返し単位(m)と、必要に応じて、エチレン、プロピレンおよび一般式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}^4$ (式中、 R^4 は炭素原子数1～8の飽和アルキル基またはアルコキシアルキル基である。)で表されるビニルエーテルからなる群から選ばれる1種以上の炭化水素モノマーに基づく繰り返し単位(n)と、を含有し、 $(m)/(l+(n))=0.0001\sim0.1$ (モル比)であることを特徴とする含フッ素弾性共重合体、(B)不飽和多官能性化合物、および(C)2価金属の酸化物および水酸化物から選ばれる少なくとも1種、を含有することを特徴とする含フッ素弾性共重合体組成物。
- [11] さらに、(D)有機過酸化物を含有している請求項10に記載の含フッ素弾性共重合体組成物。
- [12] 前記繰り返し単位(n)を含有し、 $(n)/l=1/99\sim70/30$ (モル比)である請求項10または11に記載の含フッ素弾性共重合体組成物。
- [13] 前記ビニルエステルモノマーにおける R^2 および R^3 が水素原子である請求項10～12のいずれかに記載の含フッ素弾性共重合体組成物。
- [14] 前記ビニルエステルモノマーがクロトン酸ビニルである請求項13に記載の含フッ素

弾性共重合体組成物。

- [15] 前記含フッ素モノマーがテトラフルオロエチレンであり、前記炭化水素モノマーがプロピレンであり、 $(n)/(l) = 40/60 \sim 60/40$ (モル比) であり、 $(m)/((l) + (n)) = 0.0001 \sim 0.05$ (モル比) である請求項10～14のいずれかに記載の含フッ素弾性共重合体組成物。
- [16] 請求項10～15のいずれかに記載の含フッ素弾性共重合体組成物を架橋させてなる架橋ゴム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F214/18 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F214/18 (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-33148 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 13 February, 1991 (13.02.91), Claims; page 3, upper left column, line 5 to page 6, upper left column, line 5 (Family: none)	1-4, 6-8, 10, 12-14
X	JP 4-298513 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.),	1-3, 6-8, 10, 12, 13
Y	22 October, 1992 (22.10.92), Claims; Par. Nos. [0021] to [0029] (Family: none)	4, 14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October, 2005 (13.10.05)

Date of mailing of the international search report

25 October, 2005 (25.10.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-194008 A (Daikin Industries, Ltd.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; Par. No. [0024] & US 2004/0030074 A1 & EP 1359164 A1 & WO 2002/051875 A1	4, 14
A	JP 7-18581 A (Unitika Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), Par. Nos. [0014], [0026] (Family: none)	1-16
A	JP 5-339524 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1-16
A	JP 4-270748 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 September, 1992 (28.09.92), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1-16
E, A	JP 2005-186568 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F214/18 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F214/18 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 3-33148 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1991.02.13, 特許請求の範囲、3頁左上欄5行~6頁左上欄5行 (ファミリーなし)	1-4, 6-8, 10, 12-14
X	JP 4-298513 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1992.10.22, 特許請求の範囲、【0021】 - 【0029】 (ファミリーなし)	1-3, 6-8, 10, 12, 13
Y		4, 14
Y	JP 2002-194008 A (ダイキン工業株式会社) 2002.07.10, 特許請求の範囲、【0024】 & US 2004/0030074 A1 & EP 1359164 A1 & WO 2002/051875 A1	4, 14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.10.2005

国際調査報告の発送日

25.10.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3555

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-18581 A (ユニチカ株式会社) 1995. 01. 20, 【0014】, 【0026】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 5-339524 A (旭硝子株式会社) 1993. 12. 21, 【特許請求の範囲】, 【0015】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 4-270748 A (旭硝子株式会社) 1992. 09. 28, 【特許請求の範囲】, 【0022】 (ファミリーなし)	1-16
E, A	JP 2005-186568 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 07. 14, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-16