

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/203271 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 214/26 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01)
C08F 214/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009508

(22) 国際出願日: 2024年3月12日(12.03.2024)

(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:
202310328505.X 2023年3月30日(30.03.2023) CN

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).

(72) 発明者: 玉井 利奈 (TAMAI, Rina); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 入江 正樹 (IRIE, Masaki); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 奥村 綱之 (OKUMURA, Tsunayuki); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 王 志勇 (WANG, Zhiyong); 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド内 Jiangsu (CN). 蔡 志東 (CAI, Zhidong); 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド内 Jiangsu (CN). 山口 陸 (YAMAGUCHI, Riku); 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロ

ード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド内 Jiangsu (CN). 岸根 充 (KISHINE, Mitsuru); 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド内 Jiangsu (CN). ▲嚴▼ 怡峰 (YAN, Yifeng); 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド内 Jiangsu (CN). 王 国良 (WANG, Guoliang); 215522 ジャンスー、チャンスー、ジンユー・ロード (ウエスト)、ナンバー8、アドバンスド・マテリアルズ・インダストリアルパーク ダイキン・フルオロケミカルズ・(チャイナ)・カンパニー・リミテッド内 Jiangsu (CN).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER AND FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマーの製造方法および含フッ素エラストマー

(57) Abstract: Provided is a method for producing a fluorine-containing elastomer by polymerizing a fluoromonomer and a polyfunctional fluorine-free monomer in the presence of a diiodo compound.

(57) 要約: ジョード化合物の存在下に、フルオロモノマーおよび多官能性フッ素非含有モノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る含フッ素エラストマーの製造方法を提供する。



WO 2024/203271 A1

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

含フッ素エラストマーの製造方法および含フッ素エラストマー

技術分野

[0001] 本開示は、含フッ素エラストマーの製造方法、含フッ素エラストマー、架橋性組成物および成形品に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 には、臭素および／またはヨウ素を含有しない共重合体として、特定の型のフッ素含有ビニル化合物と特定の型のイソシアヌル酸アルケニルおよび／またはシアヌル酸アルケニルとを共重合させて得られる、反応性二重結合を側鎖として有し、遊離基により温和な条件下で架橋され得る基本的には非架橋の共重合体が記載されている。

[0003] 特許文献 2 には、少なくとも僅かに高い温度（60－120℃）でポンプ輸送可能で通常の熱可塑性加工機で加工可能な液状のフルオログムの製造方法として、a) フッ化ビニリデンおよび任意にさらなるフッ素含有モノマー類および／またはフッ素を含まないモノマー類を、フリーラジカル機構で、b) ジョードメタン、1, 2-ジオード-1, 1-ジフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1, 1-ジフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1, 1-ジフルオロエタン、1, 2-ジブロモ-1, 1-ジフルオロエタンから成る群から選択される少なくとも 1 種の化合物またはそれらの混合物の存在下、および開始剤もしくはさらなる助剤または両方の存在下、0℃から 70℃の温度で重合させる方法が記載されている。

[0004] 特許文献 3 には、式： $XCH_2CF_2CF_2(OCH_2CF_2CF_2)_m-(OCFYCF_2)_nOCF=CF_2$ [式中、X は水素またはハロゲン、Y はフッ素またはトリフルオロメチル基、m は 0～5 の整数、および n は 0～2 の整数を表す。] で示されるフルオロビニルエーテルから誘導された繰り返し単位から成る共重合体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平05－086135号公報

特許文献2：特開平10－067821号公報

特許文献3：特開昭62－012734号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示では、含フッ素エラストマーの新規な製造方法および新規な含フッ素エラストマーを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示によれば、ジヨード化合物の存在下に、フルオロモノマーおよび多官能性フッ素非含有モノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る含フッ素エラストマーの製造方法が提供される。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、含フッ素エラストマーの新規な製造方法および新規な含フッ素エラストマーを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の具体的な実施形態について詳細に説明するが、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。

[0010] (第1の製造方法)

本開示の第1の製造方法においては、ジヨード化合物の存在下に、フルオロモノマーおよび多官能性フッ素非含有モノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る。

[0011] 本開示の第1の製造方法は、このような構成を有していることから、パーオキサイド架橋により架橋可能な含フッ素エラストマーであって、金型を用いて成形品を作製する際に、金型から容易に取り出すことができる含フッ素エラストマーを製造することができる。

[0012] 従来、含フッ素エラストマーの製造方法としては、特許文献 1 ～ 3 に記載されているような製造方法が知られている。

[0013] しかしながら、特許文献 1 に記載されているように、特定の型のフッ素含有ビニル化合物と特定の型のイソシアヌル酸アルケニルおよび／またはシアヌル酸アルケニルを用いて含フッ素エラストマーを製造した場合、十分な架橋性を有しており、耐圧縮永久歪み特性に優れる成形品を与える含フッ素エラストマーを製造することが困難であるという問題がある。

[0014] また、特許文献 2 に記載されているように、ジヨードメタンを用いて含フッ素エラストマーを製造した場合、離型性および耐圧縮永久歪み特性に優れる成形品を与える含フッ素エラストマーを製造することが困難であるという問題がある。

[0015] また、特許文献 3 に記載されているように、ハロゲン原子を含有するフルオロビニルエーテルを用いて含フッ素エラストマーを製造した場合、優れた特性を有する含フッ素エラストマーを製造することができるが、特許文献 3 に記載されているフルオロビニルエーテルは、製造に手間がかかる上に高価であるという問題がある。

[0016] 含フッ素エラストマーの製造方法において、ジヨード化合物の存在下に、フルオロモノマーおよび多官能性フッ素非含有モノマーを重合することにより、従来技術の問題が見事に解決することが見出された。本開示の第 1 の製造方法により得られる含フッ素エラストマーは、パーオキサイド架橋により架橋させることができる。さらに、本開示の第 1 の製造方法により得られる含フッ素エラストマーを架橋させることにより得られる成形品は、離型性に優れることから、高い生産性で製造できるとともに、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性にも優れている。

[0017] (ジヨード化合物)

第 1 の製造方法において用いるジヨード化合物は、フッ素含有ジヨード化合物 (11) であってもよいし、フッ素非含有ジヨード化合物 (12) であってもよい。ジヨード化合物を用いることにより、含フッ素エラストマーの

ポリマー末端にヨウ素原子を導入することができる。ポリマー末端に架橋可能なヨウ素原子を導入することによって、パーオキサイド架橋により効率的に架橋可能な含フッ素エラストマーを製造することができる。

[0018] フッ素含有ジヨード化合物（１１）は、フッ素原子および２つのヨウ素原子を有する化合物である。フッ素含有ジヨード化合物（１１）としては、１，３－ジヨードパーフルオロプロパン、１，４－ジヨードパーフルオロ－*n*－ブタン、１，３－ジヨード－２－クロロパーフルオロプロパン、１，５－ジヨード－２，４－ジクロロパーフルオロ－*n*－ペンタン、１，７－ジヨードパーフルオロ－*n*－オクタン、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、１，６－ジヨードパーフルオロヘキサン、１，８－ジヨードパーフルオロオクタン、１，１２－ジヨードパーフルオロドデカン、１，１６－ジヨードパーフルオロヘキサデカンなどが挙げられる。

[0019] フッ素含有ジヨード化合物（１１）としては、なかでも、炭素数２以上のフッ素含有ジヨード化合物が好ましく、１，４－ジヨードパーフルオロ－*n*－ブタンがより好ましい。

[0020] フッ素非含有ジヨード化合物（１２）は、フッ素原子を含有しておらず、２つのヨウ素原子を有する化合物である。フッ素非含有ジヨード化合物（１２）としては、ジヨードメタン、１，２－ジヨードエタン、１，３－ジヨード－*n*－プロパン、１，２－ジヨード－１，１－ジフルオロエタンなどが挙げられる。

[0021] フッ素非含有ジヨード化合物（１２）としては、なかでも、炭素数１のフッ素非含有ジヨード化合物が好ましく、ジヨードメタンがより好ましい。フッ素非含有ジヨード化合物（１２）として、炭素数の小さいフッ素非含有ジヨード化合物を用いることにより、含フッ素エラストマーの製造コストを低下させることができる。

[0022] 第１の製造方法の一実施形態においては、フッ素含有ジヨード化合物（１１）およびフッ素非含有ジヨード化合物（１２）の両方を用いる。これによって、連鎖移動剤としてフッ素含有ジヨード化合物のみを用いる製造方法よ

りも安価に含フッ素エラストマーを製造することができる。

[0023] 第1の製造方法の一実施形態においては、ジヨード化合物(1)の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物(12)の存在下に、フルオロモノマーを重合する。これによって、連鎖移動剤としてフッ素含有ジヨード化合物のみを用いる製造方法よりも安価に含フッ素エラストマーを製造することができる。

[0024] ジヨード化合物(1)は、一括して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。ジヨード化合物(1)の添加の時機は特に限定されないが、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、10質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまでに、少なくとも一部の量のジヨード化合物(1)を添加することが好ましい。

[0025] フッ素非含有ジヨード化合物(12)は、一括して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。フッ素非含有ジヨード化合物(12)の添加の時機は特に限定されないが、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、30～90質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成した後に、少なくとも一部の量のフッ素非含有ジヨード化合物(12)を添加することが好ましい。

[0026] 第1の製造方法の一実施形態においては、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、30～90質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで、ジヨード化合物(1)の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物(12)の存在下に、フルオロモノマーを重合する。これによって、連鎖移動剤としてフッ素含有ジヨード化合物のみを用いる製造方法よりも安価に含フッ素エラストマーを製造することができる。

[0027] ジヨード化合物(1)の存在下のフルオロモノマーの重合は、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、好ましくは30～90質量%、より好ましくは40質量%以上、より好ましくは80質量%以下に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで行う。

[0028] 第1の製造方法の一実施形態においては、フッ素含有ジヨード化合物（11）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物（12）の存在下に、フルオロモノマーを重合する。従来、含フッ素エラストマーの製造方法において用いられる連鎖移動剤としては、特許文献2に記載されているように、ジヨードメタンが知られている。しかしながら、ジヨードメタンを用いて含フッ素エラストマーを製造した場合、特に重合反応の初期における反応速度が低く、高い生産性で含フッ素エラストマーを製造することが困難であるという問題がある。一方、生産性を上げるために開始剤を大幅に増量するとポリマー末端のヨウ素基が開始剤末端に置き換わってしまい、耐圧縮永久歪み特性が低下してしまう。フッ素含有ジヨード化合物（11）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物（12）の存在下に、フルオロモノマーを重合することによって、パーオキサイド架橋により架橋可能な含フッ素エラストマーを高い生産性で製造することができ、なおかつ、連鎖移動剤としてフッ素含有ジヨード化合物のみを用いる製造方法よりも安価に含フッ素エラストマーを製造することができる。

[0029] 第1の製造方法の一実施形態においては、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、30～90質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで、フッ素含有ジヨード化合物（11）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物（12）の存在下に、フルオロモノマーを重合する。これによって、パーオキサイド架橋により架橋可能な含フッ素エラストマーを一層高い生産性で製造することができ、なおかつ、連鎖移動剤としてフッ素含有ジヨード化合物のみを用いる製造方法よりも一層安価に含フッ素エラストマーを製造することができる。

[0030] フッ素含有ジヨード化合物（11）の存在下のフルオロモノマーの重合は、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、好ましくは30～90質量%、より好ましくは40質量%以上、より好ましくは80質量%以下に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで行う。

[0031] ジョード化合物の量（フッ素含有ジョード化合物およびフッ素非含有ジョード化合物の両方を用いる場合はこれらの総量）は、重合で使用されるモノマー全量に対して、好ましくは $0.2 \times 10^{-3} \sim 2$ モル％であり、より好ましくは 1.0×10^{-3} モル％以上であり、より好ましくは1モル％以下である。

[0032] フッ素含有ジョード化合物（11）の量は、重合で使用されるモノマー全量に対して、好ましくは $0.2 \times 10^{-3} \sim 2$ モル％であり、より好ましくは 1.0×10^{-3} モル％以上であり、より好ましくは1モル％以下である。

[0033] フッ素非含有ジョード化合物（12）の量は、重合で使用されるモノマー全量に対して、好ましくは $0.2 \times 10^{-3} \sim 2$ モル％であり、より好ましくは 1.0×10^{-3} モル％以上であり、より好ましくは1モル％以下である。

[0034] （多官能性フッ素非含有モノマー）

第1の製造方法において用いる多官能性フッ素非含有モノマーは、2以上の官能基を有しており、フッ素原子を含有しないモノマーである。多官能性フッ素非含有モノマー用いることにより、含フッ素エラストマーに多官能性フッ素非含有モノマー単位を導入することができる。含フッ素エラストマー中の多官能性フッ素非含有モノマー単位は、含フッ素エラストマーに分岐構造を与えたり、パーオキサイド架橋により架橋可能な部位として機能する。したがって、本開示の第1の製造方法により得られる含フッ素エラストマーを架橋させることにより、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性を有する成形品を得ることができる。さらに、含フッ素エラストマー中にヨウ素原子および多官能性フッ素非含有モノマー単位を導入することによって、含フッ素エラストマーの離型性が向上することが今や判明した。

[0035] 多官能性フッ素非含有モノマーは、2以上の官能基を有している。多官能性フッ素非含有モノマーの官能基数は、好ましくは2～6であり、より好ましくは3以上であり、より好ましくは5以下であり、さらに好ましくは4以下である。多官能性フッ素非含有モノマーの官能基数は、特に好ましくは3である。

- [0036] 多官能性フッ素非含有モノマーは、不飽和官能基を有することが好ましい。不飽和官能基は、炭素-炭素二重結合などの不飽和結合を有する官能基である。不飽和官能基としては、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基およびメタアリル基からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、アリル基およびメタアリル基からなる群より選択される少なくとも1種がより好ましい。
- [0037] 多官能性フッ素非含有モノマーは、含窒素複素環を有することが好ましい。含窒素複素環の員数は、好ましくは4~10であり、好ましくは6である。含窒素複素環を形成する窒素原子の数は、好ましくは1~5であり、より好ましくは3である。含窒素複素環としては、3つの炭素原子と3つの窒素原子とにより形成された6員環が好ましく、1, 3, 5-トリアジン環がより好ましい。
- [0038] 多官能性フッ素非含有モノマーとしては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート (TAIC)、トリメタリルイソシアヌレート、トリス (ジアリルアミン-5-トリアジン)、トリアリルホスファイト、N, N-ジアリルアクリルアミド、ヘキサリルホスホルアミド、N, N, N', N'-テトラリルテトラフタルアミド、N, N, N', N'-テトラリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、2, 4, 6-トリビニルメチルトリシロキサン、トリ (5-ノルボルネン-2-メチレン) シアヌレートなどが挙げられる。
- [0039] 多官能性フッ素非含有モノマーとしては、なかでも、トリアリルイソシアヌレートおよびトリメタリルイソシアヌレートからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。
- [0040] 多官能性フッ素非含有モノマーは、一括して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。多官能性フッ素非含有モノマーの添加の時機は特に限定されない。ジヨード化合物 (1) の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物 (12) の存在下に、フルオロモノマーを重合する場合には、ジヨード化合物 (1) の存在下にフルオロモノマーを重合

する際に、少なくとも一部の量の多官能性フッ素非含有モノマーを添加することが好ましく、ジヨード化合物（１）を重合系に添加した後、多官能性フッ素非含有モノマーを添加することがより好ましい。これによって、優れた離型性と優れた成形性とを有する含フッ素エラストマーを製造することが容易になる。

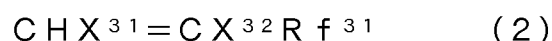
[0041] 多官能性フッ素非含有モノマーの量は、重合で使用するモノマー全量に対して、好ましくは０．００５～０．２モル％であり、より好ましくは０．０１モル％以上であり、より好ましくは０．１モル％以下である。

[0042] 多官能性フッ素非含有モノマーの量とジヨード化合物の量とのモル比（多官能性フッ素非含有モノマー／ジヨード化合物）は、好ましくは０．０１～１．０であり、より好ましくは０．０５以上であり、より好ましくは０．５以下である。多官能性フッ素非含有モノマーの使用量が、ジヨード化合物の使用量に対して多すぎると、得られる含フッ素エラストマーがゲル化しやすくなる。また、得られる含フッ素エラストマーを架橋して架橋シートを作製した場合に、架橋シートが反りやすくなるなど、所望の形状を有する成形品の作製が困難なる。

[0043] （フルオロモノマー）

第１の製造方法において用いるフルオロモノマーは、フッ素原子を含有するモノマーである。

[0044] フルオロモノマーとしては、フッ化ビニリデン（ビニリデンフルオライド）（VdF）、テトラフルオロエチレン（TFE）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、テトラフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロブテン、テトラフルオロイソブテン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、ヨウ素含有フッ素化ビニルエーテル、一般式（２）：



（式中、 X^{31} および X^{32} は、一方がHであり、他方がFであり、 Rf^{31} は炭

素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐したフルオロアルキル基) で表されるフルオロモノマー (2) などのフッ素含有単量体が挙げられる。

[0045] PAVEとしては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)(PEVE)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)がより好ましく、特にPMVEが好ましい。

[0046] また、PAVEとしては、式： $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OR}^{\text{f}}$ 。(式中、 R^{f} は、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐鎖状パーフルオロアルキル基、炭素数 5 ～ 6 の環状パーフルオロアルキル基、又は、1 ～ 3 個の酸素原子を含む炭素数 2 ～ 6 の直鎖または分岐鎖状パーフルオロオ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を用いることもできる。PAVEとしては、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ または $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ が好ましい。

[0047] フルオロモノマー (2) としては、 $\text{R}^{\text{f}^{31}}$ が直鎖のフルオロアルキル基である単量体が好ましく、 $\text{R}^{\text{f}^{31}}$ が直鎖のパーフルオロアルキル基である単量体がより好ましい。 $\text{R}^{\text{f}^{31}}$ の炭素数は 1 ～ 6 であることが好ましい。

[0048] フルオロモノマー (2) としては、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (1, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (E 体)、 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$ (Z 体) などが挙げられ、なかでも、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ で示される 2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピレンが好ましい。

[0049] 第 1 の製造方法において用いるフルオロモノマーは、ビニリデンフルオライドおよびテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、ビニリデンフルオライドを含むことがより好ましい。

[0050] (その他の材料)

第 1 の製造方法における重合は、たとえば、攪拌機を備えた耐圧の重合槽

に、界面活性剤および水性媒体を仕込み、脱酸素後、モノマーを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して、反応を開始し、重合反応中にジヨード化合物を仕込むことによって行うことができる。反応の進行とともに圧力が低下するので、初期圧力を維持するように、追加のモノマーを連続的又は間欠的に追加供給し、所定量のモノマーを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のモノマーをパージし、温度を室温に戻して反応を終了させる。

[0051] 第1の製造方法における重合は、重合開始剤の存在下に行うことができる。重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤が挙げられる。重合開始剤としては、重合する温度において、ラジカルを発生しうるものであれば特に限定されず、油溶性重合開始剤、水溶性重合開始剤などを使用することができるが、水溶性重合開始剤が好ましい。また、重合開始剤を、還元剤などと組み合わせ、レドックス開始剤として用いてもよい。

[0052] 重合開始剤の量は、モノマーの種類、目的とする含フッ素エラストマーの分子量、反応速度によって適宜決定される。重合開始剤の量は、目的とする含フッ素エラストマーの分子量や、重合反応速度によって適宜決定されるが、モノマー全量100質量%に対して、好ましくは0.00001～10質量%であり、より好ましくは0.0001～1質量%である。

[0053] 重合開始剤としては、油溶性ラジカル重合開始剤、水溶性ラジカル重合開始剤、またはアゾ化合物を使用できる。

[0054] 油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性の過酸化物であってよく、たとえばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネートなどのジアルキルパーオキシジカーボネート類、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、ジt-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類などが、また、ジ(ω-ハイドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロテトラデカフルオロオクタノイル)パーオキサイド、ジ(ω-ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル)パーオキサイド、ジ(パーフルオロブチリル)パーオキサイド、ジ(パーフ

ルオロバレリル) パーオキサイド、ジ (パーフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ (パーフルオロヘプタノイル) パーオキサイド、ジ (パーフルオロオクタノイル) パーオキサイド、ジ (パーフルオロノナノイル) パーオキサイド、ジ (ω -クロロヘキサフルオロブチリル) パーオキサイド、ジ (ω -クロロデカフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ (ω -クロロテトラデカフルオロオクタノイル) パーオキサイド、 ω -ハイドロデカフルオロヘプタノイル- ω -ハイドロヘキサデカフルオロノナノイル-パーオキサイド、 ω -クロロヘキサフルオロブチリル- ω -クロロデカフルオロヘキサノイル-パーオキサイド、 ω -ハイドロデカフルオロヘプタノイル-パーフルオロブチリル-パーオキサイド、ジ (ジクロロペンタフルオロブタノイル) パーオキサイド、ジ (トリクロロオクタフルオロヘキサノイル) パーオキサイド、ジ (テトラクロロウンデカフルオロオクタノイル) パーオキサイド、ジ (ペンタクロロテトラデカフルオロデカノイル) パーオキサイド、ジ (ウンデカクロロドトリアコンタフルオロドコサノイル) パーオキサイドなどのジ [パーフロロ (またはフルオロクロロ) アシル] パーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられる。

[0055] アゾ化合物としては、アゾジカルボキシレート、アゾジカルボキシルジアミド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス 2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩、4, 4'-アゾビス (4-シアノ吉草酸) が挙げられる。

[0056] 水溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の水溶性過酸化物であってよく、たとえば、過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、ジコハク酸パーオキシド、ジグルタル酸パーオキシド等の有機過酸化物、*t*-ブチルパーマレエート、*t*-ブチルヒドロパーオキシドなどがあげられる。亜硫酸塩類のような還元剤も併せて含んでもよく、その使用量は過酸化物に対して 0.1~20 倍であってよい。

- [0057] 水溶性過酸化物としては、発生ラジカル量の調整が容易であることから、過硫酸の塩が好ましく、過硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$)、過硫酸アンモニウム ($(NH_4)_2S_2O_8$)、過硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_8$) が好ましく、過硫酸アンモニウムが最も好ましい。
- [0058] 重合温度が $45^{\circ}C$ 以上で水溶性過酸化物を用いて重合を実施する場合には、還元剤を用いずに、重合することが好ましい。
- [0059] 例えば、 $60^{\circ}C$ 以下の低温で重合を実施する場合等では、重合開始剤として、酸化剤と還元剤を組み合わせるレドックス開始剤を用いるのが好ましい。すなわち、重合をレドックス開始剤の存在下で行なうことが好ましい。
- [0060] 酸化剤としては、過硫酸塩、有機過酸化物、過マンガン酸カリウム、三酢酸マンガンを、セリウム硝酸アンモニウム、臭素酸塩等が挙げられる。還元剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、臭素酸塩、ジイミン、シュウ酸、スルフィン酸金属塩等が挙げられる。過硫酸塩としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムが挙げられる。亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウムが挙げられる。開始剤の分解速度を上げるため、レドックス開始剤の組み合わせには、銅塩、鉄塩を加えることも好ましい。銅塩としては、硫酸銅 (II)、鉄塩としては硫酸鉄 (II) が挙げられる。また、銅塩、鉄塩を用いる場合、キレート剤を加えることが特に好ましい。キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 2 水和物が好ましい。
- [0061] レドックス開始剤としては、例えば、過マンガン酸カリウム／シュウ酸、過硫酸アンモニウム／重亜硫酸塩／硫酸鉄 (II)、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩／硫酸鉄 (II)、過硫酸アンモニウム／亜硫酸塩、過硫酸アンモニウム／硫酸鉄 (II)、三酢酸マンガンをシュウ酸、セリウム硝酸アンモニウム／シュウ酸、臭素酸塩／亜硫酸塩、臭素酸塩／重亜硫酸塩、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 2 水和物、過酸化水素／アスコルビン酸（特開昭 55-102615 号公報）記載）等が挙げられ、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 2 水和

物が好ましい。

- [0062] レドックス開始剤を用いる場合は、酸化剤又は還元剤のいずれかをあらかじめ重合槽に仕込み、ついでもう一方を連続的又は断続的に加えて重合を開始させてもよい。例えば、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2水和物を用いる場合、重合槽に過硫酸アンモニウムを仕込み、そこへヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム2水和物を連続的に添加することが好ましい。
- [0063] レドックス開始剤における、過硫酸塩の使用量は、重合に用いる上記水性媒体に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、0.01～1.5質量%がより好ましく、0.05～1.0質量%が特に好ましい。
- [0064] 還元剤の使用量は、重合に用いる上記水性媒体に対して、0.01～30質量%が好ましく、0.05～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。
- [0065] また、第三成分（上記銅塩、鉄塩等）の使用量は、重合に用いる上記水性媒体に対して、0.001～0.5質量%が好ましく、0.005～0.4質量%がより好ましく、0.01～0.3質量%が特に好ましい。
- [0066] 第1の製造方法における重合は、界面活性剤の存在下に行うことができる。界面活性剤は、反応性界面活性剤および非反応性界面活性剤のいずれであってもよい。また、界面活性剤は、フッ素含有界面活性剤およびフッ素非含有界面活性剤のいずれであってもよい。界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤および両性界面活性剤のいずれであってもよい。第1の製造方法における重合を、国際公開第2007/129735号公報に記載のように、界面活性剤の非存在下に行うこともできる。
- [0067] 第1の製造方法における重合は、水性媒体中で行うことができる。水性媒体は、水を含む液体を意味する。水性媒体は、水を含むものであれば特に限定されず、水と、例えば、アルコール、エーテル、ケトン等のフッ素非含有有機溶媒、及び／又は、沸点が40℃以下であるフッ素含有有機溶媒とを含

むものであってもよい。

[0068] 第1の製造方法における重合の温度は、好ましくは10～120℃である。第1の製造方法における重合の圧力は、好ましくは0.5～10MPaGである。

[0069] 第1の製造方法によれば、含フッ素エラストマーが得られる。一実施形態において、第1の製造方法により得られる含フッ素エラストマーは、多峰性の分子量分布を有する。別の一実施形態において、第1の製造方法により得られる含フッ素エラストマーは、二峰性の分子量分布を有する。含フッ素エラストマーは、GPC曲線に現れる高分子量側のピークの面積（A）と、低分子量側のピークの面積（B）との比（（A）／（B））が、90／10～30／70となるような二峰性の分子量分布を有していることが好ましい。含フッ素エラストマーがこのような分子量分布を有することによって、離型性、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性に優れる成形品を得ることができるとともに、含フッ素エラストマーの成形性が向上する。

[0070] 第1の製造方法により得られる含フッ素エラストマーの比（（A）／（B））は、好ましくは90／10～30／70であり、より好ましくは80／20以下であり、より好ましくは40／60以上である。

[0071] 重合により、通常は含フッ素エラストマーを含有する水性分散液が得られる。含フッ素エラストマーの水性分散液に対して、凝析、加熱などの処理を行ってもよい。

[0072] 上記凝析は、アルカリ土類および土類金属塩を、水性分散液に添加することにより、行うことができる。アルカリ土類および土類金属塩としては、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩などが挙げられる。

[0073] 凝析された含フッ素エラストマーを水で洗浄し、含フッ素エラストマー内に存在する少量の緩衝液や塩等の不純物を除去した後、洗浄した含フッ素エラストマーを乾燥させてもよい。乾燥温度は、好ましくは40～200℃であり、より好ましくは60～180℃であり、さらに好ましくは80～15

0℃である。

[0074] 凝析後に得られる含フッ素エラストマーの形態は、特に限定されないが、ガム (g u m)、クラム (c r u m b)、粉末、ペレットなどであってよく、ガムまたはクラムであることが好ましい。ガム (g u m) は、含フッ素エラストマーからなる粒状の小さな塊であり、クラム (c r u m b) とは、含フッ素エラストマーが、室温でガムとして小粒状の形を保つことができず互いに融着した結果、不定形な塊状の形態となったものである。ガムまたはクラムは、好適には、本開示の製造方法により得られる水性分散液から従来公知の方法で凝析、乾燥等することにより得られる。

[0075] (含フッ素エラストマー)

第1の製造方法によれば、含フッ素エラストマーが得られる。一実施形態において、含フッ素エラストマーは、ヨウ素含有量が0.1～1.0質量%であり、フルオロモノマー単位および多官能性フッ素非含有モノマー単位を含有する。

[0076] 本開示の一実施形態に係る含フッ素エラストマーは、このような構成を有していることから、パーオキサイド架橋により架橋させて成形品を得ることができ、さらには、金型を用いて成形品を作製する際に、金型から容易に取り出すことができる。したがって、本開示の含フッ素エラストマーを用いることにより、美しい成形品を高い生産性で製造することができる。また、本開示の含フッ素エラストマーから得られる成形品は、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性にも優れている。

[0077] 含フッ素エラストマー中のヨウ素含有量は、0.05～2.0質量%であり、好ましくは0.1質量%以上であり、より好ましくは0.2質量%以上であり、好ましくは1.5質量%以下であり、より好ましくは1.0質量%以下である。

[0078] 含フッ素エラストマー中のヨウ素含有量は、元素分析により測定することができる。

[0079] 含フッ素エラストマー中の多官能性フッ素非含有モノマー単位は、多官能

性フッ素非含有モノマーに基づく繰り返し単位である。多官能性フッ素非含有モノマーとしては、第1の製造方法において用いる多官能性フッ素非含有モノマーが挙げられ、同様のものが好ましい。

[0080] 多官能性フッ素非含有モノマー単位の含有量は、全モノマー単位に対して、好ましくは0.005～0.2モル%であり、より好ましくは0.01モル%以上であり、より好ましくは0.1モル%以下である。

[0081] 含フッ素エラストマーは、含フッ素エラストマーの全モノマー単位に対して、好ましくは0.005～0.2モル%、より好ましくは0.01モル%以上、より好ましくは0.1モル%以下に相当する量の多官能性フッ素非含有モノマーを重合することにより得られるものであってよい。

[0082] 含フッ素エラストマー中の多官能性フッ素非含有モノマー単位の含有量は、NMR、FT-IR、元素分析、蛍光X線分析をモノマーの種類によって適宜組み合わせることによって算出できる。

[0083] 含フッ素エラストマー中のフルオロモノマー単位は、フルオロモノマーに基づく繰り返し単位である。フルオロモノマーとしては、第1の製造方法において用いるフルオロモノマーが挙げられ、同様のものが好ましい。

[0084] 一実施形態において、含フッ素エラストマーは、多峰性の分子量分布を有する。別の一実施形態において、含フッ素エラストマーは、二峰性の分子量分布を有する。含フッ素エラストマーは、GPC曲線に現れる高分子量側のピークの面積(A)と、低分子量側のピークの面積(B)との比((A)/(B))が、90/10～30/70となるような二峰性の分子量分布を有していることが好ましい。含フッ素エラストマーがこのような分子量分布を有することによって、離型性、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性に優れる成形品を得ることができるとともに、含フッ素エラストマーの成形性が向上する。

[0085] 含フッ素エラストマーの比((A)/(B))は、好ましくは90/10～30/70であり、より好ましくは80/20以下であり、より好ましくは40/60以上である。

- [0086] 含フッ素エラストマーは、完全フッ素化エラストマーであってもよいし、部分フッ素化エラストマーであってもよい。一実施形態において、含フッ素エラストマーは、部分フッ素化エラストマーである。部分フッ素化エラストマーとは、フルオロモノマー単位を含み、全モノマー単位に対するパーフルオロモノマー単位の含有量が90モル%未満のフルオロポリマーであって、20℃以下のガラス転移温度を有し、4.5 J/g以下の融解ピーク (ΔH) の大きさを有するフルオロポリマーである。
- [0087] 本開示において、パーフルオロモノマーとは、分子中に炭素原子-水素原子結合を含まないモノマーである。パーフルオロモノマーは、炭素原子及びフッ素原子の他、炭素原子に結合しているフッ素原子のいくつかが塩素原子で置換されたモノマーであってもよく、炭素原子の他、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、燐原子、硼素原子又は珪素原子を有するものであってもよい。パーフルオロモノマーとしては、全ての水素原子がフッ素原子に置換されたモノマーであることが好ましい。パーフルオロモノマーには、架橋性基を与える単量体は含まれない。
- [0088] 含フッ素エラストマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン (TFE)、フッ化ビニリデン (VdF) および一般式： $CF_2=CF-Rf^a$ (式中、 Rf^a は $-CF_3$ または $-ORf^b$ (Rf^b は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基)) で表されるパーフルオロエチレン性不飽和化合物 (たとえばヘキサフルオロプロピレン (HFP)、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) (PAVE) など) からなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーに基づくモノマー単位を含有することが好ましい。含フッ素エラストマーは、なかでも、VdF単位またはTFE単位を含有することが好ましく、VdF単位を含有することがより好ましい。
- [0089] 含フッ素エラストマーとしてより具体的には、VdF系含フッ素エラストマー、TFE/プロピレン (Pr) 系含フッ素エラストマー、TFE/Pr/VdF系含フッ素エラストマー、エチレン (Et)/HFP系含フッ素エラストマー、Et/HFP/VdF系含フッ素エラストマー、Et/HFP

／TFE系含フッ素エラストマー、Et／TFE／PAVE系含フッ素エラストマーなどが挙げられる。これらの中でも、VdF系含フッ素エラストマー、TFE／Pr系含フッ素エラストマー、TFE／Pr／VdF系含フッ素エラストマー又はEt／TFE／PAVE系含フッ素エラストマーが、耐熱老化性、耐油性が良好な点からより好適である。

[0090] VdF系含フッ素エラストマーは、VdF単位を有する含フッ素エラストマーである。含フッ素エラストマー中のVdF単位の含有量は、全モノマー単位に対して、好ましくは20モル%以上であり、より好ましくは40モル%以上であり、さらに好ましくは50モル%以上であり、特に好ましくは60モル%以上である。VdF系含フッ素エラストマーは、VdF単位が、VdF単位とその他のモノマーに基づくモノマー単位との合計モル数の20モル%以上、90モル%以下が好ましく、40モル%以上、85モル%以下がより好ましく、45モル%以上、80モル%以下が更に好ましく、50モル%以上、80モル%以下が特に好ましい。

[0091] VdF系含フッ素エラストマーにおけるその他のモノマーとしては、VdFと共重合可能なモノマーであれば特に限定されず、たとえば、上述したフルオロモノマーを使用することができる。

[0092] VdF系含フッ素エラストマーとしては、VdF／HFP共重合体、VdF／TFE／HFP共重合体、VdF／CTFE共重合体、VdF／CTFE／TFE共重合体、VdF／PAVE共重合体、VdF／TFE／PAVE共重合体、VdF／HFP／PAVE共重合体、VdF／HFP／TFE／PAVE共重合体、VdF／TFE／Pr共重合体、VdF／Et／HFP共重合体及びVdF／フルオロモノマー（2）の共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましい。また、VdF以外の他のフルオロモノマーとして、TFE、HFP及びPAVEからなる群より選択される少なくとも1種のフルオロモノマーを有するものであることがより好ましい。

[0093] VdF系含フッ素エラストマーとしては、これらのなかでも、VdF／H

F P 共重合体、V d F / T F E / H F P 共重合体、V d F / フルオロモノマー (2) の共重合体、V d F / P A V E 共重合体、V d F / T F E / P A V E 共重合体、V d F / H F P / P A V E 共重合体及びV d F / H F P / T F E / P A V E 共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体が好ましく、V d F / H F P 共重合体、V d F / H F P / T F E 共重合体、V d F / フルオロモノマー (2) の共重合体及びV d F / P A V E 共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の共重合体により好ましい。

[0094] V d F / P A V E 共重合体としては、V d F / P A V E の組成が (65 ~ 90) / (35 ~ 10) (モル%) のものが好ましい。

また、V d F / P A V E の組成は、(50 ~ 78) / (50 ~ 22) (モル%) であることも好ましい形態の一つである。

[0095] V d F / T F E / P A V E 共重合体としては、V d F / T F E / P A V E の組成が (40 ~ 80) / (3 ~ 40) / (15 ~ 35) (モル%) のものが好ましい。

[0096] V d F / H F P / P A V E 共重合体としては、V d F / H F P / P A V E の組成が (65 ~ 90) / (3 ~ 25) / (3 ~ 25) (モル%) のものが好ましい。

[0097] V d F / H F P / T F E / P A V E 共重合体としては、V d F / H F P / T F E / P A V E の組成が (40 ~ 90) / (0 ~ 25) / (0 ~ 40) / (3 ~ 35) (モル%) のものが好ましく、(40 ~ 80) / (3 ~ 25) / (3 ~ 40) / (3 ~ 25) (モル%) のものがより好ましい。

[0098] V d F / フルオロモノマー (2) の共重合体としては、V d F / フルオロモノマー (2) 単位が (85 ~ 20) / (15 ~ 80) (モル%) であり、V d F およびフルオロモノマー (2) 以外の他のモノマー単位が全モノマー単位の0 ~ 50モル%のものが好ましく、V d F / フルオロモノマー (2) 単位のモル%比が (80 ~ 20) / (20 ~ 80) であることがより好ましい。また、V d F / フルオロモノマー (2) 単位の組成は、(78 ~ 50) / (22 ~ 50) (モル%) であることも好ましい形態の一つである。

- [0099] また、VdF／フルオロモノマー（２）の共重合体としては、VdF／フルオロモノマー（２）単位が（８５～５０）／（１５～５０）（モル％）であり、VdFおよびフルオロモノマー（２）以外他のモノマー単位が全モノマー単位の１～５０モル％であるものも好ましい。VdFおよびフルオロモノマー（２）以外の他のモノマーとしては、TFE、HFPE、PMVE、パーフルオロエチルビニルエーテル（PEVE）、PPVE、CTFE、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロイソブテン、フッ化ビニル、Et、Pr、アルキルビニルエーテル、架橋性基を与える単量体などのVdF系含フッ素エラストマーにおけるその他のモノマーとして例示したモノマーが好ましく、なかでもPMVE、CTFE、HFPE、TFEであることがより好ましい。
- [0100] TFE／Pr系含フッ素エラストマーは、TFE４５～７０モル％、Pr５５～３０モル％からなる含フッ素共重合体をいう。これら２成分に加えて、特定の第３成分を含んでいてもよい。
- [0101] 特定の第３成分としては、例えばTFE以外の含フッ素オレフィン（例えば、VdF、HFPE、CTFE、パーフルオロ（ブチルエチレン）等）、含フッ素ビニルエーテル（パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）等）等のフルオロモノマー； α -オレフィン（エチレン、１-ブテン等）、ビニルエーテル類（エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、安息香酸ビニル、クロトン酸ビニル、メタクリル酸ビニル等）の炭化水素系モノマー；等を含んでいてもよい。上記特定の第３成分は、１種でもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0102] TFE／Pr系含フッ素エラストマーは、VdFを含むことが好ましく、TFE／Pr系含フッ素エラストマーの中で、TFEとPrとVdFとからなるエラストマーを、TFE／Pr／VdF系含フッ素エラストマーという。
- [0103] TFE／Pr／VdF系含フッ素エラストマーは、更に、VdF以外の上

記特定の第3成分を含んでいてもよい。上記特定の第3成分は、1種でもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。TFE/Pr系含フッ素エラストマーにおける、第3成分の合計の含有量は、35モル%以下が好ましく、33モル%以下がより好ましく、31モル%以下が更に好ましい。

[0104] Et/HFP共重合体としては、Et/HFPの組成が、(35~80)/(65~20) (モル%)であるものが好ましく、(40~75)/(60~25) (モル%)であるものがより好ましい。

[0105] Et/HFP/TFE共重合体は、Et/HFP/TFEの組成が、(35~75)/(25~50)/(0~15) (モル%)であるものが好ましく、(45~75)/(25~45)/(0~10) (モル%)であるものがより好ましい。

[0106] Et/TFE/PAVE共重合体は、Et/TFE/PAVEの組成が、(10~40)/(32~60)/(20~40) (モル%)であることが好ましく、(20~40)/(40~50)/(20~30) (モル%)であることがより好ましい。PAVEとしてはPMVEが好ましい。

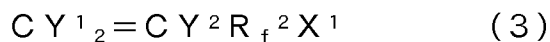
[0107] 含フッ素エラストマーとしては、VdF単位を含む含フッ素エラストマーが好ましく、VdF/HFP共重合体またはVdF/HFP/TFE共重合体がより好ましく、VdF/HFP/TFEの組成が(32~85)/(10~34)/(0~40) (モル%)であるものが特に好ましい。VdF/HFP/TFEの組成としては、(32~85)/(15~34)/(0~34) (モル%)がより好ましく、(47~81)/(17~32)/(0~28) (モル%)が更に好ましい。

[0108] 例えば、上記VdF/HFP共重合体において、VdF/HFPの組成としては、好ましくは(45~85)/(15~55) (モル%)であり、より好ましくは(50~83)/(17~50) (モル%)であり、さらに好ましくは(55~81)/(19~45) (モル%)であり、特に好ましくは(60~80)/(20~40) (モル%)である。

[0109] 上述した構成は、含フッ素エラストマーの主モノマーの構成であり、上述

した構成に多官能性フッ素非含有モノマー単位の含有量は含まれない。また、主モノマーに加えて、架橋性基を与える単量体（ただし、多官能性フッ素非含有モノマーを除く）を共重合してもよい。架橋性基を与える単量体としては、製造法や架橋系に応じて適切な架橋性基を含むフッ素エラストマー中に導入できるものであればよく、たとえばヨウ素原子、臭素原子、炭素-炭素二重結合、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、エステル基などの架橋性基を含む公知の重合性化合物が挙げられる。

[0110] 好ましい架橋性基を与える単量体としては、一般式（3）：



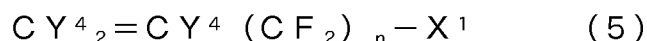
（式中、 Y^1 、 Y^2 はフッ素原子、水素原子または $-\text{CH}_3$ ； R_f^2 は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく、芳香族環を有していてもよい、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基； X^1 はヨウ素原子または臭素原子）で示される化合物が挙げられる。

[0111] 架橋性基を与える単量体としては、具体的には、たとえば、一般式（4）：



（式中、 Y^1 、 Y^2 、 X^1 は前記同様であり、 R_f^3 は1個以上のエーテル結合性酸素原子を有していてもよく水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基、すなわち水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素アルキレン基、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素オキシアリレン基、または水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐鎖状の含フッ素ポリオキシアリレン基； R^1 は水素原子またはメチル基）

で示されるヨウ素または臭素含有単量体、一般式（5）～（22）：

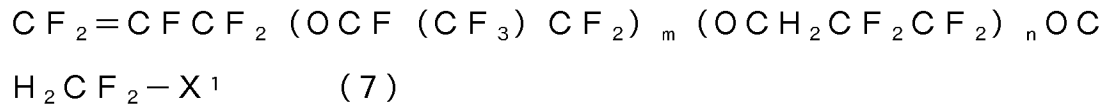


（式中、 Y^4 は、同一又は異なり、水素原子またはフッ素原子、 n は1～8の

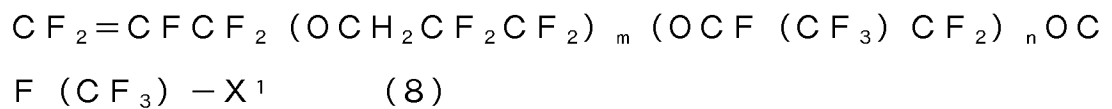
整数)



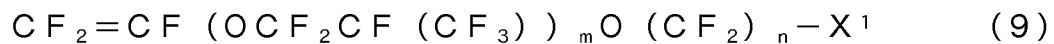
(式中、 R_f^4 は、 $-(OCF_2)_n-$ または $-(OCF(CF_3))_n-$ であり、 n は0～5の整数)



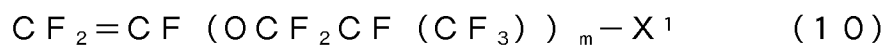
(式中、 m は0～5の整数、 n は0～5の整数)



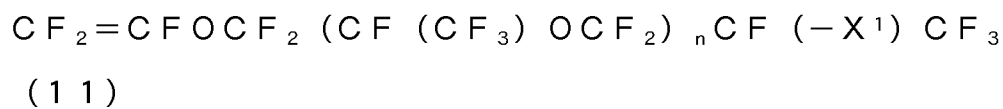
(式中、 m は0～5の整数、 n は0～5の整数)



(式中、 m は0～5の整数、 n は1～8の整数)



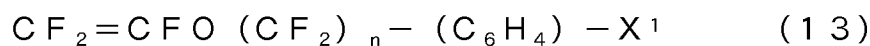
(式中、 m は1～5の整数)



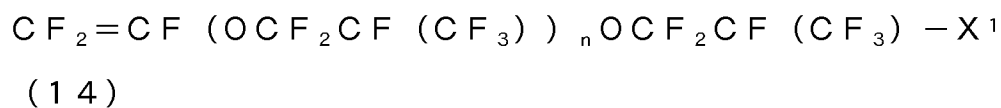
(式中、 n は1～4の整数)



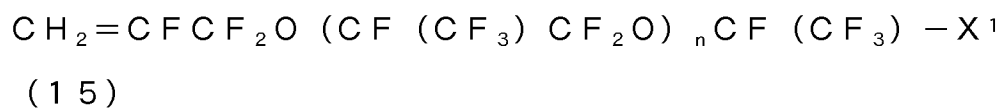
(式中、 n は2～5の整数)



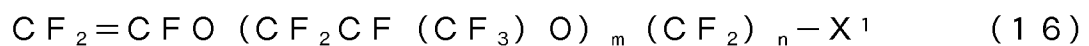
(式中、 n は1～6の整数)



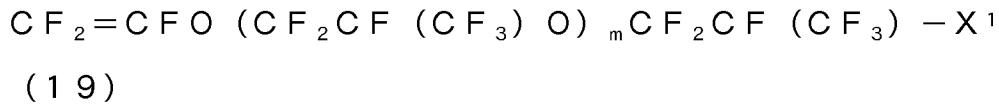
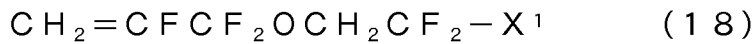
(式中、 n は1～2の整数)



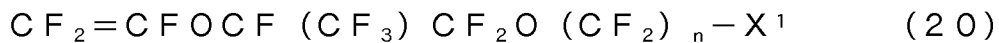
(式中、 n は0～5の整数)、



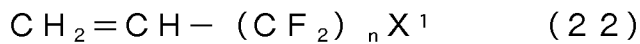
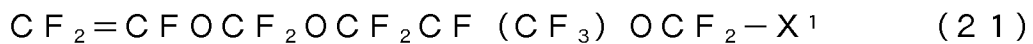
(式中、mは0～5の整数、nは1～3の整数)



(式中、mは0以上の整数)



(式中、nは1以上の整数)



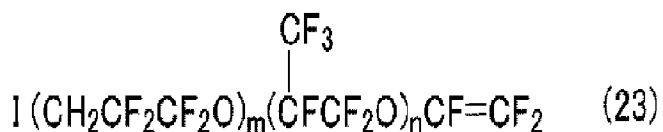
(式中、nは2～8の整数)

(一般式(5)～(22)中、X¹は前記と同様)

で表されるヨウ素または臭素含有単量体などが挙げられ、これらをそれぞれ単独で、または任意に組合わせて用いることができる。

[0112] 一般式(4)で示されるヨウ素または臭素含有単量体としては、一般式(23)：

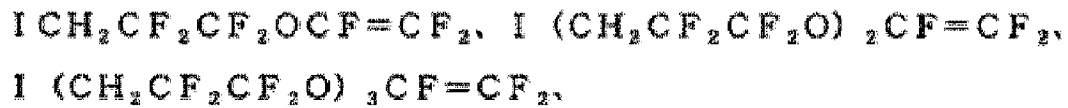
[化1]



(式中、mは1～5の整数であり、nは0～3の整数)

で表されるヨウ素含有フッ素化ビニルエーテルが好ましく挙げられ、より具体的には、

[化2]



などが挙げられるが、これらの中でも、 $\text{I CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましい。

[0113] 一般式(5)で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{I CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{I (CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

[0114] 一般式(9)で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{I (CF}_2\text{CF}_2)_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ が好ましく挙げられる。

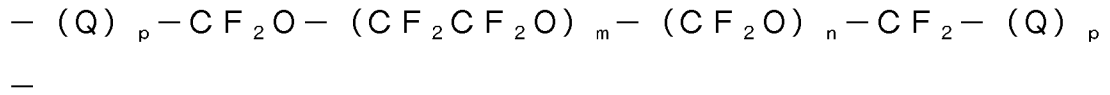
[0115] 一般式(22)で示されるヨウ素または臭素含有単量体としてより具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{I (CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好ましく挙げられる。

[0116] また、式： $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4-\text{Z}-\text{CR}^5=\text{CR}^6\text{R}^7$

(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は同じかまたは異なり、いずれもH、または炭素数1～5のアルキル基；Zは、直鎖もしくは分岐鎖状の、酸素原子を含んでいてもよい、好ましくは少なくとも部分的にフッ素化された炭素数1～18のアルキレンもしくはシクロアルキレン基、または(パー)フルオロポリオキシアルキレン基)で示されるビスオレフィン化合物も架橋性基を与える単量体として好ましい。なお、本開示において、「(パー)フルオロポリオキシアルキレン基」とは、「フルオロポリオキシアルキレン基又はパーフルオロポリオキシアルキレン基」を意味する。

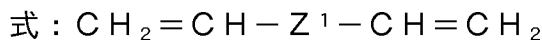
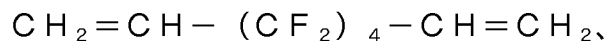
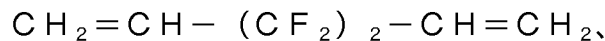
[0117] Zは好ましくは炭素数4～12の(パー)フルオロアルキレン基であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は好ましくは水素原子である。

[0118] Zが（パー）フルオロポリオキシアルキレン基である場合、式：



（式中、Qは炭素数1～10のアルキレン基または炭素数2～10のオキシアルキレン基であり、pは0または1であり、m及びnはm／n比が0.2～5となり且つ該（パー）フルオロポリオキシアルキレン基の分子量が500～10000、好ましくは1000～4000の範囲となるような整数である。）で表される（パー）フルオロポリオキシアルキレン基であることが好ましい。この式において、Qは好ましくは、 $-CH_2OCH_2-$ 及び $-CH_2O(CH_2CH_2O)_sCH_2-$ （ $s=1\sim3$ ）の中から選ばれる。

[0119] 好ましいビスオレフィンは、



（式中、 Z^1 は $-CH_2OCH_2-CF_2O-(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2-CH_2OCH_2-$ （ m/n は0.5）、分子量が好ましくは2000である）

などが挙げられる。

[0120] なかでも、 $CH_2=CH-(CF_2)_6-CH=CH_2$ で示される3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ドデカフルオロ-1, 9-デカジエンが好ましい。

[0121] 含フッ素エラストマーの数平均分子量 M_n は、1000～1000000が好ましく、10000～500000が更に好ましく、特に20000～300000が好ましい。

[0122] 含フッ素エラストマーは、フッ素含有率が50質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが更に好ましい。フッ素含有率の上限は、75質量%以下であることが

好ましく、73質量%以下であることがより好ましい。フッ素含有率は、 ^{19}F -NMRと ^1H -NMR、元素分析などでの測定値を元に算出する。

[0123] 含フッ素エラストマーの121℃におけるムーニー粘度（ML 1+10（121℃））は、1以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、5以上であることがさらに好ましく、10以上であることが特に好ましい。また、200以下であることが好ましく、170以下であることがより好ましく、150以下であることがさらに好ましく、130以下であることがよりさらに好ましく、100以下であることが特に好ましい。ムーニー粘度は、ASTM D1646およびJIS K6300-1に準拠して測定する。

[0124] 含フッ素エラストマーの数平均分子量は、1,000～300,000であることが好ましく、10,000～200,000であることがより好ましい。数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定する。

[0125] 含フッ素エラストマーの重量平均分子量は、1,500～450,000であることが好ましく、15,000～300,000であることがより好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定する。

[0126] 含フッ素エラストマーのガラス転移温度は、-50～0℃であることが好ましい。上記ガラス転移温度は-2℃以下がより好ましく、-3℃以下が更に好ましい。また、上記ガラス転移温度は、-45℃以上がより好ましく、-40℃以上が更に好ましい。上記ガラス転移温度は、-10℃以上であってよく、-9℃以上であってもよい。ここで、ガラス転移温度は、示差走査熱量計（例えば、日立ハイテクサイエンス社製X-DSC7000）を用い、試料10mgを20℃/minで昇温することによりDSC曲線を得て、JISK6240:2011に従い、DSC微分曲線からガラス転移温度を求めることができる。

[0127] （第2の製造方法）

本開示の第2の製造方法においては、フッ素含有ジヨード化合物（11）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物（12）の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る。

[0128] 従来、含フッ素エラストマーの製造方法において用いられる連鎖移動剤としては、特許文献2に記載されているように、ジヨードメタンが知られている。しかしながら、ジヨードメタンを用いて含フッ素エラストマーを製造した場合、特に重合反応の初期における反応速度が低く、高い生産性で含フッ素エラストマーを製造することが困難であるという問題がある。さらには、耐圧縮永久歪み特性に優れる成形品を与える含フッ素エラストマーを製造することが困難であるという問題もある。

[0129] 本開示の第2の製造方法は、上記した構成を有していることから、パーオキサイド架橋により架橋可能な含フッ素エラストマーを高い生産性で製造することができ、なおかつ、連鎖移動剤としてフッ素含有ジヨード化合物のみを用いる製造方法よりも安価に含フッ素エラストマーを製造することができる。さらに、本開示の第1の製造方法により得られる含フッ素エラストマーを架橋させることにより得られる成形品は、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性にも優れている。

[0130] 第2の製造方法において用いるフッ素含有ジヨード化合物（11）は、フッ素原子および2つのヨウ素原子を有する化合物である。フッ素含有ジヨード化合物（11）としては、第1の製造方法において用いるフッ素含有ジヨード化合物（11）が挙げられ、同様のものが好ましい。

[0131] フッ素含有ジヨード化合物（11）は、一括して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。フッ素含有ジヨード化合物（11）の添加の時機は特に限定されないが、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、10質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまでに、少なくとも一部の量のフッ素含有ジヨード化合物（11）を添加することが好ましい。

- [0132] 第2の製造方法において用いるフッ素非含有ジヨード化合物(12)は、フッ素原子を含有しておらず、2つのヨウ素原子を有する化合物である。フッ素非含有ジヨード化合物(12)としては、第1の製造方法において用いるフッ素非含有ジヨード化合物(12)が挙げられ、同様のものが好ましい。
- [0133] フッ素非含有ジヨード化合物(12)は、一括して添加してもよいし、連続的に添加してもよい。フッ素非含有ジヨード化合物(12)の添加の時機は特に限定されないが、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、30～90質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成した後に、少なくとも一部の量のフッ素非含有ジヨード化合物(12)を添加することが好ましい。
- [0134] 第2の製造方法の一実施形態においては、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、30～90質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで、フッ素含有ジヨード化合物(11)の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物(12)の存在下に、フルオロモノマーを重合する。これによって、パーオキサイド架橋により架橋可能な含フッ素エラストマーを一層高い生産性で製造することができ、なおかつ、連鎖移動剤としてフッ素含有ジヨード化合物のみを用いる製造方法よりも一層安価に含フッ素エラストマーを製造することができる。
- [0135] フッ素含有ジヨード化合物(11)の存在下のフルオロモノマーの重合は、最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、好ましくは30～90質量%、より好ましくは40質量%以上、より好ましくは80質量%以下に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで行う。
- [0136] フッ素含有ジヨード化合物(11)の量は、重合で使用するモノマー全量に対して、好ましくは $0.2 \times 10^{-3} \sim 2$ モル%であり、より好ましくは 1.0×10^{-3} モル%以上であり、より好ましくは1モル%以下である。
- [0137] フッ素非含有ジヨード化合物(12)の量は、重合で使用するモノマー全量に対して、好ましくは $0.2 \times 10^{-3} \sim 2$ モル%であり、より好ましく

は 1.0×10^{-3} モル%以上であり、より好ましくは 1 モル%以下である。

[0138] 第2の製造方法において、フルオロモノマーに加えて、多官能性フッ素非含有モノマーをさらに重合してもよい。多官能性フッ素非含有モノマーを用いることにより、含フッ素エラストマーに多官能性フッ素非含有モノマー単位を導入することができる。含フッ素エラストマー中の多官能性フッ素非含有モノマー単位は、含フッ素エラストマーに分岐構造を与えたり、パーオキサイド架橋により架橋可能な部位として機能する。したがって、フルオロモノマーに加えて、多官能性フッ素非含有モノマーをさらに重合することにより得られる含フッ素エラストマーを架橋させることにより、一層優れた耐熱性および耐圧縮永久歪み特性を有する成形品を得ることができる。さらに、含フッ素エラストマー中にヨウ素原子および多官能性フッ素非含有モノマー単位を導入することによって、含フッ素エラストマーの離型性が向上する。

[0139] 第2の製造方法において用いる多官能性フッ素非含有モノマーは、2以上の官能基を有しており、フッ素原子を含有しないモノマーである。多官能性フッ素非含有モノマーとしては、第1の製造方法において用いる多官能性フッ素非含有モノマーが挙げられ、同様のものが好ましく、同様の量で用いることができる。

[0140] 第2の製造方法において用いるフルオロモノマーは、フッ素原子を含有するモノマーである。フルオロモノマーとしては、第1の製造方法において用いるフルオロモノマーが挙げられ、同様のものが好ましく、同様の量で用いることができる。

[0141] 第2の製造方法における重合は、たとえば、攪拌機を備えた耐圧の重合槽に、界面活性剤および水性媒体を仕込み、脱酸素後、モノマーを仕込み、所定の温度にし、重合開始剤を添加して、反応を開始し、重合反応中にジヨード化合物を仕込むことによって行うことができる。反応の進行とともに圧力が低下するので、初期圧力を維持するように、追加のモノマーを連続的又は間欠的に追加供給し、所定量のモノマーを供給した時点で、供給を停止し、反応容器内のモノマーをパージし、温度を室温に戻して反応を終了させる。

- [0142] 第2の製造方法における重合は、重合開始剤の存在下に行うことができる。重合開始剤としては、第1の製造方法において用いる重合開始剤が挙げられ、同様のものが好ましく、同様の量で用いることができる。
- [0143] 第2の製造方法における重合は、界面活性剤の存在下に行うことができる。界面活性剤としては、第1の製造方法において用いる界面活性剤が挙げられ、同様のものが好ましい。
- [0144] 第2の製造方法における重合は、水性媒体中で行うことができる。水性媒体としては、第1の製造方法において用いる水性媒体が挙げられ、同様のものが好ましい。
- [0145] 第2の製造方法における重合の温度は、好ましくは10～120℃である。第1の製造方法における重合の圧力は、好ましくは0.5～10MPaGである。
- [0146] 第2の製造方法によれば、含フッ素エラストマーが得られる。一実施形態において、第2の製造方法により得られる含フッ素エラストマーは、多峰性の分子量分布を有する。別の一実施形態において、第2の製造方法により得られる含フッ素エラストマーは、二峰性の分子量分布を有する。含フッ素エラストマーは、GPC曲線に現れる高分子量側のピークの面積（A）と、低分子量側のピークの面積（B）との比（（A）／（B））が、90／10～30／70となるような二峰性の分子量分布を有していることが好ましい。含フッ素エラストマーがこのような分子量分布を有することによって、耐熱性および耐圧縮永久歪み特性に優れる成形品を得ることができるとともに、含フッ素エラストマーの成形性が向上する。
- [0147] 第2の製造方法により得られる含フッ素エラストマーの比（（A）／（B））は、好ましくは90／10～30／70であり、より好ましくは80／20以下であり、より好ましくは40／60以上である。
- [0148] 第2の製造方法により得られる含フッ素エラストマーは、多官能性フッ素非含有モノマー単位の含有が任意である点を除き、第1の製造方法により得られる含フッ素エラストマーと同様の構成を有し得る。

[0149] (架橋性組成物)

第1の製造方法により得られる含フッ素エラストマー、本開示の一実施形態に係る含フッ素エラストマーまたは第2の製造方法により得られる含フッ素エラストマーに対して、架橋剤等を加えることによって、架橋性組成物を製造することができる。含フッ素エラストマーおよびパーオキサイド架橋剤を含有する架橋性組成物を架橋することにより、成形品を得ることができる。

[0150] 架橋剤の種類及び量は特に限定されず、公知の範囲で使用する事ができる。架橋剤としては、パーオキサイド架橋剤が好ましく、有機過酸化物がより好ましい。

[0151] 有機過酸化物としては、熱や酸化還元系の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生し得る有機過酸化物であればよく、例えば1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 5, 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-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエイトなどをあげることができる。これらの中でも、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3が好ましい。

[0152] 有機過酸化物の配合量は、含フッ素エラストマー100質量部に対して0.1~15質量部が好ましく、より好ましくは0.3~5質量部である。

[0153] 架橋性組成物は、さらに、架橋助剤を含むことが好ましい。架橋助剤としては、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(TAIC)、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'

ー m ーフェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェート、ビスマレイミド、フッ素化トリアリルイソシアヌレート（１，３，５－トリス（２，３，３－トリフルオロ－２－プロペニル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン）、トリス（ジアリルアミン）－Ｓ－トリアジン、 N,N －ジアリルアクリルアミド、１，６－ジビニルドデカフルオロヘキサン、ヘキサアリルホスホルアミド、 N,N,N',N' －テトラアリルフタルアミド、 N,N,N',N' －テトラアリルマロンアミド、トリビニルイソシアヌレート、２，４，６－トリビニルメチルトリシロキサン、トリ（５－ノルボルネン－２－メチレン）シアヌレート、トリアリルホスファイト、トリメタアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらの中でも、架橋性及び機械物性、柔軟性が優れる点から、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）が好ましい。

[0154] 架橋助剤の配合量は、含フッ素エラストマー１００質量部に対して０．０１～１０質量部であることが好ましく、０．０１～７．０質量部であることがより好ましく、更に好ましくは０．１～５．０質量部である。架橋助剤が、０．０１質量部より少ないと、機械物性が低下したり、柔軟性が低下したりする。１０質量部をこえると、耐熱性に劣り、成形品の耐久性も低下する傾向がある。

[0155] 架橋性組成物は、必要に応じてエラストマー中に配合される通常の添加剤、たとえば充填剤（カーボンブラック、硫酸バリウム等）、加工助剤（ワックス等）、可塑剤、着色剤、安定剤、粘着性付与剤（クマロン樹脂、クマロン・インデン樹脂等）、離型剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、表面非粘着剤、柔軟性付与剤、耐熱性改善剤、難燃剤などの各種添加剤を配合することができ、前記のものとは異なる常用の架橋剤、架橋促進剤を１種またはそれ以上配合してもよい。

[0156] カーボンブラックなどの充填剤の含有量としては、特に限定されるものではないが、含フッ素エラストマー１００質量部に対して０～３００質量部で

あることが好ましく、1～150質量部であることがより好ましく、2～100質量部であることが更に好ましく、2～75質量部であることが特に好ましい。

[0157] ワックス等の加工助剤の含有量としては、含フッ素エラストマー100質量部に対して0～10質量部であることが好ましく、0～5質量部であることが更に好ましい。加工助剤、可塑剤や離型剤を使用すると、得られる成形品の機械物性やシール性が下がる傾向があるので、目的とする得られる成形品の特性が許容される範囲でこれらの含有量を調整する必要がある。

[0158] 架橋性組成物を調製する方法は、含フッ素エラストマーと、架橋剤とを均一に混合できる方法を用いれば特に制限はない。例えば、含フッ素エラストマーを単独で凝析した粉末と必要に応じて他の添加剤や配合剤とをオープンロール等の混練機で混練する方法が挙げられる。

[0159] (成形品)

架橋性組成物を架橋することにより、成形品を得ることができる。また、組成物を成形し、架橋することによっても、成形品を得ることができる。組成物は、従来公知の方法で成形することができる。成形および架橋の方法および条件としては、採用する成形および架橋において公知の方法および条件の範囲内でよい。成形および架橋の順序は限定されず、成形した後架橋してもよいし、架橋した後成形してもよいし、成形と架橋とを同時に行ってもよい。

[0160] 成形方法としては、圧縮成形法、注入成形法、インジェクション成形法、押出し成形法、ロートキュアーによる成形法などが例示できるが、これらに限定されるものではない。架橋方法としては、スチーム架橋法、加熱による架橋法、放射線架橋法等が採用でき、なかでも、スチーム架橋法、加熱による架橋法が好ましい。限定されない具体的な架橋条件としては、通常、140～250℃の温度範囲、1分間～24時間の架橋時間内で、架橋促進剤、架橋剤および受酸剤などの種類により適宜決めればよい。

[0161] また得られた成形品をオープン等により加熱することで、機械物性および

高温での圧縮永久歪み特性などを向上させることができる。限定されない具体的な架橋条件としては、通常、140～300℃の温度範囲、30分間～72時間の範囲で、架橋剤などの種類により適宜決めればよい。

[0162] 得られる成形品は、自動車産業、航空機産業、半導体産業等の各分野において各種部品として使用することができる。成形品は、たとえば、シール材、摺動部材、非粘着性部材など、特開2013-216915号公報に記載の架橋ゴム成形品、特開2019-94430号公報に記載のフッ素ゴム成形品と同様の用途に用いることができる。

[0163] 成形品の使用形態としては、例えば、リング、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、オイルシール、ベアリングシール等の各種シール材やパッキンなどが挙げられる。シール材としては、優れた非粘着性及び低摩擦性が要求される用途に用いることができる。特に、自動車産業等における各種シール材に好適に用いることができる。

[0164] また、チューブ、ホース、ロール、各種ゴムロール、フレキシブルジョイント、ゴム板、コーティング、ベルト、ダンパー、バルブ、バルブシート、バルブの弁体、耐薬品用コーティング材料、ラミネート用材料、ライニング用材料などとしても使用できる。

[0165] 以上、実施形態を説明したが、特許請求の範囲の趣旨および範囲から逸脱することなく、形態や詳細の多様な変更が可能なが理解されるであろう。

[0166] <1> 本開示の第1の観点によれば、

ジヨード化合物の存在下に、フルオロモノマーおよび多官能性フッ素非含有モノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る含フッ素エラストマーの製造方法が提供される。

<2> 本開示の第2の観点によれば、

フルオロモノマーが、ビニリデンフルオライドおよびテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む第1の観点による製造方法が提供される。

<3> 本開示の第3の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、2～6個の官能基を有する第1または第2の観点による製造方法が提供される。

<4> 本開示の第4の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、不飽和官能基を有する第1～第3のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<5> 本開示の第5の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基およびメタアリル基からなる群より選択される少なくとも1種の不飽和官能基を有する第1～第4のいずれかの観点による記載の製造方法が提供される。

<6> 本開示の第6の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、含窒素複素環を有する第1～第5のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<7> 本開示の第7の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、トリアリルイソシアヌレートおよびトリメタリルイソシアヌレートからなる群より選択される少なくとも1種である第1～第6のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<8> 本開示の第8の観点によれば、

ジヨード化合物が、フッ素含有ジヨード化合物およびフッ素非含有ジヨード化合物の両方である第1～第7のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<9> 本開示の第9の観点によれば、

ジヨード化合物が、炭素数2以上のフッ素含有ジヨード化合物および炭素数1のフッ素非含有ジヨード化合物の両方である第1～第8のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<10> 本開示の第10の観点によれば、

ジヨード化合物が、1, 4-ジヨードパーフルオロ-n-ブタンおよびジ

ヨードメタンの両方である第1～第9のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<11> 本開示の第11の観点によれば、

ジヨード化合物(1)の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物(12)の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る第1～第10のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<12> 本開示の第12の観点によれば、

最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、30～90質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで、ジヨード化合物(1)の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物(12)の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る第1～第11のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<13> 本開示の第13の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーの量とジヨード化合物の量とのモル比(多官能性フッ素非含有モノマー/ジヨード化合物)が、0.05～0.5である第1～第12のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<14> 本開示の第14の観点によれば、

ヨウ素含有量が0.1～1.0質量%であり、

フルオロモノマー単位および多官能性フッ素非含有モノマー単位を含有する

含フッ素エラストマーが提供される。

<15> 本開示の第15の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマー単位の含有量が、全モノマー単位に対して、0.01～0.2モル%である第14の観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<16> 本開示の第16の観点によれば、

フルオロモノマーが、ビニリデンフルオライドおよびテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む第14または第15の観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<17> 本開示の第17の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、2～6個の官能基を有する第14～第16のいずれかの観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<18> 本開示の第18の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、不飽和官能基を有する第14～第17のいずれかの観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<19> 本開示の第19の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基およびメタアリル基からなる群より選択される少なくとも1種の不飽和官能基を有する第14～第18のいずれかの観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<20> 本開示の第20の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、含窒素複素環を有する第14～第19のいずれかの観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<21> 本開示の第21の観点によれば、

多官能性フッ素非含有モノマーが、トリアリルイソシアヌレートおよびトリメタリルイソシアヌレートからなる群より選択される少なくとも1種である第14～第20のいずれかの観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<22> 本開示の第22の観点によれば、

多峰性の分子量分布を有する第14～第21のいずれかの観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<23> 本開示の第23の観点によれば、

二峰性の分子量分布を有しており、GPC曲線に現れる高分子量側のピークの面積（A）と、低分子量側のピークの面積（B）との比（（A）／（B

)) が、90/10～30/70である第14～第22のいずれかの観点による含フッ素エラストマーが提供される。

<24> 本開示の第24の観点によれば、

第14～第23のいずれかの観点による含フッ素エラストマーおよびパーオキサイド架橋剤を含有する架橋性組成物が提供される。

<25> 本開示の第25の観点によれば、

第24の観点による架橋性組成物を架橋して得られる成形品が提供される。

<25> 本開示の第26の観点によれば、

フッ素含有ジヨード化合物(11)の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物(12)の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る含フッ素エラストマーの製造方法が提供される。

<27> 本開示の第27の観点によれば、

フッ素含有ジヨード化合物(11)の炭素数が2以上である第26の観点による製造方法が提供される。

<28> 本開示の第28の観点によれば、

フッ素含有ジヨード化合物(11)が、1,4-ジヨードパーフルオロ n -ブタンである第26または第27の観点による製造方法が提供される。

<29> 本開示の第29の観点によれば、

フッ素非含有ジヨード化合物(12)の炭素数が1である第26～第28のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<30> 本開示の第30の観点によれば、

フッ素非含有ジヨード化合物(12)が、ジヨードメタンである第26～第29のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<31> 本開示の第31の観点によれば、

最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、30～90質量%に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで、フッ素含有ジヨ

ード化合物（１１）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物（１２）の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る第２６～第３０のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<３２> 本開示の第３２の観点によれば、

最終的に得られる含フッ素エラストマーが、二峰性の分子量分布を有しておりＧＰＣ曲線に現れる高分子量側のピークの面積（Ａ）と、低分子量側のピークの面積（Ｂ）との比（（Ａ）／（Ｂ））が、９０／１０～３０／７０である第２６～第３１のいずれかの観点による製造方法が提供される。

<３３> 本開示の第３３の観点によれば、

フルオロモノマーに加えて、多官能性フッ素非含有モノマーをさらに重合する第２６～第３２のいずれかの観点による製造方法が提供される。

実施例

[0167] つぎに本開示の実施形態について実験例をあげて説明するが、本開示はかかる実験例のみに限定されるものではない。

[0168] 実験例の各数値は以下の方法により測定した。

[0169] <組成分析>

^{19}F -NMR（Ｂｒｕｋｅｒ社製ＡＣ３００Ｐ型）を用いて測定した。ただし、ＴＡＩＣ単位は、後述する方法により測定した。

[0170] <ヨウ素含有量>

横河ヒューレットパッカード社Ｇ２３５０Ａ型を用いて測定する。

[0171] <ＴＡＩＣ単位の含有量>

共重合に用いたＴＡＩＣを、ＴＡＩＣを共重合していない比較実験例１で得られたポリマーＡに０．０２モル％、０．０４モル％、０．０６モル％の各濃度になるようにアセトンに均一に溶解させ、この溶液をアルミニウムカップに塗布して電気炉の中で９０℃で恒量になるまでアセトンを乾燥させた。得られた各サンプルを赤外分光光度計のＡＴＲモードで測定した。１７００～１７１５ cm^{-1} のＴＡＩＣのカルボニル基（ $-\text{C}=\text{O}$ ）に由来するピー

クの高さと主ピークである 1180 cm^{-1} のフッ素ゴムの C-F 基に由来するピークの高さの比率に基づいて検量線を作成する。この検量線を用いて試験サンプルの T A I C 共重合量を算出した。なお測定は各サンプルについて 3 か所で行い、それらの平均値を共重合量として用いた。また、T A I C のカルボニル基 ($-\text{C}=\text{O}$) に由来するピークの高さとして、 $1700\sim 1715\text{ cm}^{-1}$ の範囲内に現れる I R スペクトルの高さの平均値を採用した。

[0172] <重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn)>

装置 : H L C - 8 3 2 0 (東ソー (株) 製)

カラム : G P C K F - 8 0 6 M 2 本

 G P C K F - 8 0 1 1 本

 G P C K F - 8 0 2 1 本

検出器 : 示差屈折率計

展開溶媒 : テトラヒドロフラン

温度 : 40°C

試料濃度 : 0.2 重量%

標準試料 : 単分散ポリスチレン各種 ($(\text{Mw}/\text{Mn}) = 1.14 (\text{Max})$) 、 T S K s t a n d a r d P O L Y S T Y R E N E (東ソー (株) 製)

[0173] <ムーニー粘度>

A S T M - D 1 6 4 6 および J I S K 6 3 0 0 - 1 に準拠して測定する。

測定機器 : (株) 上島製作所製の自動ムーニー粘度計

ローター回転数 : 2 r p m

測定温度 : 121°C

[0174] 実験例 1

内容積 3.0 L のステンレス反応槽に純水 2200 m l 、乳化剤として $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CHOONH}_4$ 4.456 g 、 2, 3, 3, 3-テトラフルオロ-2-[1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-(1, 1, 2-トリフル

オロアリルオキシ) プロポキシ] プロピオン酸アンモニウム塩 0.224 g を入れて、内部空間を窒素ガスで充分置換した後、VdF/TFE/HFP が 19/11/70 のモル比の混合ガス A を仕込み、攪拌下に反応槽温度を 80℃まで上げた後に、圧力 2.0 MPa に調整した。その後、過硫酸アンモニウム (以下 APS と略す) の 0.45% 水溶液を 10 g を注入し重合を開始させた。その後圧力の降下が起こり 1.9 MPa に落ちた時点で TFE/VdF/HFP = 27/49/24 の混合ガス B で 2.0 MPa まで昇圧することを繰り返した。混合ガス B の仕込み量が 16 g になったところで 1,4-ジヨードパーフルオロ-n-ブタン (以後 DI と略す) 5.544 g を注入し、重合を継続した。重合開始から 3 時間毎に上記と同じ濃度の APS 水溶液を 10 g を重合が終わるまで継続的に追加した。混合ガス B の仕込み量が 166 g になったところで TAlC 0.447 g を注入した。その後、混合ガス B の仕込み量が 828 g になったところで重合槽内のモノマーをブローし冷却することで重合を停止し乳化液 2987 g が得られた。この乳化液の固形分は 27.0% であった。なお、重合に要した時間は 9 時間 28 分であった。乳化液の一部を取り 5% の硫酸アルミニウム水溶液を添加しポリマーを凝析させ、洗浄、乾燥して得られたポリマーの組成は F-NMR より、VdF/TFE/HFP = 50.5/27.8/21.7 であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は 0.37 重量% であり、IR で測定した TAlC の共重合量は 0.022 モル% であった。GPC で測定した数平均分子量 M_n は 65600、 M_w は 128700 であり 121℃ で測定したムーニー粘度 $ML_{121^\circ C}$ は 23.0 であった。

[0175] 実験例 2

TAlC の添加量を 0.067 g と変更する以外は実験例 1 と同様の方法で重合を行った。得られた乳化液は 3012 g であり、この乳化液の固形分は 26.8% であった。なお、重合に要した時間は 10 時間 41 分であった。実験例 1 と同様にして得られたポリマー 2 の組成は F-NMR より、VdF/TFE/HFP = 51.0/27.9/21.1 であった。燃焼イオン

法によりヨウ素含有量は0.54重量%であり、IRで測定したT A I Cの共重合量は0.036モル%であった。GPCは溶媒に不溶であったため測定できなかったが121℃で測定したムーニー粘度 $ML_{121^{\circ}C}$ は12.7であった。

[0176] 実験例3

T A I Cの添加量を1.005gと変更する以外は実験例1と同様の方法で重合を行った。得られた乳化液は3039gであり、この乳化液の固形分は27.1%であった。なお、重合に要した時間は13時間40分であった。実験例1と同様にして得られたポリマー3の組成はF-NMRより、VDF/TFE/HFP=50.1/27.5/22.4であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は0.53重量%であり、IRで測定したT A I Cの共重合量は0.057モル%であった。GPCは溶媒に不溶であったため測定できなかったが121℃で測定したムーニー粘度 $ML_{121^{\circ}C}$ は22.8であった。

[0177] 実験例4

T A I Cの添加量を1.340gと変更する以外は実験例1と同様の方法で重合を行った。得られた乳化液は3076gであり、この乳化液の固形分は26.8%であった。なお、重合に要した時間は10時間41分であった。実験例1と同様にして得られたポリマー4の組成はF-NMRより、VDF/TFE/HFP=50.7/27.4/22.0であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は0.49重量%であり、IRで測定したT A I Cの共重合量は0.060モル%であった。GPCは溶媒に不溶であったため測定できなかったが121℃で測定したムーニー粘度 $ML_{121^{\circ}C}$ は23.4であった。

[0178] 実験例5

D I 7.392gを添加するのを CH_2I_2 3.490gに変更すること、および CH_2I_2 仕込み後の開始剤APSの仕込み方を下記の通り変える以外は実験例1と同様にして重合を行った。混合ガスBの仕込み量が16g

になったところで CH_2I_2 3.490 gを仕込むと重合が一時的に止まる挙動が見られ、開始剤APSの0.45%水溶液を10 gを添加する。その後、重合速度が回復するまで1時間毎に同量の開始剤APSの0.45%水溶液を仕込む。本重合では12回の仕込み後に重合速度が回復したのでそれ以降は実験例1記載のAPSの仕込み方法に戻した。得られた乳化液は2984 gであり、この乳化液の固形分は27.0%であった。なお、重合に要した時間は9時間28分であった。実験例1と同様にして得られたポリマー5の組成はF-NMRより、VDF/TFE/HFP=50.6/26.9/22.5であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は0.39重量%であり、IRで測定したTAICの共重合量は0.025モル%であった。GPCで測定した数平均分子量 M_n は60500、重量平均分子量 M_w は156600であり121℃で測定したムーニー粘度 $ML_{121^\circ\text{C}}$ は26.0であった。

[0179] 実験例6

内容積3.0 Lのステンレス反応槽に純水2200 ml、乳化剤として $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CHOO}\text{NH}_4$ を4.457 g、2,3,3,3-テトラフルオロ-2-[1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-(1,1,2-トリフルオロアリルオキシ)プロポキシ]プロピオン酸アンモニウム塩を0.224 gを入れて、内部空間を窒素ガスで充分置換した後、VdF/TFE/HFPが19/11/70のモル比の混合ガスAを仕込み、攪拌下に反応槽温度を80℃まで上げた後に、圧力2.0 MPaに調整し、APSの0.45%水溶液を10 gを注入し重合を開始させた。その後圧力の降下が起こり1.9 MPaに落ちた時点でTFE/VDF/HFP=27/49/24の混合ガスBで2.0 MPaまで昇圧することを繰り返した。混合ガスBの仕込み量が16 gになったところで1,4-ジヨードパーフルオロ-n-ブタン（以後DIと略す）2.867 gを注入し、重合を継続した。重合開始から3時間毎に上記と同じ濃度のAPS水溶液を10 gを CH_2I_2 を仕込むまで継続的に追加した。混合ガスBの仕込み量が166 gになったところで

T A I C 0.392 g を注入、同じく 497 g になったところで CH_2I_2 3.241 g を追加したが実験例 5 と同様に重合が一時的に止まる挙動が見られ、実験例 5 に記載の開始剤 A P S 仕込み方法を重合速度が回復するまで行った。本重合では 8 回の仕込み後に重合速度が回復したのでそれ以降は実験例 1 記載の A P S の仕込み方法に戻した。その後、混合ガス B の仕込み量が 553 g になったところで T A I C 0.789 g を追加し、混合ガス B の仕込み量が 828 g になったところで重合槽内のモノマーをブローし冷却することで重合を停止し乳化液 3103 g が得られた。この乳化液の固形分は 27.3 % であった。なお、重合に要した時間は 11 時間 58 分であった。乳化液の一部を取り 5 % の硫酸アルミニウム水溶液を添加しポリマーを凝析させ、洗浄、乾燥して得られたポリマー 6 の組成は F-NMR より、VDF / TFE / HFP = 51.0 / 27.4 / 21.6 であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は 0.57 重量 % であり、IR で測定した T A I C の共重合量は 0.041 モル % であった。GPC で測定した数平均分子量 M_n は 53700、重量平均分子量 M_w は 177800 であり 121 °C で測定したムーニー粘度 $ML_{121^\circ\text{C}}$ は 28.4 であった。

[0180] 実験例 7

混合ガス B の仕込み量が 553 g になった時に T A I C の仕込みをしなかったこと以外は実験例 6 と同様にして重合を行った。得られた乳化液は 3072 g であり、この乳化液の固形分は 27.2 % であった。なお、重合に要した時間は 11 時間 58 分であった。実験例 1 と同様にして得られたポリマー 7 の組成は F-NMR より、VDF / TFE / HFP = 51.0 / 27.4 / 21.6 であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は 0.52 重量 % であり、IR で測定した T A I C の共重合量は 0.021 モル % であった。GPC で測定した数平均分子量 M_n は 47300、重量平均分子量 M_w は 161100 であり 121 °C で測定したムーニー粘度 $ML_{121^\circ\text{C}}$ は 22.0 であった。

[0181] 実験例 8

混合ガスBの仕込み量が16gになった時にDI 2.867gを仕込んでいたのをCH₂I₂ 1.701gに変更すること以外は実験例6と同様に重合を行った。本重合ではCH₂I₂を2回仕込むのでその度に実験例5に記載のCH₂I₂仕込み後の開始剤APSの仕込み方法を行った。1回目の仕込み後は5回の開始剤の仕込みを行い、2回目の仕込み後は4回の開始剤の仕込みを行った。得られた乳化液は3152gであり、この乳化液の固形分は26.6%であった。なお、重合に要した時間は14時間6分であった。実験例1と同様にして得られたポリマー8の組成はF-NMRより、VDF/TFE/HFP=51.3/25.9/22.8であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は0.52重量%であり、IRで測定したTAICの共重合量は0.030モル%であった。GPCで測定した数平均分子量Mnは54900、重量平均分子量Mwは184700であり121℃で測定したムーニー粘度ML_{121℃}は33.8であった。

[0182] 比較実験例1

内容積3.0Lのステンレス反応槽に純水2012ml、乳化剤としてC₅F₁₁CHOONH₄を4.457g、2,3,3,3-テトラフルオロ-2-[1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-(1,1,2-トリフルオロアシルオキシ)プロポキシ]プロピオン酸アンモニウム塩を0.224gを入れて、内部空間を窒素ガスで充分置換した後、VdF/TFE/HFPが19/11/70のモル比の混合ガスAを仕込み、攪拌下に反応槽温度を80℃まで上げた後に、圧力2.0MPaに調整した。その後、過硫酸アンモニウム（以下APSと略す）の0.45%水溶液を10gを注入し重合を開始させた。その後圧力の降下が起こり1.9MPaに落ちた時点でTFE/VDF/HFP=27/49/24の混合ガスBで2.0MPaまで昇圧することを繰り返した。混合ガスBの仕込み量が16gになったところでDI 7.392gを注入し、重合を継続した。重合開始から3時間毎に上記と同じAPS水溶液を10gを重合が終わるまで継続的に追加した。混合ガスBの仕込み量が828gになったところで重合槽内のモノマーをブロ

一し冷却することで重合を停止し乳化液 2947 g が得られた。この乳化液の固形分は 27.0% であった。なお、重合に要した時間は 7 時間 48 分であった。乳化液の一部を取り 5% の硫酸アルミニウム水溶液を添加しポリマーを凝析させ、洗浄、乾燥して得られたポリマー A の組成は F-NMR より、VDF/TFE/HFP = 50.6/27.9/21.5 であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は 0.52 重量% であった。GPC で測定した数平均分子量 M_n は 41300、重量平均分子量 M_w は 59900 であり 121℃ で測定したムーニー粘度 $ML_{121^\circ C}$ は 3.6 であった。

[0183] 比較実験例 2

D I の仕込み量を 4.332 g に変更する以外は比較実験例 1 と同様に重合を行った。得られた乳化液は 3079 g であり、この乳化液の固形分は 26.7% であった。なお、重合に要した時間は 7 時間 24 分であった。実験例 1 と同様にして得られたポリマー B の組成は F-NMR より、VDF/TFE/HFP = 51.2/26.0/22.8 であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は 0.25 重量% であった。GPC で測定した数平均分子量 M_n は 62700、重量平均分子量 M_w は 102200 であり 121℃ で測定したムーニー粘度 $ML_{121^\circ C}$ は 22.0 であった。

[0184] 比較実験例 3

D I 7.392 g を注入したのを CH_2I_2 3.514 g に変更すること、および CH_2I_2 の仕込み後に実験例 5 に記載の APS の仕込み方法を採用する以外は比較実験例 1 と同様に重合を行った。本重合では重合速度が回復するまでに 10 回の APS の仕込みを行った。得られた乳化液は 3217 g であり、この乳化液の固形分は 25.9% であった。なお、重合に要した時間は 16 時間 52 分であった。実験例 1 と同様にして得られたポリマー C の組成は F-NMR より、VDF/TFE/HFP = 50.5/27.3/22.3 であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は 0.37 重量% であった。GPC で測定した数平均分子量 M_n は 49800、重量平均分子量 M_w は 95100 であり 121℃ で測定したムーニー粘度 $ML_{121^\circ C}$ は 13.0

であった。

[0185] 比較実験例 4

重合中に 2 回行う T A I C の仕込みをいずれもしないこと以外は実験例 6 と同様に重合を行った。本重合における C H₂ I₂ 仕込み後の A P S の仕込みは 4 回であった。得られた乳化液は 3 0 3 7 g であり、この乳化液の固形分は 2 7. 1 % であった。なお、重合に要した時間は 8 時間 5 9 分であった。実験例 1 と同様にして得られたポリマー D の組成は F - NMR より、V D F / T F E / H F P = 5 1. 4 / 2 7. 4 / 2 1. 2 であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は 0. 5 5 重量% であった。G P C で測定した数平均分子量 M_n は 4 2 1 0 0、重量平均分子量 M_w は 8 3 3 0 0 であり 1 2 1 °C で測定したムーニー粘度 M L_{121°C} は 1 1. 6 であった。

[0186] 比較実験例 5

重合中に行う T A I C の仕込みをしないこと以外は実験例 8 と同様に重合を行った。本重合における C H₂ I₂ 仕込み後の A P S の仕込みは 1 回目の後は 9 回、2 回目のあとは 3 回であった。得られた乳化液は 3 1 4 2 g であり、この乳化液の固形分は 2 6. 0 % であった。なお、重合に要した時間は 1 4 時間 2 2 分であった。実験例 1 と同様にして得られたポリマー E の組成は F - NMR より、V D F / T F E / H F P = 5 0. 9 / 2 7. 4 / 2 1. 6 であった。燃焼イオン法によりヨウ素含有量は 0. 5 5 重量% であった。G P C で測定した数平均分子量 M_n は 3 5 0 4 3、重量平均分子量 M_w は 6 6 9 0 0 であり 1 2 1 °C で測定したムーニー粘度 M L_{121°C} は 9. 3 であった。

[0187] 実験例 9 ~ 1 6、比較実験例 6 ~ 1 0

これらの実験例では、上記した実験例および比較実験例で得られたポリマー（含フッ素エラストマー）を用いて、以下の方法により架橋性組成物を調製した。得られた架橋性組成物を用いて、各種物性を測定した。結果を表 1 および表 2 に示す。

[0188] （架橋性組成物の配合）

含フッ素エラストマー

1 0 0 質量部

カーボンブラック M T - C	20 質量部
トリアリルイソシアヌレート (T A I C)	4 質量部
パーヘキサ 2 5 B (商品名、日油社製) (P O)	1. 5 質量部

[0189] (架橋条件)

混練方法 : ロール練り
プレス架橋 : 160℃で10分
オープン架橋 : 180℃で4時間

[0190] <架橋特性>

レオメーター (アルファテクノロジー社製、Premier MDR) を用いて 170℃における架橋性組成物の架橋曲線を求め、最低粘度最低トルク (ML)、加硫度最高トルク (MH)、誘導時間 (T10) および最適架橋時間 (T90) を求めた。

[0191] <100%モジュラス (M100)>

架橋性組成物を上記した架橋条件で1次プレス架橋および2次オープン架橋して厚さ2mmのシートを作製し、JIS-K6251に準じて、得られたシートの23℃における100%モジュラスを測定した。

[0192] <引張破断強度 (Tb) および引張破断伸び (Eb)>

架橋性組成物を上記した架橋条件で1次プレス架橋および2次オープン架橋して厚さ2mmのシートを作製し、JIS-K6251に準じて、得られたシートの23℃における引張破断強度 (Tb) および引張破断伸び (Eb) を測定した。

[0193] <硬度 (Hs)>

架橋性組成物を上記した架橋条件で1次プレス架橋および2次オープン架橋して厚さ2mmのシートを作製し、JIS-K6253に準じて、得られたシートの23℃における硬度 (Hs : タイプAデュロメーター、ピーク値) を測定した。

[0194] <耐熱性>

架橋性組成物を上記した架橋条件で1次プレス架橋および2次オープン架

橋して厚さ 2 mm のシートを作製し、得られたシートを 250℃で 72 時間熱処理した後、上記した方法で、100%モジュラス (M100)、熱処理後の引張破断強度 (Tb)、引張破断伸び (Eb) および硬度 (Hs) を測定した。そして、これらの物性について、熱処理前後の測定値の変化率を以下の式に従って算出した。

$$\Delta X = (X - X_0) / X_0 \times 100$$

ΔX : 変化率 (%)

X_0 : 熱処理前の測定値

X : 熱処理後の測定値

[0195] <圧縮永久歪み (CS)>

架橋性組成物を上記した架橋条件で 1 次プレス架橋および 2 次オープン架橋して JIS ブロックを作製し、JIS-K6301 に準じて、圧縮永久歪み (CS) を測定した (25%加圧圧縮下に 200℃で 72 時間保持したのち 25℃の恒温室内に 30 分間放置した JIS ブロックを測定)。

[0196] <シートの反り>

架橋性組成物を上記した架橋条件で 1 次プレス架橋および 2 次オープン架橋して厚さ 2 mm のシートを作製し、得られたシートを 25℃の恒温室内に 30 分間放置した。放置後のシートの四隅を目視で観察して、以下の基準で評価した。

有り : シートの四隅に反りがある

なし : シートの四隅に反りがない

[0197] <離型性>

20 個の O リングが成型できる金型を用いて、離型剤を塗布せずに、170℃で 5 分間の条件で 1 次プレス架橋し、得られた O リングを金型から手動で取り出した。この操作で金型への粘着が大きく離型が困難な O リング、あるいは割れや窪みがある O リングの数を離型不良数とした。この操作を 5 回繰り返した後、1 回の操作当たりの O リングの離型不良数の平均数を算出し、以下の評価基準で評価した。

Excellent : 3個以下

Good : 4～7個

Fair : 8～11個

Poor : 12～15個

Very Poor : 16個以上

[0198] [表1]

表1

		単位	実験例9	実験例10	実験例11	実験例12	実験例13	比較 実験例6	比較 実験例7	比較 実験例8
	ポリマー1	phr	100							
	ポリマー2	phr		100						
	ポリマー3	phr			100					
	ポリマー4	phr				100				
	ポリマー5	phr					100			
	ポリマーA	phr						100		
	ポリマーB	phr							100	
	ポリマーC	phr								100
	MT-C	phr					20			
	TAIC	phr					4			
架橋性 MDR (160℃)	PO	phr					15			
	最低トルグ(ML)	dNm	0.3	0.1	0.3	0.6	0.4	0.0	0.2	0.3
	最高トルグ(MH)	dNm	26.9	29.3	26.9	26.3	23.7	28.1	27.2	22.9
	誘導時間, T10	min	0.9	1.0	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
	最適架橋時間, T90	min	3.4	3.5	3.5	3.6	3.9	3.7	3.4	3.2
架橋条件			プレス架橋: 160℃×10min、オープン架橋: 180℃×4hr							
引張物性	M100	MPa	4.9	4.4	5.9	6.4	4.0	5.5	3.6	3.8
	Tb	MPa	21.0	19.3	20.5	23.9	23.6	21.5	22.0	22.7
	Eb(%)	%	238	213	210	208	261	288	297	292
	HS(peak値)		75	76	73	72	73	75	76	72
耐熱性 250℃×72hr	△M100(%)	%	-41	-24	-	-36	-	-23	-12	-31
	△Tb(%)	%	-32	-17	-	-26	-	-36	-47	-50
	△Eb(%)	%	+63	+54	-	+42	-	+70	+63	+83
	△HS(ポイント)		0	1	-	0	-	-1	-1	-
CS			JIS Aブロック、25%圧縮							
	200℃×72hr	%	10	10	9	10	15	9	13	16
離型性	シートの反り		なし	なし	なし	有り	なし	なし	なし	なし
	金型への粘着性		Good	Fair	Good	Excellent	Good	Very Poor	Poor	Poor

[0199] [表2]

表2

		単位	実験例14	実験例15	実験例16	比較 実験例9	比較 実験例10
配合	ポリマー6	phr	100				
	ポリマー7	phr		100			
	ポリマー8	phr			100		
	ポリマーD	phr				100	
	ポリマーE	phr					100
	MT-C	phr	20				
	TAIC	phr	4				
	PO	phr	1.5				
架橋性 MDR (160℃)	最低トルク(ML)	dNm	0.4	0.3	0.5	0.1	0.1
	最高トルク(MH)	dNm	27.6	26.2	25.3	27.0	23.9
	誘導時間, T10	min	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0
	最適架橋時間, T90	min	3.8	4.2	3.7	3.9	4.6
架橋条件	プレス架橋: 160℃ × 10min、オープン架橋: 180℃ × 4hr						
引張物性	M100	MPa	5.5	4.8	5.0	5.2	4.2
	Tb	MPa	23.6	24.0	19.5	21.8	22.1
	Eb(%)	%	238	264	218	240	236
	HS(peak値)		75	74	74	76	75
耐熱性 250℃ × 72hr	ΔM100(%)	%	–	–	–42	–	–
	ΔTb(%)	%	–	–	–28	–	–
	ΔEb(%)	%	–	–	+75	–	–
	ΔHS(ポイント)		–	–	0	–	–
CS	JIS Aブロック、25%圧縮						
	200℃ × 72hr	%	11	10	14	10	15
シートの反り			なし	なし	なし	なし	なし
離型性	金型への粘着性		Good	Good	Good	Very Poor	Very Poor

請求の範囲

- [請求項1] ジョード化合物の存在下に、フルオロモノマーおよび多官能性フッ素非含有モノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る含フッ素エラストマーの製造方法。
- [請求項2] フルオロモノマーが、ビニリデンフルオライドおよびテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも1種を含む請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 多官能性フッ素非含有モノマーが、2～6個の官能基を有する請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 多官能性フッ素非含有モノマーが、不飽和官能基を有する請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 多官能性フッ素非含有モノマーが、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基およびメタアリル基からなる群より選択される少なくとも1種の不飽和官能基を有する請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 多官能性フッ素非含有モノマーが、含窒素複素環を有する請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 多官能性フッ素非含有モノマーが、トリアリルイソシアヌレートおよびトリメタリルイソシアヌレートからなる群より選択される少なくとも1種である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] ジョード化合物が、フッ素含有ジョード化合物およびフッ素非含有ジョード化合物の両方である請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項9] ジョード化合物が、炭素数2以上のフッ素含有ジョード化合物および炭素数1のフッ素非含有ジョード化合物の両方である請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項10] ジョード化合物が、1, 4-ジョードパーフルオロ n -ブタンおよびジョードメタンの両方である請求項1～9のいずれかに記載の製

造方法。

- [請求項11] ジョード化合物（１）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジョード化合物（１２）の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る請求項１～１０のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項12] 最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、３０～９０質量％に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで、ジョード化合物（１）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジョード化合物（１２）の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る請求項１～１１のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項13] 多官能性フッ素非含有モノマーの量とジョード化合物の量とのモル比（多官能性フッ素非含有モノマー／ジョード化合物）が、０．０５～０．５である請求項１～１２のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項14] ヨウ素含有量が０．１～１．０質量％であり、
フルオロモノマー単位および多官能性フッ素非含有モノマー単位を含有する
含フッ素エラストマー。
- [請求項15] 多官能性フッ素非含有モノマー単位の含有量が、全モノマー単位に対して、０．０１～０．２モル％である請求項１４に記載の含フッ素エラストマー。
- [請求項16] フルオロモノマーが、ビニリデンフルオリドおよびテトラフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも１種を含む請求項１４または１５に記載の含フッ素エラストマー。
- [請求項17] 多官能性フッ素非含有モノマーが、２～６個の官能基を有する請求項１４～１６のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
- [請求項18] 多官能性フッ素非含有モノマーが、不飽和官能基を有する請求項１４～１７のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。

- [請求項19] 多官能性フッ素非含有モノマーが、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基およびメタアリル基からなる群より選択される少なくとも1種の不飽和官能基を有する請求項14～18のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
- [請求項20] 多官能性フッ素非含有モノマーが、含窒素複素環を有する請求項14～19のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
- [請求項21] 多官能性フッ素非含有モノマーが、トリアリルイソシアヌレートおよびトリメタリルイソシアヌレートからなる群より選択される少なくとも1種である請求項14～20のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
- [請求項22] 多峰性の分子量分布を有する請求項14～21のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
- [請求項23] 二峰性の分子量分布を有しており、GPC曲線に現れる高分子量側のピークの面積（A）と、低分子量側のピークの面積（B）との比（ A/B ）が、 $90/10 \sim 30/70$ である請求項14～22のいずれかに記載の含フッ素エラストマー。
- [請求項24] 請求項14～23のいずれかに記載の含フッ素エラストマーおよびパーオキサイド架橋剤を含有する架橋性組成物。
- [請求項25] 請求項24に記載の架橋性組成物を架橋して得られる成形品。
- [請求項26] フッ素含有ジヨード化合物（11）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物（12）の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る含フッ素エラストマーの製造方法。
- [請求項27] フッ素含有ジヨード化合物（11）の炭素数が2以上である請求項26に記載の製造方法。
- [請求項28] フッ素含有ジヨード化合物（11）が、1,4-ジヨードパーフルオロ-n-ブタンである請求項26または27に記載の製造方法。
- [請求項29] フッ素非含有ジヨード化合物（12）の炭素数が1である請求項2

6～28のいずれかに記載の製造方法。

[請求項30] フッ素非含有ジヨード化合物（12）が、ジヨードメタンである請求項26～29のいずれかに記載の製造方法。

[請求項31] 最終的に得られる含フッ素エラストマーの質量に対して、30～90質量％に相当する質量の含フッ素エラストマーが生成するまで、フッ素含有ジヨード化合物（11）の存在下に、フルオロモノマーを重合した後、フッ素非含有ジヨード化合物（12）の存在下に、フルオロモノマーを重合することにより、含フッ素エラストマーを得る請求項26～30のいずれかに記載の製造方法。

[請求項32] 最終的に得られる含フッ素エラストマーが、二峰性の分子量分布を有しておりGPC曲線に現れる高分子量側のピークの面積（A）と、低分子量側のピークの面積（B）との比（ $(A)/(B)$ ）が、 $90/10 \sim 30/70$ である請求項26～31のいずれかに記載の製造方法。

[請求項33] フルオロモノマーに加えて、多官能性フッ素非含有モノマーをさらに重合する請求項26～32のいずれかに記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 214/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/38</i> (2006.01)i; <i>C08F 214/22</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/14</i> (2006.01)i; <i>C08L 27/12</i> (2006.01)i FI: C08F214/26; C08F2/38; C08F214/22; C08K5/14; C08L27/12 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) C08F214/26; C08F2/38; C08F214/22; C08K5/14; C08L27/12 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (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 2001-233918 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 28 August 2001 (2001-08-28)	1-7, 13-25
Y	claims, paragraphs [0072]-[0074], examples	8-12
A		26-33
X	JP 2019-534372 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 28 November 2019 (2019-11-28)	26-32
A	claims, examples	1-25, 33
X	WO 2016/072397 A1 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) 12 May 2016 (2016-05-12)	26-32
A	claims, paragraph [0021], examples	1-25, 33
Y	JP 63-304009 A (NIPPON MEKTRON, LTD.) 12 December 1988 (1988-12-12)	8-12
	p. 2, upper left column, line 13 to upper right column, line 5	
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 10 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/009508

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2001-233918	A	28 August 2001	(Family: none)	
JP	2019-534372	A	28 November 2019	US 2020/0055971	A1
				claims, examples	
				EP 3538573	A1
				CN 109963887	A
				KR 10-2019-0077405	A
WO	2016/072397	A1	12 May 2016	US 2017/0152332	A1
				claims, paragraphs [0047]-[0049], examples	
				EP 3216811	A1
JP	63-304009	A	12 December 1988	US 4943622	A
				column 1, lines 29-47	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 214/26(2006.01)i; C08F 2/38(2006.01)i; C08F 214/22(2006.01)i; C08K 5/14(2006.01)i;
C08L 27/12(2006.01)i
FI: C08F214/26; C08F2/38; C08F214/22; C08K5/14; C08L27/12

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））

C08F214/26; C08F2/38; C08F214/22; C08K5/14; C08L27/12

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

CAPLUS/REGISTRY (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 請求項の番号
X	JP 2001-233918 A（ダイキン工業株式会社）28.08.2001（2001-08-28） 特許請求の範囲、[0072]～[0074]、実施例	1-7, 13-25
Y		8-12
A		26-33
X	JP 2019-534372 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 28.11.2019（2019-11-28） 特許請求の範囲、実施例	26-32
A		1-25, 33
X	WO 2016/072397 A1（旭硝子株式会社）12.05.2016（2016-05-12） 請求の範囲、[0021]、実施例	26-32
A		1-25, 33
Y	JP 63-304009 A（日本メクトロン株式会社）12.12.1988（1988-12-12） 第2ページ左上欄第13行～右上欄第5行	8-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

10.05.2024

国際調査報告の発送日

28.05.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

宮内 弘剛 4J 1972

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/009508

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2001-233918	A	28.08.2001	(ファミリーなし)	
JP	2019-534372	A	28.11.2019	US 2020/0055971	A1
				請求の範囲、実施例	
				EP 3538573	A1
				CN 109963887	A
				KR 10-2019-0077405	A
WO	2016/072397	A1	12.05.2016	US 2017/0152332	A1
				請求の範囲、[0047]	
				～[0049]、実施例	
				EP 3216811	A1
JP	63-304009	A	12.12.1988	US 4943622	A
				第1欄第29～47行	