

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 20 日 (20.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/097836 A1

(51) 国際特許分類: C08F 2/26, 2/38, 214/18, 216/14

[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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006678

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 5 日 (05.04.2005)

(74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-113684 2004 年 4 月 7 日 (07.04.2004) JP

特願2004-270481 2004 年 9 月 16 日 (16.09.2004) 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).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 津田暢彦 (TSUDA, Nobuhiko) [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). 田中芳樹 (TANAKA, Yoshiki) [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). 守田滋 (MORITA, Shigeru) [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). 澤田又彦 (SAWADA, Yasuhiko) [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). 清水哲男 (SHIMIZU, Tetsuo)

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

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

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマー重合体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a fluorine-containing elastomer polymer which is excellent in formability, mechanical strength such as tensile strength and chemical strength such as chemical resistance. Specifically disclosed is a method for producing a fluorine-containing elastomer polymer which comprises a first polymerization step wherein an aqueous emulsion is obtained by emulsion-polymerizing a fluorine-containing monomer [A] in an aqueous solvent in the presence of an emulsifying agent containing a fluorine-containing vinyl group, and a second polymerization step wherein a fluorine-containing elastomer polymer is produced by emulsion-polymerizing a fluorine-containing monomer [B] in the thus-obtained aqueous emulsion. This method for producing a fluorine-containing elastomer polymer is characterized in that the emulsifying agent containing a fluorine-containing vinyl group is composed of a compound having a radically polymerizable unsaturated bond and a hydrophilic group in a molecule.

(57) 要約: 成形加工性に優れ、引張強度等の機械的強度及び耐薬剤性等の化学的強度に優れた含フッ素エラストマー重合体の製造方法を提供する。含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体 [A] を乳化重合することにより水性乳濁液を得る第 1 重合工程、及び、上記水性乳濁液中においてフッ素含有単量体 [B] を乳化重合することにより含フッ素エラストマー重合体を製造する第 2 重合工程を含む含フッ素エラストマー重合体の製造方法であって、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物からなるものであることを特徴とする含フッ素エラストマー重合体の製造方法である。

WO 2005/097836 A1

明 細 書

含フッ素エラストマー重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素エラストマー重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素エラストマーを得るための水性媒体中における重合において、従来、フッ素含有界面活性剤が乳化剤としてしばしば用いられているが、この重合から得られる含フッ素エラストマーは、通常、フッ素含有界面活性剤が残存するものであった。フッ素含有界面活性剤が含フッ素エラストマーに残存することは、成形の一過程である加硫工程に対する阻害要因になる問題がある。

[0003] 含フッ素エラストマーを製造する方法として、 $\text{CF}_2=\text{CFO}-(\text{CF}_2)_s-\text{COOT}$ (式中、 s は1～7の整数、 T はアルカリ金属等)の存在下にpH5～10の水性媒体中でフルオロモノマーを重合させる方法が知られている(例えば、特許文献1参照)。特許文献1には、しかしながら、多段重合について記載されていない。

[0004] 含フッ素エラストマーを製造する方法として、 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_t-\text{Y}$ (式中、 t は1～10の整数、 Y はカルボキシル基)の存在下にフッ化ビニリデン[VDF]系共重合体の水性分散液を得る方法が知られている(例えば、特許文献2参照)。特許文献2には、しかしながら、このVDF系共重合体の水性分散液の存在下にエチレン性不飽和単量体(フッ素非含有単量体)をシード重合する記載はあるが、フッ素含有単量体をシード重合する記載はない。更に、VDF系共重合体100重量部に対して、100重量部を超えるエチレン性不飽和単量体を安定にシード重合する方法、及び、VDF系共重合体100重量部に対して、100重量部を超えるエチレン性不飽和単量体と異なるフッ素含有単量体を安定にシード重合できるという示唆もない。

[0005] 含フッ素エラストマーを製造する方法として、水性媒体において、乳化剤を水性媒体の0.5質量%以上の量で存在させて一段階目の重合を行い、得られたシード粒子からなる乳濁液を希釈した後、単量体を添加して多段階重合を行う方法が知られている(例えば、特許文献3参照)。この方法によれば、多段階重合を行うことによって、

使用する乳化剤の量を減少しつつ、生産効率を上げられるが、一定量の乳化剤が残存する。更に、特許文献3には、この多段階重合を含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下で行うことについて示唆はない。

特許文献1:特公昭61-33848号公報

特許文献2:特開平8-67795号公報

特許文献3:国際公開00/001741号パンフレット

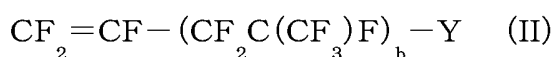
発明の開示

発明が解決しようとする課題

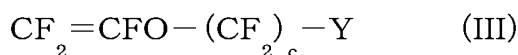
- [0006] 本発明の目的は、上記現状に鑑み、成形加工性に優れ、圧縮永久歪み等の機械的強度及び耐薬品性等の化学的強度に優れた含フッ素エラストマー重合体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

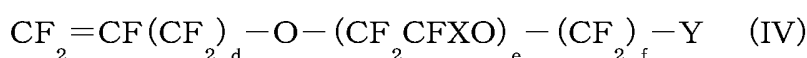
- [0007] 本発明は、含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体[A]を乳化重合することにより水性乳濁液を得る第1重合工程、及び、上記水性乳濁液中においてフッ素含有単量体[B]を乳化重合することにより含フッ素エラストマー重合体を製造する第2重合工程を含む含フッ素エラストマー重合体の製造方法であって、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物からなるものであることを特徴とする含フッ素エラストマー重合体の製造方法である。
- [0008] 本発明は、含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体[A]を乳化重合することにより水性乳濁液を得る第1重合工程、及び、上記水性乳濁液中においてフッ素含有単量体[B]を乳化重合することにより含フッ素エラストマー重合体を製造する第2重合工程を含む含フッ素エラストマー重合体の製造方法であって、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、下記一般式(I)
- $$\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2)_a-\text{Y} \quad (\text{I})$$
- [式中、aは、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(I)、下記一般式(II)



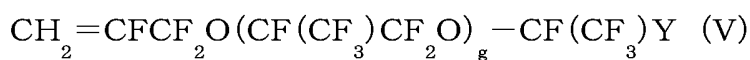
[式中、bは、1～5の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(II)、下記一般式(III)



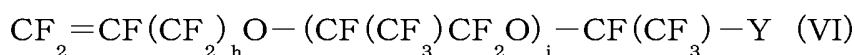
[式中、cは、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(III)、下記一般式(IV)



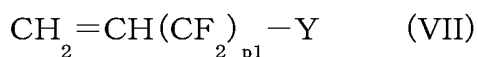
[式中、Xは、F又は $-\text{CF}_3$ を表し、dは、0～2の整数を表し、eは、1～10の整数を表し、fは、1～3の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(IV)、下記一般式(V)



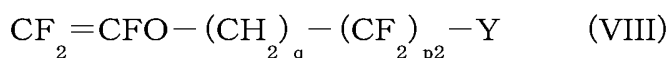
[式中、gは、0～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(V)、下記一般式(VI)



[式中、hは、1～6の整数を表し、iは、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(VI)、下記一般式(VII)



[式中、p1は、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(VII)、及び／又は、下記一般式(VIII)



[式中、qは、1～4の整数を表し、p2は、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビ

ニル基含有化合物(VIII)からなるものであることを特徴とする含フッ素エラストマー重合体の製造方法である。

- [0009] 本発明は、含フッ素エラストマー重合体からなる粒子が水性媒体中に分散している含フッ素エラストマー重合体水性分散液であって、上記含フッ素エラストマー重合体は、上記含フッ素エラストマー重合体の製造方法により製造された含フッ素エラストマー重合体であり、上記含フッ素エラストマー重合体水性分散液は、含フッ素ビニル基含有乳化剤を含有するか又は含有しないものであり、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、上記含フッ素エラストマー重合体水性分散液の1000ppm未満であることを特徴とする含フッ素エラストマー重合体水性分散液である。

以下に本発明を詳細に説明する。

- [0010] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、「含フッ素エラストマー重合体」とは、ゴム弾性を有する非晶質の含フッ素重合体を意味する。上記含フッ素重合体は、少なくとも58質量%、好ましくは64質量%のフッ素原子を有する重合体であり、部分的フッ化重合体であってもよいし、パーフルオロ重合体であってもよい。
- [0011] 上記含フッ素エラストマー重合体は、30～80質量%の第1単量体の共重合単位を有するものである。

本明細書において、上記「第1単量体」とは、含フッ素エラストマー重合体の分子構造において、全共重合単位のうち最多質量を占める共重合単位を構成することとなったビニリデンフルオライド[VDF]又はテトラフルオロエチレン[TFE]を意味する。上記含フッ素エラストマー重合体のうち、上記第1単量体がVDFである共重合体を以下、「VDF系共重合体」ということがあり、上記第1単量体がTFEである重合体を以下、「TFE系共重合体」ということがある。

本明細書において、上記共重合単位は、含フッ素エラストマー重合体の分子構造上の一部分であって、対応する単量体に由来する部分を意味する。例えば、VDF単位は、VDF系共重合体の分子構造上の一部分であって、VDFに由来する部分であり、 $-(CH_2-CF_2)-$ で表される。上記「全共重合単位」は、含フッ素エラストマー重合体の分子構造上、単量体に由来する部分の全てである。

上記共重合単位の含有量は、 F^{19} -NMRを測定して得られる。

[0012] 上記含フッ素エラストマー重合体は、第1単量体単位に加え、第1単量体以外の単量体に由来する単量体単位を有するものであってもよい。

上記第1単量体以外の単量体は、第1単量体と共重合可能なものである。上記第1単量体以外の単量体に由来する単量体単位は、上記第1単量体と共重合可能な単量体の何れか1種のみ由来するものであってもよいし、第1単量体と共重合可能な単量体の2種以上に由来するものであってもよい。

[0013] 上記含フッ素エラストマー重合体は、上記第1単量体以外の単量体に由来する共重合単位が、上記第1単量体と共重合可能な単量体の何れか1種のみ由来するものであってもよいし、第1単量体と共重合可能な単量体の2種以上に由来するものであってもよい。

[0014] 上記第1単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、フッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル及び炭化水素オレフィンが挙げられる。

[0015] 上記フッ素含有オレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、ヘキサフルオロプロピレン[HFP]、テトラフルオロエチレン[TFE]、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン[1-HPFP]、クロロトリフルオロエチレン[CTFE]、フッ化ビニル[VF]等が挙げられる。

[0016] 上記フッ素含有ビニルエーテルとしては、特に限定されないが、パーフルオロ(アルキルビニル)エーテルが挙げられる。

[0017] 上記パーフルオロ(アルキルビニル)エーテル[PAVE]としては、式 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{Rf}^a\text{O})_n(\text{Rf}^b\text{O})_m\text{Rf}^c$ 〔式中、 Rf^a 及び Rf^b は、異なって、直鎖又は分岐鎖である炭素数2～6のパーフルオロアルキレン基であり、 m 及び n は、独立して0～10の整数であり、 Rf^c は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である。〕で表される化合物が好ましい。

[0018] 上記PAVEは、式 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CFXO})_r\text{Rf}^d$ 〔 X は、 $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ であり、 r は、0～5の整数であり、 Rf^d は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である。〕で表される化合物であることがより好ましい。

上記PAVE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]

であることが好ましい。

- [0019] 上記PAVEは、式 $\text{CF}_2=\text{CFO}[(\text{CF}_2)_u(\text{CF}_2)_2\text{CFZ}^1\text{O}]_v\text{Rf}^\circ$ [式中、 Rf° は、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基であり、 u は0又は1の整数であり、 v は、0～5の整数であり、 Z^1 は、 $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ である。]で表される化合物であることが好ましい。

上記 Rf° は、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ であることが好ましく、上記 u は、0の整数であり、上記 v は、1の整数であることが好ましい。

- [0020] 上記PAVEは、式 $\text{CF}_2=\text{CFO}[(\text{CF}_2)_2\text{CF}(\text{CF}_3)_m\text{O}](\text{CF}_2)_2(\text{CF}_2)_2(\text{CF}_2)_n\text{O}(\text{CF}_2)_y\text{C}_z\text{F}_{2z+1}$ [式中、 m 及び n は、独立して0～10の整数であり、 y は、0～3の整数であり、 z は、炭素数1～5の整数である。]で表される化合物であることが好ましい。

上記 m 及び n は、独立して0又は1の整数であることが好ましく、 z は、1の整数であることが好ましい。

- [0021] 上記PAVEは、式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_3\text{O}(\text{CF}_3)_w\text{C}_x\text{F}_{2x+1}$ [式中、 w は、1～5の整数であり、 x は、1～3の整数である。]で表される化合物であることが好ましい。

上記 x は、1の整数であることが好ましい。

- [0022] 上記含フッ素エラストマー重合体は、PAVE単位を有する場合、PAVE単位が20～70質量%であることが好ましい。

上記含フッ素エラストマー重合体は、PMVE単位を有する場合、PMVE単位が30～55質量%であることが好ましい。

- [0023] 上記炭化水素オレフィンとしては、特に限定されないが、例えばエチレン、プロペン等が挙げられるが、プロペンが好ましい。

上記含フッ素エラストマー重合体は、炭化水素オレフィン単位を有する場合、炭化水素オレフィン単位が4～20質量%であることが好ましい。

- [0024] 上記含フッ素エラストマー重合体としては、フッ素原子を少なくとも58質量%以上有するものであれば特に限定されないが、例えば、TFE/パーフルオロ(ビニルエーテル)系共重合体、VdF/HFP系共重合体、VdF/CTFE系共重合体、VdF/HFP/TFE系共重合体、VdF/CTFE/TFE系共重合体、TFE/プロピレン系共重合体、TFE/プロピレン/VdF系共重合体、エチレン/HFP系共重合体等の含フッ素共重合体等、乳化重合で製造することができる含フッ素ポリマー等が挙げられる。

上記含フッ素エラストマー重合体としては、VDF系共重合体、又は、TFE系共重合体であることが好ましい。上記TFE系共重合体としては、TFE／プロピレン系共重合体、又は、TFE／パーフルオロ(ビニルエーテル)系共重合体が好ましい。

[0025] 上記VDF系共重合体としては、例えば、VDF／HFP共重合体、VDF／HFP／TFE共重合体、VDF／HFP／TFE／4-ブromo-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1共重合体、VDF／HFP／TFE／4-ヨード-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1共重合体、VDF／PMVE／TFE／4-ブromo-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1共重合体、VDF／PMVE／TFE／4-ヨード-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1共重合体、VDF／PMVE／TFE／1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン共重合体等が挙げられる。

[0026] 上記TFE／プロピレン系共重合体としては、TFE／プロピレン共重合体等が挙げられる。

上記TFE／パーフルオロ(ビニルエーテル)系共重合体としては、TFE／PMVE／エチレン共重合体、TFE／PMVE／エチレン／4-ブromo-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1共重合体、TFE／PMVE／エチレン／4-ヨード-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1共重合体、TFE／PMVE共重合体、TFE／PMVE／パーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3, 6-ジオキサ-1-オクテン)共重合体、TFE／PMVE／4-ヨード-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1共重合体、TFE／PMVE／パーフルオロ(2-フェノキシプロピルビニル)エーテル共重合体等が挙げられる。

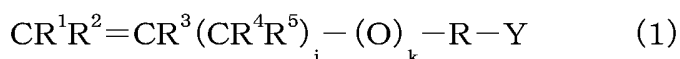
[0027] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、第1重合工程、及び、第1重合工程から得られた水性乳濁液中において含フッ素エラストマー重合体を製造する第2重合工程を含むものである。

[0028] 上記第1重合工程は、含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体[A]を乳化重合することにより水性乳濁液を得るものである。

[0029] 上記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物からなるものである。

上記「分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物」は、下記一

般式(1)



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なって、Hで置換されていてもよいパーフルオロアルキル基、H、F、Cl、Br又はIを表し、Rは、主鎖に酸素原子[—O—]を有していてもよくHの全部若しくは一部がFで置換された直鎖又は分岐のフルオロアルキレン基を表し、jは、0～6の整数を表し、kは、0又は1の整数を表し、Yは、親水基を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(1)であることが好ましい。

[0030] 上記一般式(1)において、上記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 としては、同一若しくは異なって、H又はFが好ましい。

上記一般式(1)において、上記Rとしては、主鎖に酸素原子[—O—]を有していてもよく直鎖又は分岐の主鎖炭素数1～23のパーフルオロアルキレン基が好ましく、主鎖に酸素原子[—O—]を有している場合、該酸素原子としては、1～10個のオキシアルキレン単位(好ましくは炭素数2～3)から構成されるポリオキシアルキレン基を構成する酸素原子であることが好ましく、分岐の場合、側鎖としては、 $-\text{CF}_3$ が好ましい。

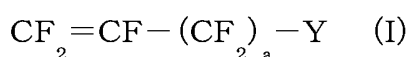
上記一般式(1)において、上記jとしては、0～2の整数が好ましい。

上記一般式(1)において、上記Yで表される親水基としては、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ (Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。)が好ましい。

[0031] 上記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、含フッ素ビニル基含有化合物(I)、含フッ素ビニル基含有化合物(II)、含フッ素ビニル基含有化合物(III)、含フッ素ビニル基含有化合物(IV)、含フッ素ビニル基含有化合物(V)、含フッ素ビニル基含有化合物(VI)、含フッ素ビニル基含有化合物(VII)、及び／又は、含フッ素ビニル基含有化合物(VIII)からなるものであることがより好ましい。

上記含フッ素ビニル基含有乳化剤において、上記含フッ素ビニル基含有化合物(I)～(VIII)は、それぞれ、1種、又は、炭素数及び／若しくは置換基が互いに異なる2種以上存在するものであってもよい。

[0032] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(I)は、下記一般式(I)



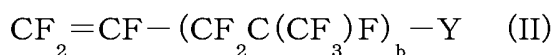
[式中、aは、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す]で表されるものである。

[0033] 上記一般式(I)において、上記aは、5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記Yは、適度な水溶性及び界面活性を得られるという点で、 $-\text{COOM}$ であることが好ましく、Mは、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0034] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(I)としては、例えば、

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$ 、
 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{Na}$
 等が挙げられるが、分散安定性がよくなる点で、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ が好ましい。

[0035] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(II)は、下記一般式(II)：

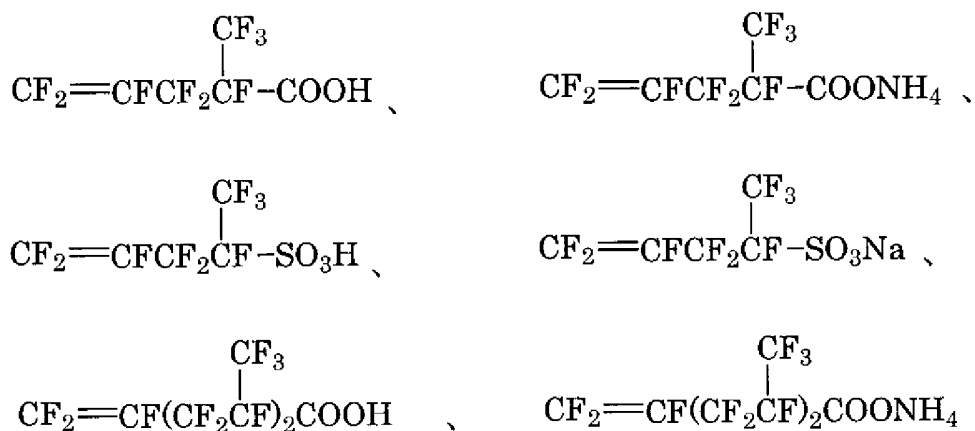


[式中、bは、1～5の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 $-\text{NH}_4$ 又はアルカリ金属を表す]で表されるものである。

[0036] 上記一般式(II)において、bは、乳化能の点で、3以下の整数であることが好ましく、Yは、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で、 $-\text{COOM}$ であることが好ましく、Mは、不純物として残留しにくく、得られる成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

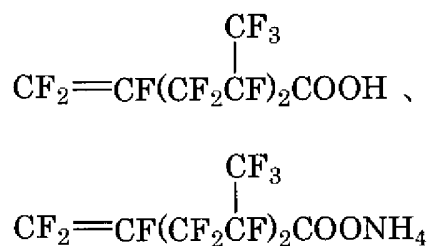
[0037] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(II)としては、例えば、

[0038] [化1]



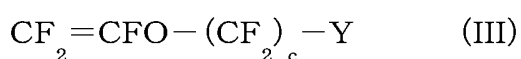
[0039] 等が挙げられるが、分散安定性がよくなる点で、

[0040] [化2]



[0041] が好ましい。

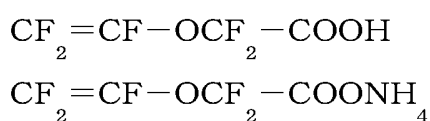
[0042] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(III)は、下記一般式(III)：

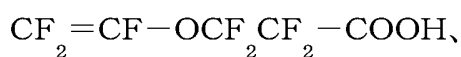
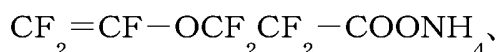
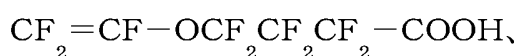
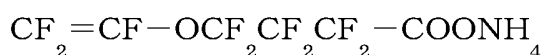


[式中、cは1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す]で表されるものである。

[0043] 上記一般式(III)において、上記cは、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記Yは、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で、 $-\text{COOM}$ であることが好ましく、上記Mは、分散安定性がよくなる点で、H又は $-\text{NH}_4$ であることが好ましい。

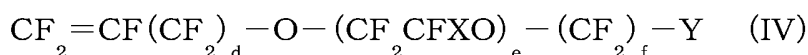
[0044] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(III)としては、例えば、





等が挙げられるが、分散安定性がよくなる点で、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ が好ましい。

[0045] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(IV)は、下記一般式(IV)：

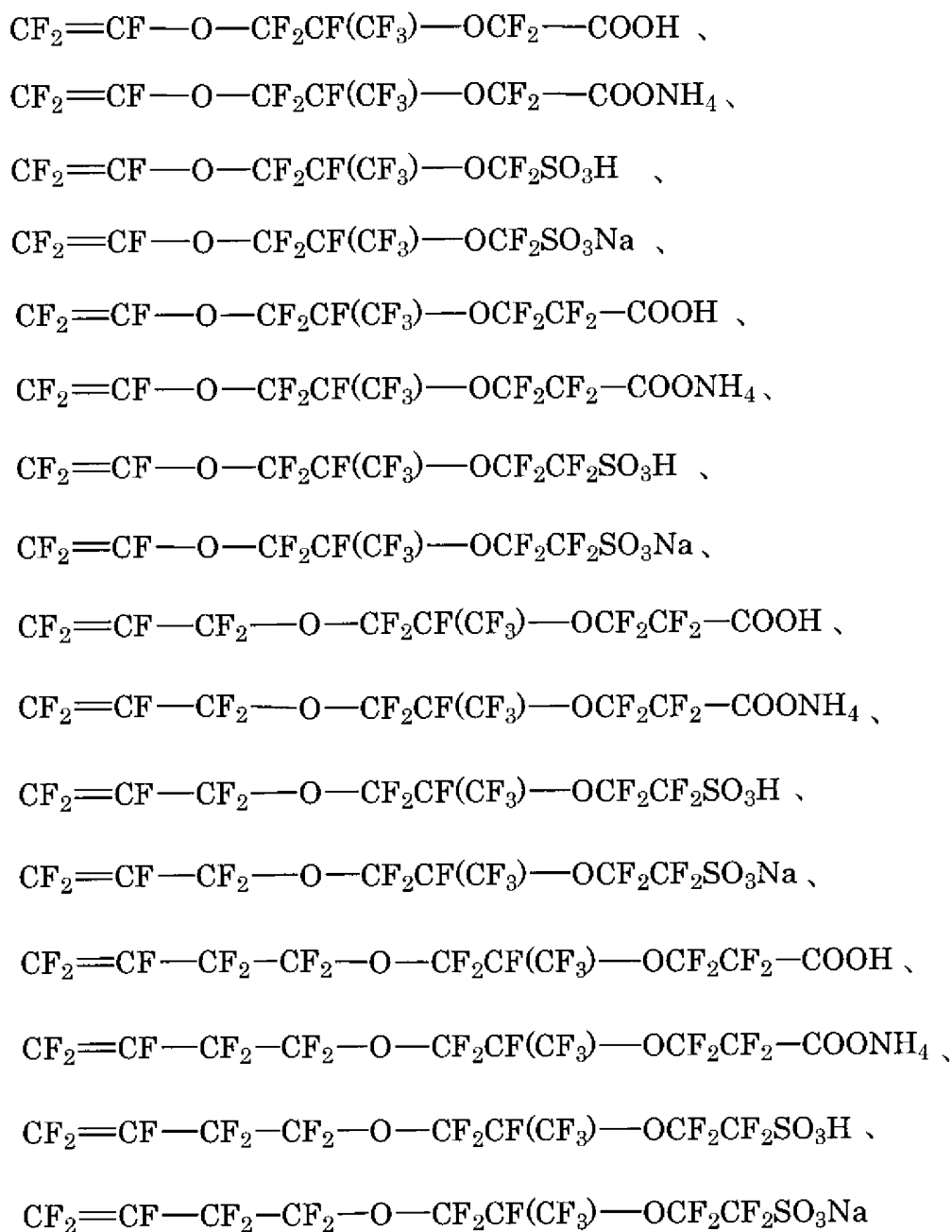


[式中、Xは、 $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ を表し、dは、0～2の整数を表し、eは1～10の整数を表し、fは1～3の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す]で表されるものである。

[0046] 上記一般式(IV)において、上記Xは、界面活性能の点で、 $-\text{CF}_3$ であることが好ましく、上記dは、共重合性の点で0の整数であることが好ましく、上記eは、水溶性の点で5以下の整数であることが好ましく、上記Yは、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-\text{COOM}$ であることが好ましく、上記fは、2以下であることが好ましく、上記Mは、H又は NH_4 であることが好ましい。

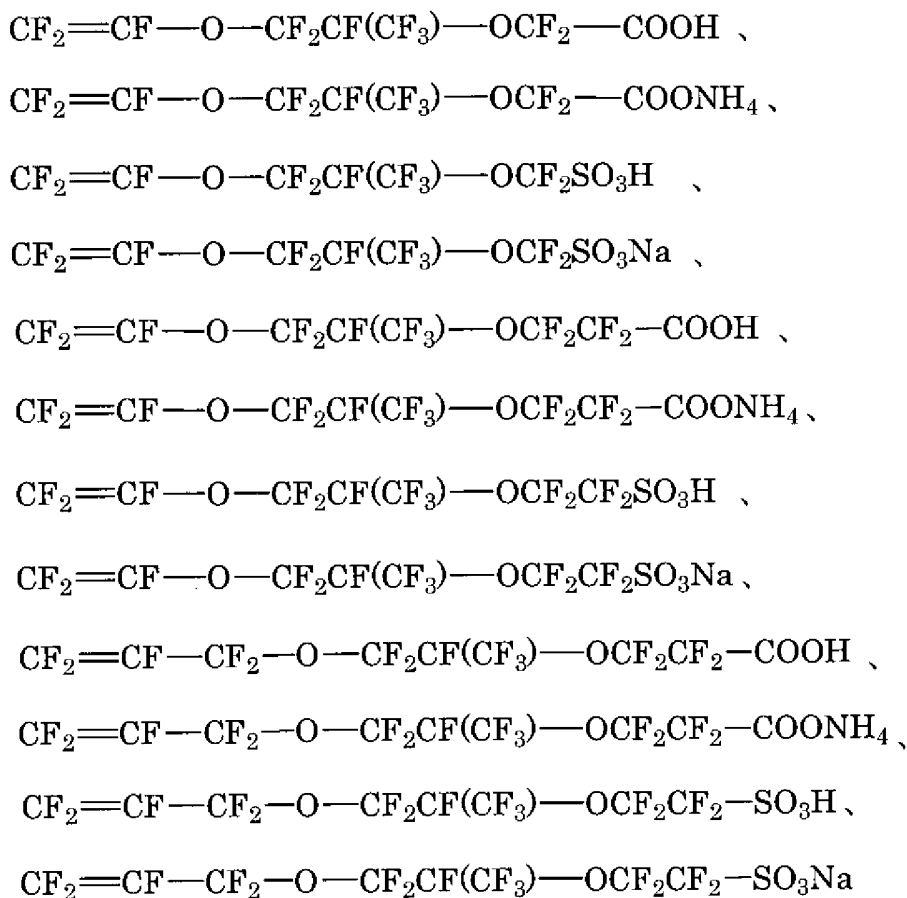
[0047] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(IV)としては、例えば

[0048] [化3]



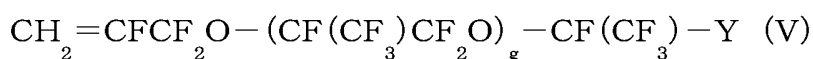
[0049] 等が挙げられるが、分散安定性がよくなる点で、

[0050] [化4]



[0051] が好ましい。

[0052] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(V)は、下記一般式(V)：

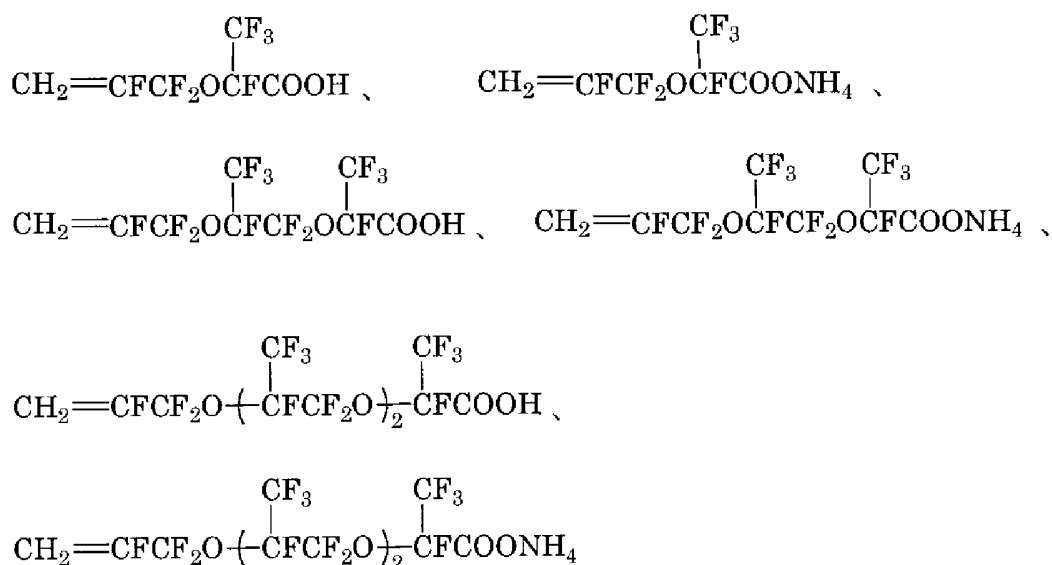


[式中、gは、0又は1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す]で表されるものである。

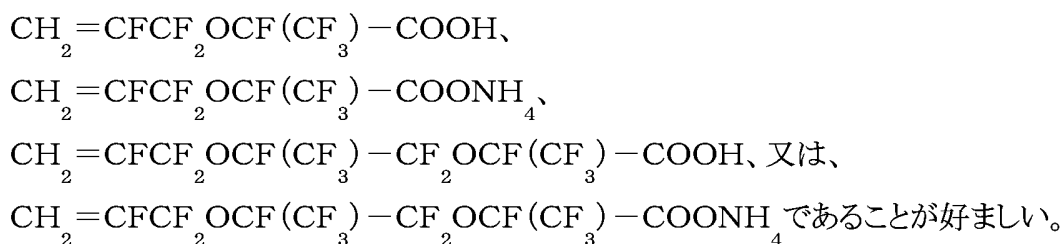
[0053] 上記一般式(V)において、上記gは乳化能の点で0又は1～5の整数であることが好ましく、0～2の整数であることがより好ましく、0又は1であることが更に好ましく、上記Yは、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-\text{COOM}$ であることが好ましく、上記Mは、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0054] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(V)としては、例えば、

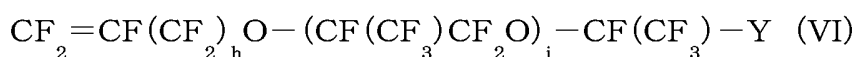
[0055] [化5]



[0056] 等が挙げられるが、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、



[0057] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(VI)は、下記一般式(VI)：

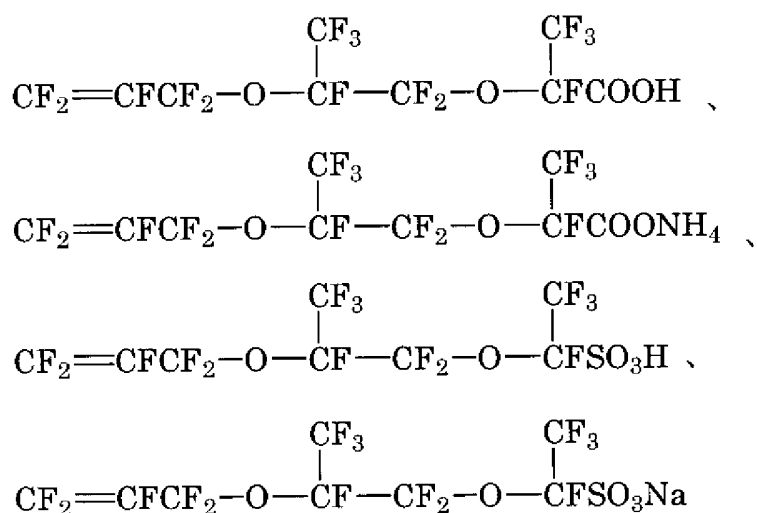


[式中、hは、1～6の整数を表し、iは、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、MはH、 NH_4 又はアルカリ金属を表す]で表される。

[0058] 上記一般式(VI)において、hは、共重合性の点で、好ましくは2以下の整数、より好ましくは1以下の整数であり、上記iは、乳化能の点で3以下の整数であることが好ましく、上記Yは、適度な水溶性及び界面活性が得られる点で $-\text{COOM}$ であることが好ましく、上記Mは、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

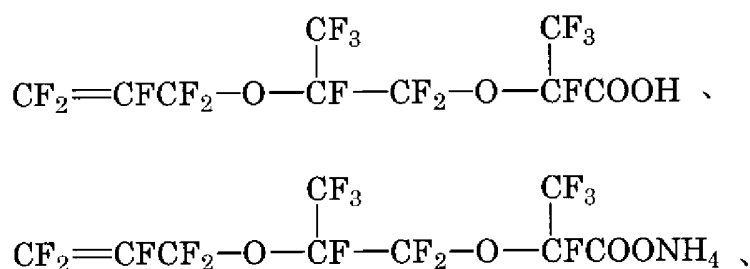
[0059] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(VI)としては、例えば、

[0060] [化6]



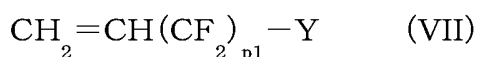
[0061] 等が挙げられ、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、

[0062] [化7]



[0063] であることが好ましい。

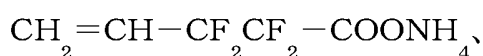
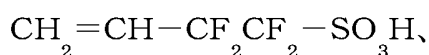
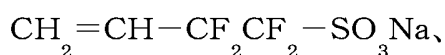
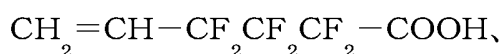
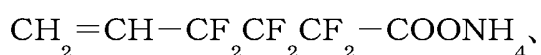
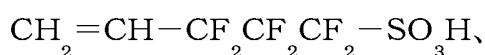
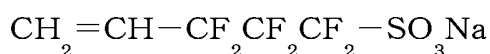
[0064] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(VII)は、下記一般式(VII)：



[式中、p1は、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表されるものである。

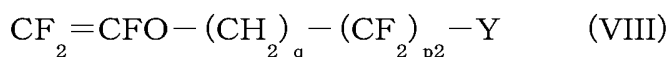
[0065] 上記一般式(VII)において、上記p1は乳化能の点で5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記Yは、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-\text{COOM}$ であることが好ましく、上記Mは、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0066] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(VII)としては、例えば、



等が挙げられるが、分散安定性がよくなる点で、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ が好ましい。

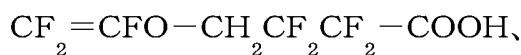
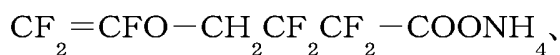
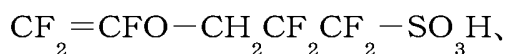
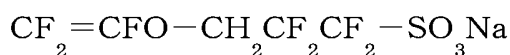
[0067] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(VIII)は、下記一般式(VIII)：



[式中、qは、1～4の整数を表し、p2は、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表されるものである。

[0068] 上記一般式(VIII)において、上記qは2以下の整数であることがより好ましく、1であることがより好ましい。上記p2は乳化能の点で5以下の整数であることが好ましく、2以下の整数であることがより好ましい。上記Yは、適度な水溶性と界面活性が得られる点で $-\text{COOM}$ であることが好ましく、上記Mは、不純物として残留しにくく、得られた成形体の耐熱性が向上する点で、H又は NH_4 であることが好ましい。

[0069] 上記含フッ素ビニル基含有化合物(VIII)としては、例えば、

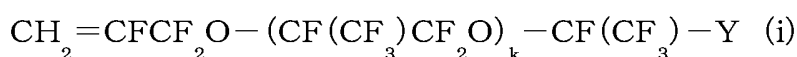


等が挙げられるが、分散安定性がよくなる点で、 $\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COONH}_4$ が好ましい。

[0070] 上記含フッ素ビニル基含有乳化剤としては、共重合性がよい点で、上記含フッ素ビ

ニル基含有化合物(I)、上記含フッ素ビニル基含有化合物(III)、上記含フッ素ビニル基含有化合物(IV)、上記含フッ素ビニル基含有化合物(V)、上記含フッ素ビニル基含有化合物(VI)、上記含フッ素ビニル基含有化合物(VII)及び／又は上記含フッ素ビニル基含有化合物(VIII)からなるものであることがより好ましく、上記含フッ素ビニル基含有化合物(V)からなるものであることが更に好ましい。

- [0071] 上記含フッ素ビニル基含有乳化剤としては、分散安定性がよくなる点で、下記一般式(i)



(式中、kは0～3の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、N H_4 又はアルカリ金属を表す。)

で表される含フッ素ビニル基含有化合物(i)からなるものが特に好ましい。

上記一般式(i)において、kは、0～2の整数であることが好ましく、0又は1の整数であることが好ましく、Yは、 $-\text{COOH}$ 又は $-\text{COONH}_4$ であることが好ましい。

- [0072] 上記各種含フッ素ビニル基含有乳化剤は、上述の一般式(I)～(VIII)及び(i)におけるオキシアルキレン基の付加数が異なる化合物の混合物であってもよい。

- [0073] 上記含フッ素ビニル基含有乳化剤、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤を構成する上記含フッ素ビニル基含有化合物(I)～(VIII)、上記含フッ素ビニル基含有化合物(i)、及び、含フッ素ビニル基含有化合物(1)等の「分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物」は、公知の方法を用いて調製することができる。

- [0074] 上記第1重合工程において、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、上記水性媒体の1ppm～10質量%の量を添加することが好ましい。

上記含フッ素ビニル基含有乳化剤の添加量は、水性媒体の1ppm未満である場合、得られる含フッ素エラストマー重合体の反応槽内部への付着量が増加して生産性が低下する傾向にあり、水性媒体の10質量%を超える場合、得られる含フッ素エラストマー重合体の熱安定性が低下することがある。

上記含フッ素ビニル基含有乳化剤の添加量は、より好ましい下限が、水性媒体の10ppmであり、更に好ましい下限が水性媒体の50ppmであり、より好ましい上限が水性媒体の5質量%であり、更に好ましい上限が水性媒体の2質量%であり、特に好まし

い上限が水性媒体の1質量%である。

[0075] 上記第1重合工程は、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下にフッ素含有単量体を重合することとなるものであるので、従来用いられてきた含フッ素界面活性剤、その他の乳化剤を添加しなくても乳化重合が可能で、得られる水性乳濁液は、上記含フッ素界面活性剤等の乳化剤の分散量が少なく、均一で微小な重合体粒子を含有するものとなる。また、後述するように、上記第1重合工程から得られた水性乳濁液は、第2重合工程においても従来用いられてきた含フッ素界面活性剤、その他の乳化剤を添加しなくても乳化重合が可能である。

[0076] 上記第1重合工程では、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体[A]の乳化重合を行う。

[0077] 上記フッ素含有単量体[A]とは、上述した第1単量体、及び、所望により添加するフッ素原子を少なくとも1つ有する共重合性の化合物を意味する。

上記フッ素含有単量体としては、例えば、上述したフッ素含有オレフィン、フッ素含有ビニルエーテル等が挙げられる。

上記フッ素含有単量体[A]としては、得られる含フッ素エラストマー重合体が成形性等に優れる点で、VDF、TFE、HFP及びCTFEが好ましい。

上記フッ素含有単量体[A]は、上記第1重合工程において1種のみ添加してもよいし、2種以上添加してもよい。

[0078] 上記第1重合工程は、上記フッ素含有単量体[A]に加え、所望によりフッ素非含有単量体を添加して行うものであってもよい。

上記フッ素非含有単量体としては、上述した炭化水素オレフィンが挙げられる。上記炭化水素系単量体としては、炭素数2～4のアルケン類が好ましく、プロピレン[Pr]がより好ましい。

[0079] 上記第1重合工程において、フッ素含有単量体[A]、及び、所望により添加するフッ素非含有単量体の合計添加量は、目的とする含フッ素エラストマー重合体の分子量や収量等によって適宜決定することができる。

上記フッ素含有単量体[A]及びフッ素非含有単量体の合計供給量は、第2段重合時の水性乳濁液の安定性の点で、好ましい下限が、上記水性媒体100質量部に対

し10質量部、より好ましい下限が20質量部であり、含フッ素エラストマー重合体の収率の点で、好ましい上限が上記水性媒体100質量部に対し100質量部、より好ましい上限が80質量部である。

上記フッ素含有単量体[A]及びフッ素非含有単量体の合計供給量は、重合反応開始時における初期仕込量と、重合反応中に添加する連続仕込量との合計量である。このうち、上記フッ素非含有単量体の供給量は、所望の含フッ素エラストマー重合体の組成に応じて適宜設定することができる。

[0080] 上記乳化重合は、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤、上記フッ素含有単量体[A]、及び、所望により添加するフッ素非含有単量体に加え、ラジカル重合開始剤を水性媒体に添加して行ってもよい。

[0081] 上記ラジカル重合開始剤としては、水溶性無機化合物又は水溶性有機化合物のパーオキシド、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩やビスコハク酸パーオキシド、ビスグルタル酸パーオキシドが一般的であり、これらは単独又は二種以上を組合わせて用いることができる。低温域の重合ではレドックス系の開始剤を用いることが好ましい。更に、ラテックスの安定性を損なわない範囲で、水不溶性の有機過酸化物やアゾ化合物の何れか又は両方を、単独又は水溶性無機化合物又は水溶性有機化合物のパーオキシドとともに使用することもできる。

上記ラジカル重合開始剤の添加量は、製造する含フッ素エラストマー重合体の組成及び収量、上記フッ素含有単量体[A]並びに所望により添加するフッ素非含有単量体等の使用量に応じて、適宜設定することができる。上記ラジカル重合開始剤は、得られる含フッ素エラストマー重合体100重量部に対し0.01～0.4質量部の量で添加することが好ましく、0.05～0.3質量部の量で添加することがより好ましい。

[0082] 上記第1重合工程において、上記乳化重合は、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤、上記フッ素含有単量体[A]、所望により添加するフッ素非含有単量体、及び、上記ラジカル重合開始剤に加え、連鎖移動剤を水性媒体に添加して行ってもよい。

上記連鎖移動剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0083] 上記連鎖移動剤としては、含フッ素エラストマー重合体の製造に使用されるものであ

れば、特に限定されず、例えば、炭素数1～12のアルコール、炭素数1～12のエステル、炭素数1～12のアルカン、炭素数1～12のケトン又は炭素数1～12のメルカプタン等が挙げられる。上記各化合物は、部分的にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンで置換されているものであってもよい。

[0084] 上記炭素数1～12のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。

上記炭素数1～12のエステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル等が挙げられる。

上記炭素数1～12のアルカンとしては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等が挙げられる。

上記炭素数1～12のケトンとしては、例えば、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

上記炭素数1～12のメルカプタンとしては、例えば、ドデシルメルカプタン等が挙げられる。

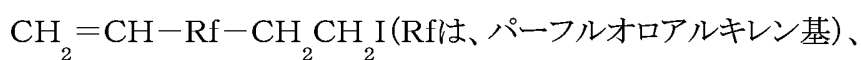
上記部分的にハロゲンで置換された化合物としては、例えば、塩化炭素、クロロホルム、四塩化炭素、メチレンブロマイド、メチレンアイオダイド等が挙げられる。

[0085] 上記連鎖移動剤は、炭素数1～6の飽和炭化水素、炭素数1～4のアルコール、炭素数4～8のカルボン酸エステル化合物、炭素数1～2の塩素置換炭化水素、炭素数3～5のケトン、及び／又は、炭素数10～12のメルカプタンであることが好ましい。上記連鎖移動剤は、中でも、重合媒体中への分散性、連鎖移動性、目的の製品からの除去性の点で、イソペンタン、イソプロパノール、マロン酸ジエチル、四塩化炭素、アセトン、酢酸エチル、ドデシルメルカプタン等であることがより好ましく、連鎖移動性が適度であり、重合速度の低下が少ない点で、イソペンタン、マロン酸ジエチル及び／又は酢酸エチルであることが更に好ましい。

[0086] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、上記連鎖移動剤は、上記フッ素含有単量体[A]と所望により添加するフッ素非含有単量体との合計添加量100質量部に対し0.0001～5質量部を添加することが好ましい。上記連鎖移動剤

の量は、含フッ素エラストマー重合体の分子量及び分子量分布を調節する点で、上記合計添加量100質量部に対し0.0005質量部以上であることがより好ましく、0.001質量部以上であることが更に好ましく、1質量部以下であることがより好ましく、0.1質量部以下であることが更に好ましい。

- [0087] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、上記連鎖移動剤の存在下においてフッ素含有単量体を重合する場合、通常添加する重合開始剤に起因する含フッ素エラストマー重合体の高分子量化を抑制し、低分子量体も作製することができ、得られる含フッ素エラストマー重合体の分子量分布を広くすることができる。ゆえに、本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法から得られる含フッ素エラストマー重合体は、分子量と分子量分布のバランスがよく、成形加工が容易であり、圧縮永久歪みが低い成形体を得ることができる。
- [0088] 上記第1重合工程において、上記乳化重合は、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤、上記フッ素含有単量体[A]、所望により添加するフッ素非含有単量体、及び、上記ラジカル重合開始剤に加え、キュアサイトモノマー（本明細書において、「架橋部位含有単量体」ということがある。）等を水性媒体に添加して行ってもよい。
- [0089] 上記架橋部位含有単量体としては、例えば、臭素含有オレフィン、ヨウ素含有オレフィン、臭素含有ビニルエーテル、ヨウ素含有ビニルエーテル、ニトリル基を有するフッ素含有オレフィン、ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル、1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン[2-HPFP]、パーフルオロ(2-フェノキシプロピルビニル)エーテル、非共役ジエン等が挙げられる。
- [0090] 上記臭素含有オレフィン、上記ヨウ素含有オレフィン、上記臭素含有ビニルエーテル、ヨウ素含有ビニルエーテル、上記ニトリル基を有するフッ素含有オレフィン、上記ニトリル基を有するフッ素含有ビニルエーテル及び上記非共役ジエンとしては、例えば、US2002/0040119号公報に記載の化合物が挙げられ、上記臭素含有オレフィン等の各化合物グループに属する化合物として、それぞれ1種又は2種以上を用いることができるが、





等が好ましい。

- [0091] 上記架橋部位含有単量体は、得られる含フッ素エラストマー重合体を過酸化物を用いて架橋する場合、4-ブロモ-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1[BTFB]、4-ヨード-3, 3, 4, 4-テトラフルオロブテン-1[ITFB]、アリルヨード、プロモトリフルオロエチレン及びパーフルオロ(8-シアノ-5-メチル-3, 6-ジオキサ-1-オクタン)[8-CNVE]であることが好ましい。

上記架橋部位含有単量体は、得られる含フッ素エラストマー重合体をポリオールを用いて架橋する場合、2-HPFP又はパーフルオロ(2-フェノキシプロピルビニル)エーテルが好ましい。

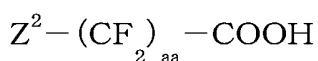
上記架橋部位含有単量体は、得られる含フッ素エラストマー重合体をポリアミンを用いて架橋する場合、ビス(アミノフェノール)、ビス(チオアミノフェノール)又は8-CNVEであることが好ましい。

本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、上記架橋部位含有単量体は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

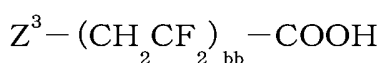
- [0092] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、上記架橋部位含有単量体は、供給する単量体全量の0.05～10質量%の量で添加することが好ましい。
上記架橋部位含有単量体は、より好ましくは、供給する単量体全量の5質量%以下、更に好ましくは、供給する単量体全量の3質量%以下の量で添加することができる。

- [0093] 上記第1重合工程において、乳化重合は、更に、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤以外の含フッ素界面活性剤、ラジカル捕捉剤等の添加剤等を添加して行うものであることもよい。

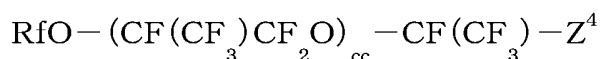
- [0094] 上記含フッ素界面活性剤としては、例えば、



[式中、 Z^2 は、F又はHを表し、aaは、3～20の整数を表す。]で表されるフルオロカルボン酸、並びに、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩及び第四級アンモニウム塩；



[式中、 Z^3 は、F又はClを表し、bbは、3～13の整数を表す。]で表されるフルオロカルボン酸、並びに、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩及び第四級アンモニウム塩；



[式中、Rfは、炭素数1～7のパーフルオロアルキル基を表し、ccは、0～10の整数を表し、 Z^4 は、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{SO}_3\text{M}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される酸性化合物等からなるものが挙げられる。

上記含フッ素界面活性剤は、上記重合の際、1種又は2種以上添加してもよい。

- [0095] 上記含フッ素界面活性剤の添加量は、製造する含フッ素エラストマー重合体の組成及び収量に応じて、適宜設定することができる。しかしながら、本発明によれば、機械的強度、化学的強度等に優れた成形体を製造することができる含フッ素エラストマー重合体が含フッ素界面活性剤の不存在下に得られる。

本明細書において、上記含フッ素界面活性剤は、上述の含フッ素ビニル基含有乳化剤を含まない。

- [0096] 上記重合において、必要に応じ、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤を、重合反応の進行に合わせて追加添加することもできる。

上記重合において上記含フッ素ビニル基含有乳化剤を追加添加する場合、水性乳濁液中の未反応の含フッ素ビニル基含有乳化剤を減らすことができる。

- [0097] 上記第1重合工程における温度、圧力、重合時間等の反応条件は、調製する含フッ素エラストマー重合体の量、組成及び濃度により適宜設定することができる。

上記第1重合工程は、通常、10～120℃の範囲の温度に維持して行う。上記温度が10℃未満である場合、工業スケールにおいて有効な大きさの反応速度にすることができず、120℃を超える場合、重合反応を維持する為に必要な反応圧力が高くなり、反応を維持する装置にコストがかかる。

- [0098] 上記第1重合工程は、通常、0.5～10MPaの範囲の圧力に維持して行う。上記範囲の好ましい下限は1.0MPaであり、上記範囲の好ましい上限は6.2MPaである。上記第1重合工程を半回分操作で行う場合、所望の重合圧力は、初期供給時の単量体ガスの量を調整することにより重合初期に達成することができ、反応開始後は、

単量体ガスの追加供給量を調整することにより圧力を調整する。

上記第1重合工程を連続操作で行う場合、所望の重合圧力は、得られる含フッ素エラストマー重合体乳濁液の流出管の背圧を調整することにより圧力を調整する。

上記圧力が0.5MPa未満である場合、重合反応系における単量体濃度が低くなり過ぎて、満足する反応速度にすることができず、得られる含フッ素エラストマー重合体分子の分子量が充分大きくならないことがある。上記圧力が10MPaを超える場合、圧力を維持する装置にコストがかかる。

上記第1重合工程は、通常、0.5～100時間行う。

- [0099] 上記第1重合工程を行うことにより得られる水性乳濁液は、上記フッ素含有単量体〔A〕が重合してなる重合体粒子が水性媒体中に分散しているものである。この分散は、重合体中に付加して導入される上述の含フッ素ビニル基含有化合物に由来する側鎖によるものと考えられ、未反応の含フッ素ビニル基含有乳化剤も残存していれば、分散に寄与すると考えられる。従って、本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、第2重合工程においても、含フッ素ビニル基含有乳化剤以外のその他の乳化剤を添加する必要がない。

上記水性乳濁液における上記重合体粒子の数は、通常、 $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{17}$ 個/mlである。

- [0100] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、第2重合工程の前に、更に、第1重合工程により得た水性乳濁液を水で希釈することにより上記水性乳濁液中の単位水性媒体量あたりの乳化した重合体粒子数と含フッ素ビニル基含有乳化剤濃度とを減少させる工程をも含むものであってもよい。

上記希釈工程は、適切な重合体粒子数に調整することにより、第1重合工程から得られた水性乳濁液を複数回に分けて第2重合工程に効率よく使用することを容易にする。

上記希釈工程の後の水性乳濁液において、上記重合体粒子数は、 $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{16}$ 個/mlであることが好ましい。

上記重合体粒子の数は、動的光散乱によって測定された平均粒子径、重合体の比重、重合体濃度から計算して得られた値である。

上記希釈工程の後の水性乳濁液において、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、1000ppm未満であることが好ましく、100ppm未満であることがより好ましく、10ppm未満であることが更に好ましい。

上記含フッ素ビニル基含有乳化剤濃度は、上記水性乳濁液と等量のメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、HPLC測定を行い得られた値である。

- [0101] 上記希釈工程を行わずに、第1重合工程にて重合体粒子数が多くなる前に後述の油溶性ラジカル重合開始剤を添加してもよい。その際、油溶性ラジカル重合開始剤を重合体粒子生成開始前に添加すると凝集してしまうが、重合体粒子が生成し始めてから添加すると、重合体粒子に油溶性ラジカル重合開始剤が吸収又は吸着され、全体として効率良い重合を行うことができる。
- [0102] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、第2重合工程は、上記第1重合工程から得られた水性乳濁液中においてフッ素含有単量体[B]を乳化重合することにより含フッ素エラストマー重合体を製造するものである。
- [0103] 第2重合工程開始時において、第1重合工程から得られた水性乳濁液は、第1重合工程により得られた重合体粒子、上記水性媒体、及び、残存すれば未反応の含フッ素ビニル基含有乳化剤からなるものである。
- 本明細書において、上記「第1重合工程から得られた水性乳濁液」とは、第1重合工程終了直後の水性乳濁液、及び、所望により上記希釈工程を経た水性乳濁液の両方を意味する。
- [0104] 上記フッ素含有単量体[B]は、上記フッ素含有単量体[A]に関して説明したものと同じである。上記フッ素含有単量体[B]は、上記フッ素含有単量体[A]と同じ種類であってもよいし異なる種類であってもよい。
- 上記フッ素含有単量体[B]は、1種のみ供給するものであってもよいし、2種以上添加するものであってもよい。
- 本発明の含フッ素エラストマー製造方法は、第2重合工程において、上記フッ素含有単量体[B]を必須単量体として乳化重合することにより、第1重合工程から得られた含フッ素エラストマー重合体100重量部に対し100重量部を超える重量の上記フッ素含有単量体[B]を安定に重合することができる。

[0105] 上記第2重合工程は、上記フッ素含有単量体[B]に加え、所望によりフッ素非含有単量体をも供給して行うものであってもよい。

上記フッ素非含有単量体としては、第1重合工程に関して説明したフッ素非含有単量体と同じものが挙げられる。

上記第2重合工程において、上記フッ素非含有単量体は、1種のみ添加するものであってもよいし、2種以上供給するものであってもよい。

[0106] 上記第2重合工程において、フッ素含有単量体[B]、及び、所望により供給するフッ素非含有単量体の合計供給量は、目的とする含フッ素エラストマー重合体の分子量や収量等によって適宜決定することができる。

上記第2重合工程における合計供給量は、必要に応じて希釈された、第1重合工程から得られた水性乳濁液中に含まれる含フッ素エラストマー重合体100重量部に対して、経済性、生産性の点で、100重量部を超えていることが好ましく、また、反応系の安定性、及び得られた含フッ素エラストマーの加硫性の点で、20000重量部以下であることが好ましい。

上記第2重合工程における合計添加量のより好ましい下限は、第1重合工程から得られた水性乳濁液中に含まれる含フッ素エラストマー重合体100重量部に対して1000重量部、更に好ましい下限は、3000重量部である。また、より好ましい上限は10000重量部、更に好ましい上限は50000重量部である。

[0107] 上記第2重合工程は、更に連鎖移動剤を用いて行うことが好ましい。

上記第2重合工程において、連鎖移動剤を添加し、種類、添加量、添加タイミングを適宜選択することにより、得られる含フッ素エラストマー重合体の分子量分布をコントロールし、得られる含フッ素エラストマー重合体の伸び、引張強度、圧縮永久歪み、加硫速度等の特性と成形加工性とのバランスをとることができる。

上記連鎖移動剤としては、上述した第1重合工程において説明したものと同一ものが挙げられる。

[0108] 上記第2重合工程において、上記連鎖移動剤は、フッ素含有単量体[B]と所望により添加するフッ素非含有単量体との合計添加量100質量部に対し0.0001～5質量部を添加することが好ましい。上記連鎖移動剤の量は、含フッ素エラストマー重合体

の分子量及び分子量分布を調節する点で、上記合計添加量100質量部に対し0.0005質量部以上であることがより好ましく、0.001質量部以上であることが更に好ましく、1質量部以下であることがより好ましく、0.1質量部以下であることが更に好ましい。

[0109] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、連鎖移動剤は、第1重合工程及び／又は第2重合工程において使用することができる。

[0110] 上記第2重合工程は、フッ素含有単量体[B]、並びに、所望により添加するフッ素非含有単量体及び連鎖移動剤に加え、必要に応じて、上述の架橋部位含有単量体、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤等を追加することもできる。

[0111] 上記第2重合工程において、含フッ素ビニル基含有乳化剤濃度は、第1重合工程と同じ範囲にすることもできるが、上記含フッ素界面活性剤は添加しないことが好ましい。

本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、第1重合工程及び第2重合工程は、含フッ素界面活性剤の不存在下に行うことが好ましい。

[0112] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、第2重合工程は、第1重合工程から得られた水性乳濁液の存在下にフッ素含有単量体[B]を乳化重合するものであれば公知の方法を用いて行うことができる。

上記第2重合工程における乳化重合の反応条件は、得られる含フッ素エラストマー重合体の組成及び収量等に応じて適宜設定することができ、上述した第1重合工程と同じ重合温度、重合圧力及び重合時間にて行うことができる。

[0113] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、第1重合工程において水溶性ラジカル重合開始剤を用いて行う場合、第2重合工程は、油溶性ラジカル重合開始剤を用いて行うことが好ましい。

[0114] 上記油溶性ラジカル重合開始剤としては、公知の油溶性過酸化物、例えば、ジアルキルパーオキシカーボネート類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、ジ(パーフルオロアシル)パーオキサイド類、ジ(フルオロクロロアシル)パーオキサイド類等が挙げられる。

上記ジアルキルパーオキシカーボネート類としては、ジイソプロピルパーオキシカー

ボネート、ジsec-ブチルパーオキシカーボネート等が挙げられる。

上記パーオキシエステル類としては、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシヒバレート等が挙げられる。

上記ジアルキルパーオキサイド類としては、t-ブチルパーオキサイド等が挙げられる。

上記ジ(パーフルオロアシル)パーオキサイド類及び上記ジ(フルオロクロアシル)パーオキサイド類としては、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ヘプタノイル)パーオキサイド、ジ(ω -ハイドロヘキサ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(パーフルパレリル)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、 ω -ハイドロド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 -ハイドロド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(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、ジ(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、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(ウンデカクロロドリアコンタフルオロドコサノイル)パーオキサイド等が挙げられる。

[0115] 上記油溶性ラジカル重合開始剤としては、ジアルキルパーオキシジカーボネートが好ましく、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート[IPP]がより好ましい。

上記油溶性ラジカル重合開始剤は、第1重合工程での水溶性ラジカル重合開始剤添加による重合体の高分子量化傾向を低減し得るものであるので、第1重合工程と第2重合工程とを経て得られる含フッ素エラストマー重合体は、分子量分布が広く、伸び、引張強度等の物性と成形加工性とのバランスがよい。

第2重合工程において、上記油溶性ラジカル重合開始剤は、水性媒体100質量部に対し0.001～0.1質量部を添加することが好ましい。上記添加量のより好ましい下限は0.005質量部であり、上記添加量のより好ましい上限は0.05質量部である。

- [0116] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法において、水溶性ラジカル重合開始剤と油溶性ラジカル重合開始剤との組合せは、特に限定されないが、例えば、第1重合工程において、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸アンモニウムを添加する場合、第2重合工程において、油溶性ラジカル重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネートを添加することが好ましい。

第2重合工程において連鎖移動剤としてDEMを添加する場合、第1重合工程における水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸アンモニウムを添加することが好ましい。

- [0117] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法から得られる含フッ素エラストマー重合体は、上述した第1単量体の共重合単位等に加え、上述した含フッ素ビニル基含有乳化剤に由来する乳化剤単位からなるものである。

- [0118] 本明細書において、「乳化剤単位」は、含フッ素エラストマー重合体の分子構造上の一部分であって、対応する含フッ素ビニル基含有乳化剤に由来する部分を意味する。

上記乳化剤単位は、上記重合時に含フッ素ビニル基含有乳化剤を反応系に存在させた結果、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤を構成する化合物がポリマー鎖に付加し、上記含フッ素エラストマー重合体のポリマー鎖の一部となったものである。

- [0119] 上記乳化剤単位は、含フッ素エラストマー重合体の10ppm以上、10質量%以下であることが好ましい。10ppm未満であると、従来の非共重合性乳化剤を用いない場合における水性媒体中での分散安定性に劣ることがあり、10質量%を超えると、耐熱性等の物性が悪化することがある。

上記乳化剤単位のより好ましい下限は、含フッ素エラストマー重合体の25ppmであり、更に好ましい下限は50ppmである。上記乳化剤単位のより好ましい上限は、5質量%であり、更に好ましい上限は2.5質量%である。

上記含フッ素エラストマー重合体は、上記乳化剤単位を有するので、水性媒体中に

において分散安定性がよい水性分散液に調製することができる。

- [0120] 上記含フッ素エラストマー重合体は、100℃におけるムーニー粘度が、通常10～100であるものである。上記ムーニー粘度について、好ましい下限は、機械的強度、化学的強度の点で、30であり、好ましい上限は、成形加工性の点で、80である。
- 本明細書において、上記ムーニー粘度[ML(1+10)]は、ASTM D-1646に従い測定して得られる値である。

- [0121] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法から得られる上記含フッ素エラストマー重合体は、追加添加量にほぼ等しい量で得られ、通常、水性媒体100質量部に対し10～30質量部、好ましくは20～25質量部の量で得られる。上記含フッ素エラストマー重合体の量は、水性媒体100質量部に対し10質量部未満である場合、生産性が低く望ましくなく、水性媒体100質量部に対し30質量部を超える場合、上記含フッ素エラストマー重合体が分散しにくくなることがある。

上記重合を行うことにより得られる重合上がりの含フッ素エラストマー重合体粒子は、通常、平均粒子径が10～500nmであり、分散安定性に優れている。

- [0122] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法から得られる含フッ素エラストマー重合体は、上記重合から得られるものであれば何れの形態にあってもよく、重合上がりの水性乳濁液を構成するものであってもよいし、後述する含フッ素エラストマー重合体水性分散液を構成するものであってもよいし、上記含フッ素エラストマー重合体水性乳濁液から凝析、乾燥等することにより得られるガム(gum)又はクラム(crumb)を構成するものであってもよい。

上記ガム(gum)は、含フッ素エラストマー重合体からなる粒状の小さな塊である。上記クラム(crumb)は、含フッ素エラストマー重合体が、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。

- [0123] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、上述の第1重合工程及び第2重合工程を含むものであるので、得られる含フッ素エラストマー重合体の分子量及び分子量分布を適宜調整することができる。ゆえに、本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、従来の含フッ素エラストマー重合体の製造方法では困難であった第1重合工程から得られる重合体粒子100重量部に対し100重量部を超えて上記

重合体粒子と異なる種類のフッ素含有単量体を安定に重合することが可能である。

- [0124] 上記含フッ素エラストマー重合体からなる粒子が水性媒体中に分散してなる含フッ素エラストマー重合体水性分散液もまた、本発明の一つである。

本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液は、通常、含フッ素ビニル基含有乳化剤を含有するか又は含有しないものである。

本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液は、含フッ素エラストマー重合体が上述の乳化剤単位を有するものであるもので、水性媒体中に含フッ素ビニル基含有乳化剤を含有しないものにすることができる。

本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液は、例えば、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤を1000ppm未満にすることができる。

本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液は、成形加工時の架橋性が良い点で、上記含フッ素ビニル基含有乳化剤が100ppm未満であることが好ましく、10ppm未満であることがより好ましい。

本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液において、上述の含フッ素エラストマー重合体は、濃縮等の操作によって、水性媒体100質量部に対し10～70質量部にすることができる。

- [0125] 本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液は、例えば、上述した含フッ素エラストマー重合体の重合反応直後に得られる重合上がりの水性乳濁液を公知の方法で凝集したあと、精製を行うことにより調製することができる。

上記精製の方法としては、特に限定されず、例えば、抽出、イオン交換樹脂処理、限外濾過膜処理等の方法が挙げられる。

本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液は、含フッ素ビニル基含有乳化剤濃度が上記範囲内にあるので、含フッ素ビニル基含有乳化剤を実質的に含有しない凝集体、組成物、成形体等に加工することができる。

- [0126] 上記含フッ素エラストマー重合体からなる含フッ素エラストマー重合体ゴム又はクラムは、通常、含フッ素界面活性剤を実質的に含まないものである。

上記含フッ素エラストマー重合体ゴム又はクラムは、本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液を凝析、乾燥することにより得ることができる。

上記凝析に用いることができる凝析剤としては、硫酸アルミニウム、ミョウバン等のアルミニウム塩、硫酸カルシウム等のカルシウム塩、硫酸マグネシウム等のマグネシウム塩、塩化ナトリウムや塩化カリウム等の一価カチオン塩等の凝集助剤が挙げられる。

- [0127] 上記含フッ素エラストマー重合体は、硬化剤、充填剤等を加え、含フッ素エラストマー重合体組成物に加工することができる。

上記硬化剤としては、ポリオール、ポリアミン、有機過酸化物、有機スズ、ビス(アミノフェノール)テトラアミン、又は、ビス(チオアミノフェノール)等が挙げられる。

上記含フッ素エラストマー重合体組成物は、上述の含フッ素エラストマー重合体からなるものであるので、含フッ素ビニル基含有乳化剤を実質的に含有せず、成形加工時に架橋し易い点で優れている。

- [0128] 上記含フッ素エラストマー重合体、本発明の含フッ素エラストマー重合体水性分散液、又は、上記含フッ素エラストマー重合体ゴム又はクラムを用いて成形加工することにより含フッ素エラストマー重合体成形体を得ることができる。上記成形加工する方法としては、特に限定されず、上述の硬化剤を用いて行う方法が挙げられる。

上記含フッ素エラストマー重合体成形体は、上述の含フッ素エラストマー重合体からなるものであるので、圧縮永久歪みが低く、機械的強度に優れており、シール、電線被覆、チューブ、積層体等として好適であり、特に半導体製造装置用部品、自動車部品等に好適である。

発明の効果

- [0129] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、上述の構成よりなるものであるもので、簡易であり、また、得られる含フッ素エラストマー重合体は、加硫速度が大きく、更に、得られる成形体の圧縮永久歪みが小さいので有用である。

発明を実施するための最良の形態

- [0130] 本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例により限定されるものではない。

- [0131] 各実施例、比較例で行った測定は、以下の方法により行った。

(1) 固形分濃度：得られた水性乳濁液を150℃で1時間乾燥した時の質量減少より求めた。

(注:以下、(2)、(3)、(4)、(6)は、凝析、洗浄、乾燥工程を経て得られた凝析洗浄乾燥物について測定を行ったものである。)

(2)ムーニー粘度[ML(1+10)]:ASTM D-1646に従い測定した。

(3)含フッ素エラストマー重合体の組成:F¹⁹-NMR測定から得られた値から算出した。

(4)含フッ素ビニル基含有乳化剤濃度:上記水性乳濁液の凝析洗浄乾燥物1gを10gのアセトンに溶解し、このポリマー溶液を30gのイオン交換水に分散し、固形物を除去したアセトン水溶液中の未反応の反応性乳化剤を、液体クロマトグラフ/タンデム型質量分析(LC/MS/MS)を行うことにより定量した(検出限界1ppb)。

上記LC/MS/MSは、Waters 2695 Separation module, Micromass Quattro micro TM API, Waters 2996 Photodiode Array detector(いずれもWaters社製)を使用して行った。上記液体クロマトグラフでは、Waters Atlantis dC-18(30mm×2.1mm i.d.)カラム、0.01M酢酸アンモニウム:アセトニトリル(55:45 v:v)により、流速0.15ml/分で溶出を行った。上記タンデム型質量分析では、ネガティブ・エレクトロスプレー型(ESP⁻)のイオン化を行った。

(5)平均粒子径:動的光散乱方法を行うことにより求めた。

(6)ヨウ素原子含有量:元素分析を行い測定した。

(7)重合体粒子数:平均粒子径及び固形分濃度から、次の式より換算した。比重は1.8とした。

[0132] [数1]

$$\text{重合体粒子数} = \frac{\text{固形分濃度}}{100 - (\text{固形分濃度})}$$

$$\left/ \left\{ \frac{4}{3} \times 3.14 \times \left(\frac{\text{平均粒子径(nm)}}{2} \times 10^{-9} \right)^3 \times \text{比重} \times 10^6 \right\} \right.$$

(8)含フッ素エラストマー重合体水性乳濁液中の含フッ素ビニル基含有乳化剤濃度:水性乳濁液と等量のメタノールを添加してソックスレー抽出を行ったのち、HPLC測

定を行うことにより求めた(検出限界1ppm)。

[0133] 実施例1:RS-1を使用した第1重合工程

攪拌機を備えた内容積3Lのステンレス製耐圧容器に、1200mlの脱イオン水、及び、含フッ素ビニル基含有乳化剤としてパーフルオロ(9, 9-ジハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ)-8-ノネン酸のアンモニウム塩[RS-1]1.2gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、VDF/HFP=65/35モル%のフッ素含有単量体の混合物(以下、フッ素含有単量体の混合物を「混合モノマー」という)を導入し、80℃で0.85MPaまで昇圧した。2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液12gの圧入とともに圧力の低下が見られるので、圧力が0.75MPaまで低下した時点で、VDF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを導入し、圧力を0.85MPaに戻した。

以降、この操作を繰り返し、4.2時間反応を継続し、1417gの水性乳濁液を得た。得られた水性乳濁液は、固形分濃度が15.3質量%、平均粒子径が32nm、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 5.54×10^{15} 個であった。

[0134] 得られた水性乳濁液に塩酸を加え、凝析、洗浄、120℃で12時間乾燥して、凝析洗浄乾燥物を回収した。得られた凝析洗浄乾燥物(重合体比重1.8g/cm³)は、組成がVDF/HFP/RS-1=76.8/23.1/0.1モル%(58.4/41.1/0.5質量%)であり、未反応のRS-1の濃度は検出限界以下であった。

[0135] 実施例2:RS-2[AEC-0]を使用した第1段重合工程

実施例1において、含フッ素ビニル基含有乳化剤をパーフルオロ(6, 6-ジハイドロ-2-トリフルオロメチル-3-オキサ)-5-ヘキセン酸のアンモニウム塩[RS-2]0.7gに変更した以外は、実施例1と同様にして、3.9時間重合を行い、1427gの水性乳濁液を得た。この水性乳濁液の固形分濃度は、14.9質量%、平均粒子径は、28.3nmであった。重合体の粒子数は、重合に使用した水1cm³あたり 8.20×10^{15} 個であった。

実施例1と同様に凝析、洗浄、乾燥して得られた凝析洗浄乾燥物は、組成がVDF/HFP/RS-2=80.7/19.2/0.1モル%(63.9/35.6/0.5質量%)であり、未反応のRS-2は検出限界以下であった。

[0136] 実施例3:RS-3[CBVE]を使用した第1段重合工程

実施例1において、含フッ素ビニル基含有乳化剤をパーフルオロ(5-トリフルオロメチル-4,7-ジオキサ)-8-ノネン酸のアンモニウム塩[RS-3]1.2gに変更した以外は、実施例1と同様にして、4時間重合を行い、1591gの水性乳濁液を得た。この水性乳濁液の固形分濃度は、13.9質量%、平均粒子径は、24nmであった。重合体の粒子数は、重合に使用した水1cm³あたり 1.24×10^{16} 個であった。実施例1と同様に凝析、洗浄、乾燥して得られた凝析洗浄乾燥物は、組成がVDF/HFP/RS-3=77.3/22.6/0.1モル%(59.3/40.4/0.3質量%)であり、未反応のRS-3は362ppmであった。

[0137] 実施例4:RS-4[SBVE]を使用した第1段重合工程

実施例1において、含フッ素ビニル基含有乳化剤をパーフルオロ(4-トリフルオロメチル-3,6-ジオキサ)-7-オクテン-1-スルホン酸のナトリウム塩[RS-4]2.4gに変更した以外は、実施例1と同様にして、2.9時間重合を行い、1413gの水性乳濁液を得た。この水性乳濁液の固形分濃度は、15.3質量%、平均粒子径は、31nmであった。重合体の粒子数は、重合に使用した水1cm³あたり 6.31×10^{15} 個であった。実施例1と同様に凝析、洗浄、乾燥して得られた凝析洗浄乾燥物は、組成がVDF/HFP/RS-3=79.8/20.1/0.1モル%(62.5/36.9/0.5質量%)であり、未反応のRS-4は、137ppmであった。

[0138] 実施例5:RS-1を使用した希釈工程及び第2重合工程

攪拌機を備えた内容積3Lのステンレス製耐圧容器に、実施例1から得られた水性乳濁液162.5g及び脱イオン水1462gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、VDF/HFP=65/35モル%の混合モノマーを導入し、80℃で1.5MPaまで昇圧した。 $I(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2I$ を2.59g圧入し、更に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入して反応を開始した。圧力の低下が見られるので、圧力が1.45MPaまで低下した時点で、VDF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを導入し、圧力を1.5MPaに戻した。3時間毎に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入し、10.5時間反応を継続して2190gの水性乳濁液を得た。

得られた水性乳濁液は、固形分濃度が25.2質量%、平均粒子径は150nm、未反応のRS-1の濃度が検出限界以下、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 1.06×10^{14} 個であった。

- [0139] 得られた水性乳濁液に塩酸を加え、凝析、洗浄、120℃で12時間乾燥して、凝析洗浄乾燥物を回収した。得られた上記水性乳濁液の凝析洗浄乾燥物は、組成がVDF/HFP=77.6/22.4モル% (59.6/40.4質量%)であり、RS-1が検出限界以下、ヨウ素原子の含有量が0.2質量%であった。

- [0140] 実施例6:RS-2を使用した希釈工程及び第2重合工程

攪拌機を備えた内容積3Lのステンレス製耐圧容器に、実施例2から得られた水性乳濁液109g及び脱イオン水1507gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、VDF/HFP=65/35モル%の混合モノマーを導入し、80℃で1.5MPaまで昇圧した。 $I(CF_2CF_2)_2I$ を2.59g圧入し、更に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入して反応を開始した。圧力の低下が見られるので、圧力が1.45MPaまで低下した時点で、VDF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを導入し、圧力を1.5MPaに戻した。3時間毎に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入し、10時間反応を継続して2150gの水性乳濁液を得た。

得られた水性乳濁液は、固形分濃度が25.5質量%、平均粒子径は147nm、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 1.14×10^{14} 個であった。

また、上記水性乳濁液の凝析洗浄乾燥物は、未反応のRS-2の濃度が検出限界以下であった。

- [0141] 実施例7:RS-3を使用した希釈工程及び第2重合工程

攪拌機を備えた内容積3Lのステンレス製耐圧容器に、実施例3から得られた水性乳濁液65.9g及び脱イオン水1543gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、VDF/HFP=65/35モル%の混合モノマーを導入し、80℃で1.5MPaまで昇圧した。 $I(CF_2CF_2)_2I$ を2.59g圧入し、更に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入して反応を開始した。圧力の低下が見られるので、圧力が1.45MPaまで低下した時点で、VDF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを導入し、圧力を1.5MPaに戻した。3時間毎に2質量%の過硫酸アンモニウム

水溶液4gを圧入し、12.5時間反応を継続して2160gの水性乳濁液を得た。

得られた水性乳濁液は、固形分濃度が25.7質量%、平均粒子径は145nm、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 1.20×10^{14} 個であった。

また、上記水性乳濁液の凝析洗浄乾燥物は、未反応のRS-3の濃度が検出限界以下であった。

[0142] 実施例8:RS-4を使用した希釈工程及び第2重合工程

攪拌機を備えた内容積3Lのステンレス製耐圧容器に、実施例4から得られた水性乳濁液143g及び脱イオン水1479gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、VDF/HFP=65/35モル%の混合モノマーを導入し、80℃で1.5MPaまで昇圧した。 $I(CF_2CF_2)_2I$ を2.59g圧入し、更に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入して反応を開始した。圧力の低下が見られるので、圧力が1.45MPaまで低下した時点で、VDF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを導入し、圧力を1.5MPaに戻した。3時間毎に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入し、12時間反応を継続して2140gの水性乳濁液を得た。

得られた水性乳濁液は、固形分濃度が25.3質量%、平均粒子径は154nm、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 0.98×10^{14} 個であった。

また、上記水性乳濁液の凝析洗浄乾燥物は、未反応のRS-4の濃度が検出限界以下であった。

[0143] 実施例9:RS-1を使用した希釈工程及び第2重合工程(油溶性ラジカル重合開始剤使用)

攪拌機を備えた内容積3Lのステンレス製耐圧容器に、実施例1から得られた水性乳濁液162.5g及び脱イオン水1462gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、VDF/HFP=55/45モル%の混合モノマーを導入し、60℃で1.5MPaまで昇圧した。次に、油溶性ラジカル重合開始剤としてイソプロピルパーオキシジカーボネート2.8gを圧入して反応を開始した。圧力の低下が見られるので、圧力が1.45MPaまで低下した時点で、VDF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを導入し、圧力を1.5MPaに戻す操作を繰り返しながら4.6時間反応を継続して、2195gの水性乳濁液を得た。

得られた水性乳濁液は、固形分濃度が27.2質量%、平均粒子径が172nm、未反応のRS-1の濃度が1ppm(HPLCの検出限界)、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 7.83×10^{13} 個であった。

- [0144] 得られた水性乳濁液に塩酸を加え、凝析、洗浄、120℃で12時間乾燥して目的とする含フッ素エラストマー共重合体(凝析洗浄乾燥物)を回収した。得られた凝析洗浄乾燥物は、組成がVDF/HFP=76.8/23.2モル%(58.5/41.5質量%)であり、RS-1が検出限界以下であった。

- [0145] 実施例10:RS-1を使用した希釈工程及び第2重合工程(連鎖移動剤使用)
攪拌機を備えた内容積2Lのステンレス製耐圧容器に、実施例1から得られた水性乳濁液101.5g及び900gの脱イオン水、及び、連鎖移動剤としてマロン酸ジエチル5gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、HFP430gを導入し、引き続きVDF/HFP=95.5/4.5モル%の混合モノマーで、槽温80℃で6MPaまで昇圧した。2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液13gの圧入とともに、圧力の低下が見られるので、槽内圧力を6MPaに保つように、VDF/HFP=95.5/4.5モル%の混合モノマーを連続的に供給した。3時間反応を継続し、1286gの水性乳濁液を得た。得られた水性乳濁液は、固形分濃度が22.4質量%、平均粒子径が150nm、未反応のRS-1の濃度が1ppm(HPLCの検出限界)、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 8.6×10^{13} 個であった。

- [0146] 得られた水性乳濁液に塩酸を加え、凝析、洗浄、120℃で12時間乾燥して、凝析洗浄乾燥物を回収した。

得られた水性乳濁液の凝析洗浄乾燥物は、組成がVDF/HFP=77.8/22.2モル%(69.2/30.6質量%)であり、RS-1の濃度が検出限界以下であった。

- [0147] 比較例1:第1重合工程

攪拌機を備えた内容積3Lのステンレス製耐圧容器に、1200mlの脱イオン水及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム塩(APFO)12gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、VDF/HFP=65/35モル%の混合モノマーを導入し、80℃で0.85MPaまで昇圧した。2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液12gの圧入とともに圧力の低下が見られるので、圧力が0.75MPaまで低下し

た時点で、VDF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを導入し、圧力を0.85MPaに戻した。

以降、この操作を繰り返し、3.8時間反応を継続し、1408gの水性乳濁液を得た。得られた水性乳濁液は、固形分濃度が14.8質量%、平均粒子径が52nm、APFOの濃度が8182ppm、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 1.2×10^{15} 個であった。

[0148] 得られた水性乳濁液に、塩酸を加え、凝析、洗浄、120℃で12時間乾燥して、凝析洗浄乾燥物を回収した。得られた水性乳濁液の凝析洗浄乾燥物は、組成がVDF/HFP=77.8/22.2モル% (69.2/30.6質量%)であった。

[0149] 比較例2: 希釈工程及び第2重合工程(ヨウ素含有エラストマー)

攪拌機を備えた内容積3Lのステンレス製耐圧容器に、比較例1で得られた水性乳濁液162.2g及び脱イオン水1462gを仕込み、窒素加圧、減圧脱気を繰り返した後、-700mHgの減圧下に、VDF/HFP=65/35モル%の混合モノマーを導入し、80℃で1.5MPaまで昇圧した。I(CF₂CF₂)₂ 5.9g圧入し、更に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入して反応を開始した。圧力の低下が見られるので、圧力が1.45MPaまで低下した時点で、VDF/HFP=78/22モル%の混合モノマーを導入し、圧力を1.5MPaに戻した。3時間毎に2質量%の過硫酸アンモニウム水溶液4gを圧入し、11.2時間反応を継続して2196gの水性乳濁液を得た。

得られた水性乳濁液は、固形分濃度が25.4質量%、平均粒子径が162nm、APFOの濃度が576ppm、重合体粒子数が上記水性乳濁液1cm³あたり 8.1×10^{15} 個であった。

[0150] 得られた水性乳濁液に塩酸を加え、凝析、洗浄、120℃で12時間乾燥して、凝析洗浄乾燥物を回収した。得られた水性乳濁液の凝析洗浄乾燥物は、組成がVDF/HFP=77.6/22.4モル% (59.6/40.4質量%)であり、ヨウ素原子の含有量が0.19質量%であった。また、100℃におけるムーニー粘度は、46であった。

[0151] 試験例1

実施例5から得られた含フッ素エラストマー共重合体及び比較例2から得られた含フッ素共重合体に、表1に示す成分を配合し、定法によりゴムロールで均一に配合し加

硫組成物を調製し、キュラストメーターにて、加硫性を評価した。また表1に示す条件で加硫組成物を加硫し、成形体の物性を測定した。

試験条件は、引張強さ、伸び、引張応力、圧縮永久歪みはJIS K 6301に準拠、ショアー硬度はASTM D-2240に準拠した。また加硫性は、キュラストメーター(JSR II型)を用いて170℃で加硫性を測定した。

結果を表1に示す。

[0152] [表1]

	実施例 5	比較例 2
共重合体 [質量部]	100	100
ビスフェノールAF [質量部]	2.0	2.0
BTBPC [質量部]	0.6	0.6
カーボンブラック [質量部]	20	20
酸化マグネシウム [質量部]	3	3
水酸化カルシウム [質量部]	6	6
プレス加硫	170℃×15分	170℃×15分
オープン加硫	230℃×24時間	230℃×24時間
引張強さ [MPa]	14	13
伸び [%]	245	240
引張応力 M_{100} [MPa]	4.2	4.5
圧縮ひずみ [%]	10	15
ショアー硬度	76	77
加硫性		
T_{10}	4.0	6.1
T_{90}	5.0	8.2
μ	3.15	2.56

[0153] 表1中、 T_{10} は誘導時間、 T_{90} は適正加硫時間、 μ は、加硫度を表す。

実施例5から得られた凝析洗浄乾燥物(含フッ素エラストマー)は、比較例2から得られた凝析洗浄乾燥物より加硫速度(T_{10} 、 T_{90})が大きく、更に、得られた成形体は圧縮永久歪みが小さいという優れた特性を示した。

産業上の利用可能性

[0154] 本発明の含フッ素エラストマー重合体の製造方法は、上述の構成よりなるものであるので、簡易であり、また、得られる含フッ素エラストマー重合体は、加硫速度が大きく、更に、得られる成形体の圧縮永久歪みが小さいので有用である。

請求の範囲

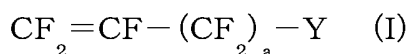
- [1] 含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体[A]を乳化重合することにより水性乳濁液を得る第1重合工程、及び、
前記水性乳濁液中においてフッ素含有単量体[B]を乳化重合することにより含フッ素エラストマー重合体を製造する第2重合工程を含む含フッ素エラストマー重合体の製造方法であって、
前記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物からなるものである
ことを特徴とする含フッ素エラストマー重合体の製造方法。

- [2] 分子中にラジカル重合性不飽和結合と親水基とを有する化合物は、下記一般式(1)

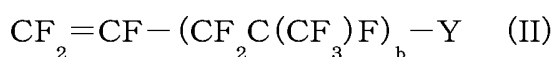
$$\text{CR}^1\text{R}^2=\text{CR}^3(\text{CR}^4\text{R}^5)_j-(\text{O})_k-\text{R}-\text{Y} \quad (1)$$
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、同一若しくは異なつて、Hで置換されていてもよいパーフルオロアルキル基、H、F、Cl、Br又はIを表し、Rは、主鎖に酸素原子を有していてもよくHの全部若しくは一部がFで置換された直鎖又は分岐のフルオロアルキレン基を表し、jは、0～6の整数を表し、kは、0又は1の整数を表し、Yは、親水基を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(1)である請求項1記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。

- [3] 含フッ素ビニル基含有乳化剤の存在下に水性媒体中においてフッ素含有単量体[A]を乳化重合することにより水性乳濁液を得る第1重合工程、及び、
前記水性乳濁液中においてフッ素含有単量体[B]を乳化重合することにより含フッ素エラストマー重合体を製造する第2重合工程を含む含フッ素エラストマー重合体の製造方法であって、

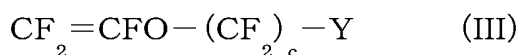
前記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、下記一般式(I)



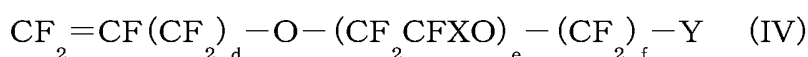
[式中、aは、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(I)、下記一般式(II)



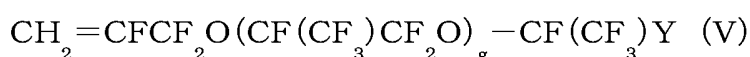
[式中、bは、1～5の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(II)、下記一般式(III)



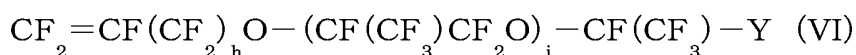
[式中、cは、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(III)、下記一般式(IV)



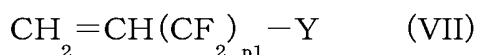
[式中、Xは、F又は $-\text{CF}_3$ を表し、dは、0～2の整数を表し、eは、1～10の整数を表し、fは、1～3の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(IV)、下記一般式(V)



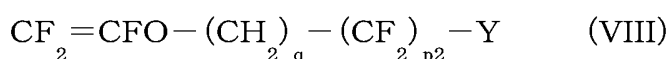
[式中、gは、0～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(V)、下記一般式(VI)



[式中、hは、1～6の整数を表し、iは、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(VI)、下記一般式(VII)



[式中、p1は、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(VII)、及び／又は、下記一般式(VIII)



[式中、qは、1～4の整数を表し、p2は、1～10の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、 NH_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(VIII)からなるものである

- ことを特徴とする含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [4] 含フッ素エラストマー重合体は、フッ化ビニリデン系共重合体である請求項1、2又は3記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [5] 含フッ素エラストマー重合体は、テトラフルオロエチレン／プロピレン系共重合体である請求項1、2又は3記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [6] 含フッ素エラストマー重合体は、テトラフルオロエチレン／パーフルオロビニルエーテル系共重合体である請求項1、2又は3記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [7] 含フッ素ビニル基含有乳化剤は、含フッ素ビニル基含有化合物(I)、含フッ素ビニル基含有化合物(III)、含フッ素ビニル基含有化合物(IV)、含フッ素ビニル基含有化合物(V)、含フッ素ビニル基含有化合物(VI)、含フッ素ビニル基含有化合物(VII)、及び／又は、含フッ素ビニル基含有化合物(VIII)からなるものである請求項3、4、5又は6記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [8] 含フッ素ビニル基含有乳化剤は、下記一般式(i)
- $$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_k-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{Y} \quad (\text{i})$$
- [式中、kは、0～3の整数を表し、Yは、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{COOM}$ を表し、Mは、H、N H_4 又はアルカリ金属を表す。]で表される含フッ素ビニル基含有化合物(i)からなるものである請求項7記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [9] 含フッ素ビニル基含有乳化剤は、水性媒体の1ppm以上、10質量%以下の量で添加する請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [10] 第1重合工程は、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて行うものであり、第2重合工程は、油溶性ラジカル重合開始剤を用いて行うものである請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [11] 第1重合工程及び／又は第2重合工程は、連鎖移動剤を用いて行うものである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [12] 第1重合工程及び第2重合工程は、含フッ素界面活性剤の不存在下に行うものであ

る請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。

- [13] 第2重合工程の前に、更に、第1重合工程により得た水性乳濁液を水で希釈することにより乳濁液中の単位水性媒体量あたりの乳化した重合体粒子数と含フッ素ビニル基含有乳化剤濃度とを減少させる希釈工程をも含むものである請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法。
- [14] 含フッ素エラストマー重合体からなる粒子が水性媒体中に分散している含フッ素エラストマー重合体水性分散液であって、
前記含フッ素エラストマー重合体は、請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載の含フッ素エラストマー重合体の製造方法により製造された含フッ素エラストマー重合体であり、
前記含フッ素エラストマー重合体水性分散液は、含フッ素ビニル基含有乳化剤を含有するか又は含有しないものであり、
前記含フッ素ビニル基含有乳化剤は、前記含フッ素エラストマー重合体水性分散液の1000ppm未満である
ことを特徴とする含フッ素エラストマー重合体水性分散液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F2/26, 2/38, 214/18, 216/14

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)

Int.Cl.⁷ C08F2/26, 2/38, 214/18, 216/14

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

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

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

WPIL (QWEB)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95/33782 A (Daikin Industries, Ltd.), 14 December, 1995 (14.12.95), Claims & EP 728776 B1 & JP 3291733 B & US 5670593 A & US 5986150 A	1-14
A	WO 00/01741 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 January, 2000 (13.01.00), Claims & JP 2000-558141 A & EP 1153946 A & US 6509429 B1	1-14
A	JP 61-33848 B (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 August, 1986 (05.08.86), Claims (Family: none)	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July, 2005 (26.07.05)

Date of mailing of the international search report

09 August, 2005 (09.08.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F2/26, 2/38, 214/18, 216/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08F2/26, 2/38, 214/18, 216/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

WPIL (QWEB)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 95/33782 A (ダイキン工業株式会社) 1995.12.14 特許請求の範囲&EP 728776 B1&JP 3291733 B&US 5670593 A&US 5986150 A	1-14
A	WO 00/01741 A (ダイキン工業株式会社) 2000.01.13 特許請求の範囲&JP 2000-558141 A&EP 1153946 A&US 6509429 B1	1-14
A	JP 61-33848 B (旭硝子株式会社) 1986.08.05 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

☐ 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

26.07.2005

国際調査報告の発送日

09.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

▲吉▼澤 英一

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9543