

(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
2010 年 10 月 7 日(07.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/113951 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 27/16 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)
C08J 3/16 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/055709

(22) 国際出願日: 2010 年 3 月 30 日(30.03.2010)

(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 2009-088265 2009 年 3 月 31 日(31.03.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福岡昌二 (FUKUOKA Shoji) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 鷺野恵子 (WASHINO Keiko) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 西井秀実 (NISHII Shuumi) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 太田大助 (OTA Daisuke) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 岸根充 (KISHINE Mitsu-

ru) [JP/US]; 35601 アラバマ州ディケーター, ステイト ドックス ロード 905 ダイキン アメリカ インク. 内 Alabama (US).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER MIXTURE, METHOD FOR PRODUCING SAME, COMPOSITION FOR VULCANIZING PEROXIDE, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマー混合物、その製造方法、パーオキサイド加硫用組成物、及び、成形品

(57) Abstract: Provided are: a fluorine-containing elastomer mixture capable of providing a molded article which has low hardness and low fuel permeability while sustaining the good cold resistance possessed by a cold-resistant fluorinated rubber; a composition, which contains said fluorine-containing elastomer mixture, for vulcanizing a peroxide; and a molded article obtained from said composition for vulcanizing a peroxide. A fluorine-containing elastomer mixture comprising: (A) a fluorine-containing elastomer capable of vulcanizing a peroxide containing an iodine atom, which is either a copolymer (a1) exclusively consisting of 50-85 mol% of a vinylidene fluoride unit and 15-50 mol% of a perfluoro(alkyl vinyl ether) unit, or a copolymer (a2) exclusively consisting of 45-85 mol% of a vinylidene fluoride unit, 1-30 mol% of a tetrafluoroethylene unit and 14-30 mol% of a perfluoro(alkyl vinyl ether) unit; and (B) a fluorine-containing elastomer having a fluorine content of 70.0% or more and being capable of vulcanizing a peroxide containing an iodine atom.

(57) 要約: 耐寒性フッ素ゴムの耐寒性を維持したまま、低硬度で、燃料低透過性に優れる成形品を与える含フッ素エラストマー混合物、該含フッ素エラストマー混合物を含むパーオキサイド加硫用組成物、および該パーオキサイド加硫用組成物から得られる成形品を提供する。(A) 50~85モル%のフッ化ビニリデン単位及び15~50モル%のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位のみからなる共重合体(a1)、又は、45~85モル%のフッ化ビニリデン単位、1~30モル%のテトラフルオロエチレン単位及び14~30モル%のパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)単位のみからなる共重合体(a2)であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーと、(B) フッ素含有率が70.0%以上であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーと、を含む含フッ素エラストマー混合物である。

WO 2010/113951 A1

明 細 書

発明の名称：

含フッ素エラストマー混合物、その製造方法、パーオキサイド加硫用組成物、及び、成形品

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素エラストマー混合物、その製造方法、パーオキサイド加硫用組成物、及び、成形品に関する。

背景技術

[0002] フッ化ビニリデン（V d F）をベースにパーフルオロアルキルビニルエーテル（P A V E）共重合体を共重合させた耐寒性フッ素ゴムは、 -25°C 以下という低温条件下においても優れた耐寒性を示すが、自動車用途で要求される燃料低透過性においてはV d F／ヘキサフルオロプロピレン（H F P）共重合体やV d F／H F P／テトラフルオロエチレン（T F E）共重合体に比べて劣っており、耐寒性と燃料低透過性の両立が望まれている。

[0003] 耐寒性フッ素ゴムの燃料低透過性を向上させるためには、フッ素含有率を高くして燃料との相溶性を悪くする方法があるが、この場合にはフッ素ゴムの耐寒性が犠牲になる。

[0004] 含フッ素エラストマーにフッ素樹脂成分をブロック重合させた熱可塑性エラストマーは自動車燃料の低透過性に優れる。これはポリマー中の樹脂成分が燃料の透過を抑えるためと考えられている。しかし、このエラストマーから得られる成形品は、低透過性を達成するには樹脂成分の量を増やす必要があることから、硬度が上昇する、あるいは含フッ素エラストマーの耐寒性が悪化するなど、ゴムらしさを犠牲にしている。従って、本願の目標とする燃料低透過性と耐寒性を兼ね備えた材料にはなり得なかった。

[0005] ところで特許文献1では、ヨウ素および／または臭素含有化合物の存在下に、T F EとP A V Eであるパーフルオロメチルビニルエーテル（P M V E）を共重合反応させたのち、未反応モノマーを放出することなく、引き続きこ

の反応系に T F E および V d F を供給して重合反応を継続させる含フッ素共重合体の製造方法について開示されている。特許文献 1 における製造方法は、共重合体を高収率で製造することができ、生産性を上げることができるが、耐寒性と燃料低透過性の両立という課題の解決には至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平 3 - 1 2 2 1 0 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、耐寒性フッ素ゴムの耐寒性を維持したまま、低硬度で、燃料低透過性に優れる成形品を与える含フッ素エラストマー混合物、該含フッ素エラストマー混合物を含むパーオキサイド加硫用組成物、および該パーオキサイド加硫用組成物から得られる成形品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

[0008] 本発明は、（A）50～85モル%のフッ化ビニリデン単位及び15～50モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体（a1）、又は、45～85モル%のフッ化ビニリデン単位、1～30モル%のテトラフルオロエチレン単位及び14～30モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体（a2）であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーと、（B）フッ素含有率が70.0質量%以上であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーとを含む含フッ素エラストマー混合物である。

[0009] 上記含フッ素エラストマー（B）は、45～85モル%のテトラフルオロエチレン単位及び15～55モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体（b1）、15～85モル%のテトラフルオロエチレン単位、1～30モル%のエチレン単位及び14～55モル%のパー

フルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体（b 2）、及び、25～85モル%のフッ化ビニリデン単位、0～40モル%のテトラフルオロエチレン単位及び15～40モル%のヘキサフルオロプロピレン単位のみからなる共重合体（b 3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体であることが好ましい。

[0010] 上記含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）との質量比（A）／（B）が60／40～95／5であることが好ましい。

[0011] 本発明はまた、上記含フッ素エラストマー混合物（i）、多官能性不飽和化合物（i i）およびパーオキサイド（i i i）を含むパーオキサイド加硫用組成物でもある。

[0012] 本発明は更に、上記パーオキサイド加硫用組成物を成形して得られる成形品でもある。

[0013] 本発明はまた、上記含フッ素エラストマー混合物を製造する方法であって、含フッ素エラストマー（A）及び含フッ素エラストマー（B）を含む水性分散液を共凝析する工程を含む含フッ素エラストマー混合物の製造方法でもある。

発明の効果

[0014] 本発明の含フッ素エラストマー混合物を用いれば、耐寒性と燃料低透過性を併せ持つ成形品が得られる。しかも、従来のブロック共重合体の製造においては重合モノマーを交換する操作等が必要であったが、本発明の含フッ素エラストマー混合物はそのような煩雑な工程を経ずに製造できるため、極めて生産性に優れる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明は、（A）50～85モル%のフッ化ビニリデン〔V d F〕単位及び15～50モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔P A V E〕単位のみからなる共重合体（a 1）、又は、45～85モル%のフッ化ビニリデン単位、1～30モル%のテトラフルオロエチレン〔T F E〕単位及び14～30モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみから

なる共重合体（a 2）であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーと、（B）フッ素含有率が70.0質量%以上であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーと、を含む含フッ素エラストマー混合物に関する。含フッ素エラストマー（A）は、共重合体（a 1）及び共重合体（a 2）であってもよい。

ここで、単量体単位とは、単量体に由来する繰り返し単位を意味する。

[0016] 本発明の含フッ素エラストマー混合物は、耐寒性フッ素ゴムの耐寒性を維持したまま、低硬度で、燃料低透過性に優れる成形品が得られるものである。このように、耐寒性、燃料低透過性に優れ、低硬度である成形品を与える含フッ素エラストマーとしては、含フッ素エラストマー（A）の原料単量体と、含フッ素エラストマー（B）の原料単量体とをブロック共重合させたブロック共重合体も考えられるが、ブロック共重合体の製造はワンポット合成でブロック重合を繰り返し行う必要があり、原料モノマーの交換作業等が必要となる。本発明の含フッ素エラストマー混合物は、そのような交換作業は必要なく、簡便に製造できるため、生産性の向上、低コスト化を図ることができる。

[0017] 本発明の含フッ素エラストマー混合物は、含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）の2種のエラストマーを含む含フッ素エラストマー混合物であるため、例えば、加硫用組成物である含フッ素エラストマー混合物を用いて成形品を形成した場合、その硬度は低く抑えられ、圧縮永久歪性も良好である。

[0018] 上記含フッ素エラストマー混合物の形態としては、含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）とを含むものであれば特に限定されない。例えば、含フッ素エラストマー（A）の粉末と、含フッ素エラストマー（B）の粉末とを含む混合粉末でもよいし、含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）を含む水性分散液でもよい。

[0019] 上記含フッ素エラストマー混合物は、通常、含フッ素エラストマー（A）及び（B）由来の融点を有さない。融点の有無は、例えば、含フッ素エラスト

マー（Ａ）及び（Ｂ）の粉末を含む混合粉末を用い、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）によって、６０～４００℃の温度範囲で昇温スピード１０℃／分でセカンドスキンの熱収支を測定し、その範囲内で含フッ素エラストマー（Ａ）及び（Ｂ）に由来するピークを測定することができるか否かで確認することができる。

[0020] 上記含フッ素エラストマー混合物において、含フッ素エラストマー（Ａ）と含フッ素エラストマー（Ｂ）との質量比（Ａ）／（Ｂ）が６０／４０～９５／５であることが好ましい。上記範囲に設定することで、耐寒性と燃料低透過性を併せ持つものとすることができる。耐寒性と燃料低透過性との両方をバランスよく高める点からは、含有比（Ａ）／（Ｂ）が質量比で６５／３５～９０／１０であることがより好ましく、６５／３５～８０／２０が更に好ましい。

[0021] 上記含フッ素エラストマー（Ａ）における、共重合体（ａ１）及び（ａ２）のＰＡＶＥとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔ＰＭＶＥ〕や $\text{CF}_2=\text{CFORf}$ で表されるパーフルオロ（アルコキシビニルエーテル）（ここで Rf は１～２個のエーテル結合を含む炭素数３～１０個のパーフルオロエーテル基を意味する。具体的には $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{O})_l\text{R}^1$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{R}^1$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{R}^1$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OR}^1$ （ R^1 は炭素数１～５のパーフルオロアルキル基、 l 、 m 、 n はそれぞれ１または２）などが例示される。）が、耐寒性、柔軟性が良好という点で好ましい。共重合体（ａ１）及び（ａ２）のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位としては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）単位、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位、又は、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位であることがより好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）単位であることが更に好ましい。

なお、含フッ素エラストマー（Ａ）におけるＰＡＶＥは、１種でもよいし、２種以上用いてもよい。

- [0022] 上記含フッ素エラストマー（A）が共重合体（a 1）である場合、該含フッ素エラストマー（A）は、50～85モル%のフッ化ビニリデン単位及び15～50モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなるものであるため、耐寒性、柔軟性が良好である。共重合体（a 1）としてより好ましくは、55～80モル%のフッ化ビニリデン単位及び20～45モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなるものである。
- [0023] また、上記含フッ素エラストマー（A）が共重合体（a 2）である場合、該含フッ素エラストマー（A）は、45～85モル%のフッ化ビニリデン単位、1～30モル%のテトラフルオロエチレン単位及び14～30モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなるものであるため、耐寒性、柔軟性が良好である。共重合体（a 2）としてより好ましくは、50～80モル%のフッ化ビニリデン単位、5～25モル%のテトラフルオロエチレン単位及び15～28モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなるものである。
- [0024] 上記含フッ素エラストマー（A）の数平均分子量（M_n）は、含フッ素エラストマー（B）の量にもよるが、得られる含フッ素エラストマー混合物の成型加工性が良好であるという点、含フッ素エラストマー（B）の分散性を向上させる点から、20,000以上が好ましく、30,000以上がより好ましい。また、300,000以下が好ましく、さらに200,000以下がより好ましい。
- [0025] 上記含フッ素エラストマー（A）の100℃におけるムーニー粘度は、上記分子量と同様に得られる含フッ素エラストマー混合物の成型加工性が良好であるという点から、2以上が好ましく、5以上がさらに好ましい。また、200以下が好ましく、150以下がさらに好ましい。
- [0026] 上記含フッ素エラストマー（A）のフッ素含有率は、燃料低透過性が良好であるという点から、63.5質量%以上が好ましく、64.0質量%以上がより好ましく、64.5質量%以上がさらに好ましい。また、含フッ素エラ

ストマー（A）のフッ素含有率は、耐寒性が良好であるという点から、68.0質量%以下が好ましく、67.5質量%以下がより好ましく、67.0質量%以下がさらに好ましい。

[0027] 本発明の含フッ素エラストマー混合物は、含フッ素エラストマー（A）がヨウ素原子を有するものである。

[0028] ヨウ素原子を有する含フッ素エラストマー（A）は、得られる重合体の分子量分布が狭く、分子量の制御が容易である点、末端にヨウ素原子を導入することができる点から、公知のヨウ素移動重合法を用いて製造することが好ましい。

[0029] たとえば、実質的に無酸素下で、ヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物の存在下に、エラストマーを構成する単量体を加圧下で攪拌しながらラジカル開始剤の存在下、水媒体中での乳化重合、懸濁重合あるいは溶液重合を行う方法があげられる。

[0030] 使用するヨウ素化合物の代表例としては、たとえば、 RI_n （式中、 n は1～2の整数であり、 R は炭素数1～8の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数1～3の炭化水素基であり、酸素原子を含んでいてもよい）で示される化合物などをあげることができる。

[0031] 具体的には、モノヨードメタン、1-ヨード- n -プロパン、ヨウ化イソプロピル、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、 $I(CF_2CF_2)_qI$ （式中、 q は1以上の整数である。）で示される化合物などを用いることが好ましい。

[0032] このようなヨウ素化合物を用いて得られる含フッ素エラストマーには、ヨウ素原子が導入される（たとえば、特開昭53-125491号公報および特開昭63-304009号公報参照）。

[0033] すなわち、上記含フッ素エラストマー（A）は、ヨウ素移動重合法を利用した乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法などの公知の重合法により製造されたものであることが好ましい。重合時の温度、時間などの重合条件としては

、単量体の種類や目的とするエラストマーにより適宜決定すればよい。乳化剤、分子量調整剤、pH調整剤などを添加してもよい。分子量調整剤は、初期に一括して添加してもよいし、連続的にまたは分割して添加してもよい。

[0034] 乳化重合に使用される乳化剤としては、広範囲なものが使用可能であるが、重合中におこる乳化剤分子への連鎖移動反応を抑制する観点から、フルオロカーボン鎖または、フルオロポリエーテル鎖を有するカルボン酸の塩類が望ましい。また、反応性乳化剤の使用が望ましい。

[0035] ラジカル重合開始剤としては、特に制限はなく公知の有機及び無機の過酸化物を用いることが可能である。たとえば油溶性の有機過酸化物としてはジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-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カーボネート類、t-ブチルパーオキシブチレート、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あげられる。

[0036] 無機の過酸化物としては、カルボキシル基またはカルボキシル基を生成し得る基（たとえば、酸フルオライド、酸クロライド、 CF_2OH などがあげられる。これらはいずれも水の存在下にカルボキシル基を生ずる。）をエラストマー末端に存在させ得るものが好ましく、具体例としては、たとえば過硫酸アンモニウム（APS）、過硫酸カリウム（KPS）などがあげられる。

[0037] 重合系内のpH調整剤としては、リン酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩などの緩衝能を有する電解質物質、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムなどがあげられる。

[0038] 分子量調整剤としては、上記であげられたヨウ素化合物があげられる。

[0039] 重合反応混合物から重合生成物を単離する方法として、たとえば塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウムなどの金属塩を添加して凝析させる方法があげられる。

[0040] 上記含フッ素エラストマー（B）は、フッ素含有率が70.0質量%以上であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマー

である。含フッ素エラストマー（Ｂ）はフッ素含有率が７０．０質量％以上と高いため、燃料低透過性に優れる。そして、含フッ素エラストマー（Ｂ）がマトリックスを形成する含フッ素エラストマー（Ａ）に微分散し、ミクロドメインを形成する。そのため、含フッ素エラストマー（Ａ）との混合物として、加硫用組成物等に用いた場合、燃料が透過する時に迂回効果が発揮され、低透過性が実現できるものと考えられる。

- [0041] 上記含フッ素エラストマー（Ｂ）としては、その架橋物が含フッ素エラストマー（Ａ）の架橋物より優れた燃料低透過性を有するポリマーであることが好ましい。さらに、含フッ素エラストマー（Ａ）と相溶性が低く、相分離するポリマーであることが好ましい。「相分離する」とは、含フッ素エラストマー（Ａ）および（Ｂ）両方のポリマーを共存させた時に、たとえばそれぞれのポリマーに起因するガラス転移温度が観測されることを意味する。
- [0042] そのようなフッ素ゴム含フッ素エラストマー（Ｂ）としてはＶｄＦをベースとした含フッ素エラストマーやＴＦＥをベースとした含フッ素エラストマー、あるいはエチレン（Ｅｔ）をベースとした含フッ素エラストマーがあげられるが、その中でも（ｂ１）ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位のみからなる共重合体、（ｂ２）ＴＦＥ単位、Ｅｔ単位及びＰＡＶＥ単位のみからなる共重合体、（ｂ３）ＶｄＦ単位、ＴＦＥ単位及びＨＦＰ単位のみからなる共重合体、がそのポリマー自体が低燃料低透過性に優れる点で好ましい。中でも含フッ素エラストマー（Ａ）とより親和性の低い（ＶｄＦを含まない）ＴＦＥ単位及びＰＡＶＥ単位のみからなる共重合体（ｂ１）がより好ましい。
- [0043] 上記共重合体（ｂ１）及び（ｂ２）のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位としては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）単位、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）単位、又は、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）単位であることがより好ましく、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）単位であることが更に好ましい。
- [0044] 上記共重合体（ｂ１）は、４５～８５モル％のテトラフルオロエチレン単位及び１５～５５モル％のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみ

からなる共重合体であり、柔軟性、および燃料低透過性が良好である。より柔軟性、および燃料低透過性が良好である点からは、50～85モル%のテトラフルオロエチレン単位及び15～50モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体であることが好ましく、55～80モル%のテトラフルオロエチレン単位及び20～45モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体であることが更に好ましい。

[0045] 上記共重合体（b2）は、15～85モル%のテトラフルオロエチレン単位、1～30モル%のエチレン単位及び14～55モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体であり、柔軟性、および燃料低透過性が良好である。より柔軟性、および燃料低透過性が良好である点からは、20～70モル%のテトラフルオロエチレン単位、5～25モル%のエチレン単位及び20～55モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体であることが好ましい。

[0046] 上記共重合体（b3）は、25～85モル%のフッ化ビニリデン単位、0～40モル%のテトラフルオロエチレン単位及び15～40モル%のヘキサフルオロプロピレン単位のみからなる共重合体であり、柔軟性および燃料低透過性が良好である。より柔軟性、および燃料低透過性が良好である点からは、30～70モル%のフッ化ビニリデン単位、10～40モル%のテトラフルオロエチレン単位及び15～35モル%のヘキサフルオロプロピレン単位のみからなる共重合体であることが好ましい。

[0047] 上記含フッ素エラストマー（B）の数平均分子量（ M_n ）は、含フッ素エラストマー（A）中に微分散可能な流動性を有する点から20,000～300,000であることが好ましい。より好ましくは、25,000～250,000であり、更に好ましくは、30,000～200,000である。

[0048] 上記含フッ素エラストマー（B）の100℃におけるムーニー粘度は、成型加工性が良好である点から、2以上が好ましく、5以上がより好ましい。また、含フッ素エラストマー混合物の100℃におけるムーニー粘度は、同様

に成型加工性が良好であるという点から、200以下が好ましく、150以下がより好ましく、100以下がさらに好ましい。

[0049] 上記含フッ素エラストマー（B）のフッ素含有率は、70.0質量%以上であるため、燃料低透過性に優れる。上記含フッ素エラストマー（B）のフッ素含有率としては、71.0質量%以上であることが好ましい。耐寒性や柔軟性がより良好であるという点から、74.0質量%以下が好ましく、73.5質量%以下がより好ましい。また、含フッ素エラストマー（B）はパーフルオロ重合体のエラストマーであることも好ましい形態である。

[0050] 上記含フッ素エラストマー（B）の製造方法は、特に限定されず、一般的な重合方法により得ることができる。例えば、上記含フッ素エラストマー（A）を製造する方法で挙げた方法を用いることができ、ヨウ素移動重合法を用いることが好ましい。

[0051] 含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）とは、互いに相溶しないことが好ましく、相溶しない場合、2つのガラス転移温度が観測される。含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）とが相溶すると、燃料低透過性は向上するが、ガラス転移温度が大幅に上昇し、目標とする耐寒性を得ることができなくなるおそれがある。含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）は互いに相溶しないことで、マトリックスとなる含フッ素エラストマー（A）の耐寒性フッ素ゴムの特徴である耐寒性がより優れたものとなる。また燃料低透過性の含フッ素エラストマー（B）がミクロに分散されることにより燃料低透過性も向上する。

[0052] 本発明者らが鋭意検討した結果によれば、2種類の含フッ素エラストマーを含む混合物において、含フッ素エラストマー同士が十分に混ざり合うと、得られる成形品は燃料低透過性を示さないおそれがある。2種類の含フッ素エラストマーを使用しても、それらを十分に混ぜ合うことができれば、成形品において2種類の含フッ素エラストマーそれぞれに由来する機能が発揮されないと予測されるところであったので、このような傾向は予測できないことであった。2種類の「相分離する」含フッ素エラストマーを選択するこ

とで、マトリックスを形成する一方の含フッ素エラストマーに他方の含フッ素エラストマーが微分散し、そして驚くべきことに、微分散であるから故に2種類の含フッ素エラストマーそれぞれに由来する機能（例えば、（A）に由来する耐寒性）のみならず、迂回効果によって優れた燃料低透過性という相乗効果が得られるものと推測される。

[0053] また、本発明の含フッ素エラストマー混合物は、含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）とを含むことによって燃料低透過性は向上させたものであるため、架橋して得られる成形品は燃料低透過性であると同時に硬度も低い。一方、含フッ素エラストマーに含フッ素樹脂を混合させた混合物では、エラストマーが本来有する柔軟性が損なわれる。本発明の混合物からは、燃料低透過性であるとともに、ゴムとして機能しうる低い硬度を維持した成形品を得ることができる。

[0054] 含フッ素エラストマー（A）のガラス転移温度は、耐寒性が良好であるという点から、含フッ素エラストマー（B）のガラス転移温度よりも低い温度であることが好ましく、具体的には、 -33°C ～ -20°C が好ましく、 -32°C ～ -24°C がより好ましい。また、含フッ素エラストマー（B）のガラス転移温度は、燃料低透過性が良好であるという点から、含フッ素エラストマー（A）のガラス転移温度よりも高い温度であることが好ましく、具体的には、 -20°C ～ 10°C が好ましく、 -15°C ～ 5°C がより好ましい。

[0055] 含フッ素エラストマー（A）及び（B）のガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）装置によって測定される。上記含フッ素エラストマー（A）又は含フッ素エラストマー（B）を個別に測定してもよいし、混合物の形態で測定してもよい。含フッ素エラストマー（A）、含フッ素エラストマー（B）又は含フッ素エラストマー混合物において、 -50°C ～ 150°C の温度範囲で昇温スピード $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ でセカンドスキンの熱収支を測定し、検知された2つの変極点を用いて中点法により求めることができる。

[0056] 含フッ素エラストマー（A）及び（B）は、ヨウ素原子の含有量が0.001～10重量%であることが好ましく、0.01～5重量%であることがよ

り好ましく、0.1～5重量%であることが更に好ましい。ヨウ素含有量の測定は、試料（含フッ素エラストマー）12mgに Na_2SO_3 を5mg混ぜ、純水20mlに Na_2CO_3 と K_2CO_3 とを1対1（重量比）で混合したものを30mg溶解した吸収液を用い、石英製の燃焼フラスコ中、酸素中で燃焼させ、30分放置後、島津20Aイオンクロマトグラフを用い測定することができる。検量線はKI標準溶液、ヨウ素イオン0.5ppmを含むもの又は1.0ppmを含むものを用いることができる。

[0057] ヨウ素原子の結合位置は、含フッ素エラストマーの主鎖の末端でも側鎖の末端でもよく、もちろん両者であってもよい。このような含フッ素エラストマーにおいては、当該ヨウ素末端又は臭素末端が架橋点（架橋部位）となり、架橋密度が高い、架橋した含フッ素エラストマーが得られる他、パーオキサイド架橋をより容易に行うことが可能になる。

[0058] 本発明の含フッ素エラストマー混合物を使用すれば、TR10が -30°C 以下である成形品を得ることができる。また、燃料透過係数が $75\text{ g} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$ 以下である成形品を得ることができる。

[0059] 本発明の含フッ素エラストマー混合物は、種々の方法により製造することができ、例えば、含フッ素エラストマー混合物が混合粉末である場合、含フッ素エラストマー（A）の粉末と含フッ素エラストマー（B）の粉末とを一般的な混合機等で混合する方法、含フッ素エラストマー（A）と、含フッ素エラストマー（B）とを含む水性分散液を共凝析することによって共凝析粉末を得る方法等が挙げられる。

水性分散液の場合、含フッ素エラストマー（A）の水性分散液と含フッ素エラストマー（B）の水性分散液を混合する方法、含フッ素エラストマー（A）の水性分散液に含フッ素エラストマー（B）を添加する方法、含フッ素エラストマー（B）の水性分散液に含フッ素エラストマー（A）を添加する方法等が挙げられる。

[0060] 含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）とがより均一に分散する観点からは、上記含フッ素エラストマーの製造方法は、含フッ素エ

ラストマー（Ａ）及び含フッ素エラストマー（Ｂ）を含む水性分散液を共凝析する共凝析工程を含むことが好ましい。

- [0061] 上記共凝析の方法としては、例えば、（ｉ）含フッ素エラストマー（Ａ）の水性分散液と、含フッ素エラストマー（Ｂ）の水性分散液とを混合した後に凝析する方法、（ｉｉ）含フッ素エラストマー（Ａ）の粉末を、含フッ素エラストマー（Ｂ）の水性分散液に添加した後に凝析する方法、（ｉｉｉ）含フッ素エラストマー（Ｂ）の粉末を、含フッ素エラストマー（Ａ）の水性分散液に添加した後に凝析する方法が挙げられる。

上記共凝析の方法としては、特に各エラストマーが均一に分散し易い点で、上記（ｉ）の方法が好ましい。

- [0062] 上記共凝析は、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸等の酸；塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウムなどの金属塩；を添加して凝析させることが好ましい。

- [0063] 上記含フッ素エラストマー混合物の製造方法は、上記含フッ素エラストマー（Ａ）及び（Ｂ）の少なくともいずれかを上述したヨウ素移動重合法を含む方法により製造するものであることが好ましい。すなわち、本発明の含フッ素エラストマー混合物の製造方法は、 $R I_n$ （式中、 n は１～２の整数であり、 R は炭素数１～８の飽和もしくは不飽和のフルオロ炭化水素基またはクロロフルオロ炭化水素基、または炭素数１～３の炭化水素基であり、酸素原子を含んでいてもよい）で表される含ヨウ素化合物の存在下で、ラジカル重合を行い、上記含フッ素エラストマー（Ａ）及び（Ｂ）の少なくともいずれかを重合する工程を含むことが好ましい。

- [0064] 本発明は、上記含フッ素エラストマー混合物（ｉ）、多官能性不飽和化合物（ｉｉ）およびパーオキサイド（ｉｉｉ）を含むパーオキサイド加硫用組成物でもある。本発明のパーオキサイド加硫用組成物は、上記含フッ素エラストマー混合物を含むため、耐寒性に優れ、かつ燃料低透過性に優れる成形品を与えるものである。

- [0065] 上記多官能性不飽和化合物（ｉｉ）としては、パーオキシラジカルおよびポ

リマーラジカルに対して反応活性を有する化合物であればよく、たとえば、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-$ などの官能基を有する多官能性化合物があげられる。具体的には、たとえば、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）、トリメタアリルイソシアヌレート、TAICプレポリマー、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'-n-フェニレンビスマレイミド、ジプロパル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、亜リン酸トリアリル、N, N-ジアリルアクリルアミド、1, 6-ジビニルデカフルオロヘキサン、ヘキサリルホスホルアミド、N, N, N', N'-テトラアリルテトラフタラミド、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などがあげられる。これらの中でも、加硫性、加硫物の物性が良好であるという点から、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）が好ましい。

[0066] 上記多官能性不飽和化合物の含有量は、加硫物の圧縮永久ひずみ性や強度特性が良好であるという点から、含フッ素エラストマー（A）及び（B）の合計量に対して0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましい。また、多官能性不飽和化合物の含有量は、金型汚れを防ぐという点から、含フッ素エラストマー（A）及び（B）の合計量に対して6.0質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましい。

[0067] 上記パーオキサイド（i i i）は、一般に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するものがよく、たとえば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-ジヒドロキシパーオキド、ジ-t-ブチルパーオ

キシド、*t*-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(*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シド、*t*-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、*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などがあげられる。それらの中で、好ましいものとしてはジアルキル化合物である。一般に活性-O-O-O-の量、分解温度などから種類ならびに使用量が選ばれる。

[0068] 上記パーオキサイドの含有量は、十分な加硫速度が得られるという点から、含フッ素エラストマー(A)及び(B)の合計100質量%に対して0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましい。また、上記パーオキサイドの含有量は、十分な加硫特性が得られるという点から、含フッ素エラストマー(A)及び(B)の合計100質量%に対して10.0質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましい。

[0069] 上記パーオキサイド加硫用組成物において、必要に応じて加硫性エラストマー組成物に配合される通常の添加物、たとえば充填剤、加工助剤、可塑剤、着色剤などを配合することができる。また、上記のものとは異なる常用の加硫剤や加硫促進剤を1種またはそれ以上配合してもよい。また、本発明の効果を損なわない範囲において、別種のエラストマーを混合して使用してもよい。

[0070] 上記パーオキサイド加硫用組成物は、一般的な充填剤を含有してもよい。

[0071] 一般的な充填剤としては、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキシベンゾエート、ポリテトラフルオロエチレン粉末などのエンジニアリングプラスチック製の有機物フィラー；酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化イットリウム、酸化チタンなどの金属酸化物フィラー；炭化ケイ素、炭化アルミニウムなどの金属炭化物フィラー；窒化ケイ素、窒化アルミニウムなどの金属窒化物フィラー；フッ化

アルミニウム、フッ化カーボン、硫酸バリウム、カーボンブラック、シリカ、クレー、タルクなどの無機物フィラーがあげられる。

[0072] これらの中でも、モンモリロナイトに代表されるような層状鉱物は燃料低透過性を向上させるため有用である。

[0073] また、上記無機フィラー、有機フィラーを単独で、または2種以上を組み合わせさせて配合してもよい。

[0074] 上記パーオキサイド加硫用組成物は、上記の各成分を、通常のゴム用加工機械、たとえば、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて混合することにより調製することができる。この他、密閉式混合機を用いる方法やエマルジョン混合から共凝析する方法によっても調製することができる。

[0075] 上記パーオキサイド加硫用組成物を加硫する条件としては、特に限定されるものではなく、通常の含フッ素エラストマー組成物の加硫条件下で行うことができる。たとえば、上記パーオキサイド加硫用組成物を金型に入れ、加圧下において120～250℃（好ましくは160～220℃、より好ましくは180～220℃）で1～120分間保持することによって、プレス加硫を行い、続いて160～300℃（好ましくは180～250℃、より好ましくは180～200℃）の炉中で0～48時間（好ましくは4～24時間）保持することによってオープン加硫を行うと、加硫物を得ることができる。

[0076] 本発明は、上記パーオキサイド加硫用組成物を成形して得られる成形品でもある。上記成形品として、具体的には、以下の成形品が例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0077] シール材：

自動車分野では、エンジンならびに周辺装置に用いるガスケット、シャフトシール、バルブステムシール、各種シール材や、AT装置の各種シール材に用いることができる。燃料系統ならびに周辺装置に用いるシール材としては、O（角）ーリング、パッキン、ダイヤフラムなどがあげられる。具体的に

は、エンジンヘッドガスケット、メタルガスケット、オイルパンガスケット、クランクシャフトシール、カムシャフトシール、バルブステムシール、マニホールドパッキン、酸素センサー用シール、インジェクターオーリング、インジェクターパッキン、燃料ポンプオーリング、ダイヤフラム、クランクシャフトシール、ギアボックスシール、パワーピストンパッキン、シリンダーライナーのシール、バルブステムのシール、自動変速機のフロントポンプシール、リアアクスルピニオンシール、ユニバーサルジョイントのガスケット、スピードメーターのピニオンシール、フートブレーキのピストンカップ、トルク伝達のオーリング、オイルシール、排ガス再燃焼装置のシール、ベアリングシール、キャブレターのセンサー用ダイヤフラム等として用いることができる。

また、上記成形品は、中でも、燃料に接触する自動車部品であることがより好ましい。すなわち、本発明は、上記パーオキサイド加硫用組成物を用いて成形された、燃料に接触する自動車部品にも関する。燃料に接触する自動車部品の具体例としては、上記した自動車分野における成形品が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0078] 航空機分野、ロケット分野及び船舶分野では、ダイヤフラム、O（角）ーリング、バルブ、パッキン、各種シール材等があげられ、これらは燃料系統に用いることができる。具体的には、航空機分野では、ジェットエンジンバルブステムシール、ガスケット及びオーリング、ローターティングシャフトシール、油圧機器のガスケット、防火壁シール等に用いられ、船舶分野では、スクリューのプロペラシャフト船尾シール、ディーゼルエンジンの吸排気用バルブステムシール、バタフライバルブのバルブシール、バタフライ弁の軸シール等に用いられる。

実施例

[0079] つぎに本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0080] 本明細書で採用している測定法等について、以下にまとめた。

[0081] <生ゴム比重値>

J I S K 6 2 6 8 に準拠して東洋精機社製の自動比重計型式 D - 1 を用いて測定する。

[0082] <含フッ素エラストマー (B) (パーフルオロゴム) 含有量>

生ゴム比重値から計算により求める。

[0083] <ポリマーのモノマー単位組成、フッ素含有率>

含フッ素エラストマー混合物のフッ素含有率は、生ゴム比重値から計算された各ポリマーの組成比から求める。

各ポリマーのフッ素含有率は、 ^{19}F -NMRにて測定されたポリマー組成から計算によって求める。

[0084] <ガラス転移温度 (T_g)>

M E T T L E R T O L E D O 社製の D S C にて測定し、10mg のポリマーを $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲で昇温スピード $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、セカンドスキップの条件で熱収支を測定し、検知された2つの変極点から、中点法により求める。

[0085] <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 に準拠して測定する。

測定機器 : A L P H A T E C H N O L O G I E S 社製の M V 2 0 0 O E 型

ローター回転数 : 2 r p m

測定温度 : 100°C

[0086] <100%モジュラス (M_{100})>

各組成物をつぎの標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して、厚さ2mmのシートとし、J I S - K 6 2 5 1 に準じて測定する。

(標準加硫条件)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 160°C で 10 分

オープン加硫 : 180°C で 4 時間

[0087] <引張破断強度 (T_b) および引張破断伸び (E_b) >

各組成物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して、厚さ2mmのシートとし、JIS-K6251に準じて測定する。

[0088] <硬度 (H_s) >

各組成物を標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して、厚さ2mmのシートとし、JIS-K6253に準じて測定する。

[0089] <耐寒性 (TR₁₀) >

ASTM D1329に準拠してUeshima社製のTR試験機にて測定する。

[0090] <燃料透過性 (P) >

各組成物を下記標準加硫条件で1次プレス加硫および2次オープン加硫して、厚さ0.5mmのシートとし、ASTM E96に準拠したカップ法にてCE20を用いて40℃で燃料透過係数を測定する。燃料透過係数が小さいほど燃料低透過性において優れる。

[0091] (標準加硫条件)

混練方法 : ロール練り

プレス加硫 : 160℃で10分

オープン加硫 : 180℃で4時間

[0092] 参考例1 (VdF/TFE/PMVE共重合体の重合)

内容積30リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水15kg、乳化剤としてC₇F₁₅COONH₄を30.0g、リン酸水素二ナトリウムを1.3g仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し脱気したのち、150rpmで攪拌しながら、80℃に昇温し、VdF、TFEおよびPMVEをVdF/TFE/PMVE=64/8/28モル%で、内圧が0.80MPa・Gになるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム(APS)の42.5mg/mlの濃度の水溶液20mlを窒素圧で圧入して反応を開始した。重合の進行により内圧が、0.75MPa・Gまで降下した時点で、I(CF₂CF₂)₂Iを24.9g窒素圧にて圧入した。ついで圧力が0.85

MPa・Gになるように、VdF、TFEおよびPMVEの混合ガス（VdF／TFE／PMVE＝68／12／20モル％）をそれぞれ圧入した。以後、VdF、TFEおよびPMVEの混合ガス（VdF／TFE／PMVE＝68／12／20モル％）を圧入し、0.75～0.85MPa・Gの間で、昇圧、降圧を繰り返した。また3時間毎にAPSを追加し、重合終了までに、840mg追加した。

[0093] 重合反応の開始から14時間後、VdF、TFEおよびPMVEの合計仕込み量が5.0kgになった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度27.7質量％の水性分散体20.9kgを得た。

[0094] 得られた分散液の一部2.0kgを硫酸アルミニウムを用いて凝析し、純水で十分に洗浄した後、80℃で8時間、120℃で12時間熱風乾燥させ、433gのポリマーを得た。分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、VdF／TFE／PMVE＝67／14／19モル％で、100℃でのムーニー粘度は25であり、フッ素含有率は65.3質量％であり、DSCにて測定したガラス転移温度は−31℃であった。

[0095] 参考例2

内容積6リットルのステンレススチール製オートクレーブに、純水3000gおよび乳化剤として $C_3F_7OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COONH_4$ を30g、 $(NH_4)_2CO_3$ を0.27g仕込み、系内を窒素ガスで十分に置換し、脱気したのち、600rpmで攪拌しながら、内温を50℃に昇温し、テトラフルオロエチレン（TFE）とパーフルオロメチルビニルエーテル（PMVE）の初期仕込み混合ガス（TFE／PMVE＝25.6／74.4モル％比）を内圧が0.83MPa・Gになるように仕込んだ。ついで、過硫酸アンモニウム（APS）0.558gを純水10gに溶解させた溶液を窒素圧で圧入して反応を開始した。

[0096] 重合の進行により内圧が0.73MPa・Gに低下した時点で、I（ CF_2CF_2 ）₂Iを3.03g窒素圧にて圧入した。ついで内圧が0.83MPa・GになるようにTFEとPMVE（TFE／PMVE＝62／38モル％比

）を仕込んだ。以後、反応の進行にともない内圧が0.73 MPa・Gまで低下した時点で、同様にTFE/PMVEを70/30モル%比で、内圧0.83 MPa・Gまで仕込み、0.73～0.83 MPa・Gのあいだで、昇圧、降圧を繰り返した。

[0097] 重合開始後、11.7時間後、追加したTFEの合計が304 g、PMVEの合計が311 gになった時点で、オートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出して固形分濃度16.2質量%の水性分散体3630 gを得た。

[0098] 上記水性分散体1000 gを純水1000 gで希釈し、3.5質量%塩酸水溶液5000 g中に、攪拌しながらゆっくりと添加した。添加終了後、5分間攪拌した後、凝析したポリマーをろ別し、得られたポリマーをさらに純水5000 gの水中にあげ、5分間攪拌し、再びろ別した。この後、水洗ろ別の操作を繰り返し、水洗後の洗浄水のpHが、6以上になった時点で、ポリマーを取り出した。同様の操作で、重合で得られた3514 gの水性分散体を処理した後、得られた全てのポリマーを120℃で24時間、真空乾燥させて、581 gの乾燥したポリマーを得た。

分析の結果、この重合体のモノマー単位組成は、TFE/PMVE=63.3/36.7モル%であり、ムーニー粘度は74であった。フッ素含有率は73.0質量%であり、DSCにて測定したガラス転移温度は-5℃であった。

[0099] 実施例 1

参考例1で得られた分散液610 g（ポリマー含有量170 g）と参考例2で得られた分散液190 g（ポリマー含有量30 g）を室温で混合した後、硫酸アルミニウムを用いて共凝析し、純水で十分に洗浄した後、80℃で8時間、120℃で12時間熱風乾燥させ、200 gのポリマー（混合エラストマー粉末）を得た。

当該混合エラストマー粉末の生ゴム比重値は1.833 g/cm³であった。なお、下記表1中のTFE/PMVE共重合体エラストマーの含有量は、生ゴム比重値から求めた値である。

[0100] 上記混合エラストマー粉末 100 質量%に対し、ミキシングロールにてカーボンブラック（サーマックス N990、Cancarb 社製）を 20 質量%、TAIC を 3 質量%、ジアルキルパーオキサイド（パーヘキサ 25 B、日油社製）を 1.5 質量%の比率で混練りし、加硫用組成物を得た。得られた加硫用組成物を標準加硫条件でプレス加硫して、さらにオープン加硫を行った後の物性は下記表 1 のとおりであり、耐寒性、燃料低透過性、柔軟性に優れる成形品が得られた。

[0101] 実施例 2

参考例 1 で得られた分散液 510 g（ポリマー含有量 140 g）と参考例 2 で得られた分散液 380 g（ポリマー含有量 60 g）を室温で混合した後、硫酸アルミニウムを用いて共凝析し、純水で十分に洗浄した後、80℃で 8 時間、120℃で 12 時間熱風乾燥させ、200 g のポリマー（混合エラストマー粉末）を得た。

[0102] 実施例 1 と同様にして混合エラストマー粉末を得て、また実施例 1 と同様にして加硫用組成物を得て、加硫用組成物の物性を測定した。

得られた加硫用組成物を標準加硫条件でプレス加硫して、さらにオープン加硫を行った後の物性は下記表 1 のとおりであり、耐寒性、燃料低透過性に優れる成形品が得られた。実施例 2 における混合エラストマー粉末の生ゴム比重値は 1.874 g/cm^3 であった。

[0103] 比較例 1

参考例 1 で得られたエラストマー粉末 100 質量%に対し、ミキシングロールにてカーボンブラック（サーマックス N990、Cancarb 社製）を 20 質量%、TAIC を 3 質量%、ジアルキルパーオキサイド（パーヘキサ 25 B、日油社製）を 1.5 質量%の比率で混練りし、加硫用組成物を得た。得られた加硫用組成物を標準加硫条件でプレス加硫して、さらにオープン加硫を行った後の物性は下記表 1 のとおりである。

[0104]

[表1]

	単位	実施例1	実施例2	比較例1
常態物性				
M100	MPa	2	—	2
Tb	MPa	16	—	15
Eb	%	300	—	290
硬度	1秒後	62	—	62
TR10	°C	−31	−26	−31
燃料透過係数	$\text{g}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg}$	73	50	80
TFE／PMVE共重合体 エラストマー含有量	wt%	12.98	31.66	0

請求の範囲

- [請求項1] (A) 50～85モル%のフッ化ビニリデン単位及び15～50モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体（a1）、又は、45～85モル%のフッ化ビニリデン単位、1～30モル%のテトラフルオロエチレン単位及び14～30モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体（a2）であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーと、
- (B) フッ素含有率が70.0質量%以上であり、ヨウ素原子を有するパーオキサイド加硫可能な含フッ素エラストマーと、
- を含むことを特徴とする含フッ素エラストマー混合物。
- [請求項2] 含フッ素エラストマー（B）は、
- 45～85モル%のテトラフルオロエチレン単位及び15～55モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体（b1）、
- 15～85モル%のテトラフルオロエチレン単位、1～30モル%のエチレン単位及び14～55モル%のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位のみからなる共重合体（b2）、及び、
- 25～85モル%のフッ化ビニリデン単位、0～40モル%のテトラフルオロエチレン単位及び15～40モル%のヘキサフルオロプロピレン単位のみからなる共重合体（b3）からなる群より選ばれる少なくとも1種の共重合体である
- 請求項1記載の含フッ素エラストマー混合物。
- [請求項3] 含フッ素エラストマー（A）と含フッ素エラストマー（B）との質量比（A）／（B）が60／40～95／5である
- 請求項1又は2に記載の含フッ素エラストマー混合物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素エラストマー混合物（i）、多官能性不飽和化合物（ii）およびパーオキサイド（iii）を

含む

ことを特徴とするパーオキサイド加硫用組成物。

[請求項5] 請求項4記載のパーオキサイド加硫用組成物を成形して得られることを特徴とする成形品。

[請求項6] 請求項1～3のいずれかに記載の含フッ素エラストマー混合物を製造する方法であって、含フッ素エラストマー（A）及び含フッ素エラストマー（B）を含む水性分散液を共凝析する工程を含むことを特徴とする含フッ素エラストマー混合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/16(2006.01)i, C08J3/16(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i

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)

C08L27/16, C08J3/16, C08K5/00, C08K5/14, C08L27/18

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-228805 A (Nippon Valqua Industries, Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), claims; paragraphs [0019] to [0032]; examples & WO 2006/087942 A1 & EP 1852902 A1 & US 2009/0093590 A1	1-5 6
X Y	JP 2000-212363 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 02 August 2000 (02.08.2000), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-5 6
Y	JP 2002-037965 A (Nippon Mektron, Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), claims; paragraph [0043] (Family: none)	6



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

23 June, 2010 (23.06.10)

Date of mailing of the international search report

06 July, 2010 (06.07.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/055709

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-306243 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 November 1994 (01.11.1994), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L27/16(2006.01)i, C08J3/16(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08L27/16, C08J3/16, C08K5/00, C08K5/14, C08L27/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

WPI

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 Y	JP 2006-228805 A（日本バルカー工業株式会社）2006.08.31, 特許請求の範囲、段落【0019】－【0032】、実施例 & WO 2006/087942 A1 & EP 1852902 A1 & US 2009/0093590 A1	1-5 6
X Y	JP 2000-212363 A（三菱電線工業株式会社）2000.08.02, 特許請求の範囲、段落【0010】（ファミリーなし）	1-5 6
Y	JP 2002-037965 A（日本メクトロン株式会社）2002.02.06, 特許請求の範囲、段落【0043】（ファミリーなし）	6

☒ 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
「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

2 3 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

車谷 治樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 5

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 請求項の番号
A	JP 06-306243 A (旭硝子株式会社) 1994. 11. 01, 全文 (ファミリーなし)	1-6