(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3758323号
(P3758323)
(45)発行日　平成18年3月22日(2006.3.22)　(24)登録日　平成18年1月13日(2006.1.13)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 214/22 (2006.01)　C08F 214/22

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平9-209863
(22)出願日　平成9年7月18日(1997.7.18)
(65)公開番号　特開平11-35637
(43)公開日　平成11年2月9日(1999.2.9)
審査請求日　平成16年5月7日(2004.5.7)

(73)特許権者　502145313
ユニマテック株式会社
東京都港区芝大門１－１２－１５
(74)代理人　100066005
弁理士　吉田　俊夫
(74)代理人　100114351
弁理士　吉田　和子
(72)発明者　斉藤　智
茨城県北茨城市中郷町日棚２０２８－３９
(72)発明者　達　春美
茨城県日立市弁天町３－８－４

審査官　内田　靖恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】含フッ素エラストマーの製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
含臭素単量体化合物および含ヨウ素臭素化合物の存在下において、フッ素ビニリデン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（低級アルキルビニルエーテル）およびクロロトリフルオロエチレンを共重合反応させることを特徴とする、フッ化ビニリデン50～85モル%、テトラフルオロエチレン5～30モル%、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)2～15モル%およびクロロトリフルオロエチレン2～20モル%の共重合組成を有する含フッ素エラストマーの製造法。
【請求項２】
更に10モル%以下のヘキサフルオロプロペンが共重合反応された請求項1記載の含フッ素エラストマーの製造法。
【請求項３】
含フッ素エラストマーを構成する4種類または5種類の共重合された単量体の総量に対し、0.1～3モル%の含臭素単量体化合物が更に共重合された、請求項1または2記載の方法で製造された含フッ素エラストマー。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、含フッ素エラストマーの製造法に関する。更に詳しくは、耐アミン添加剤性にすぐれた含フッ素エラストマーの製造法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
含フッ素エラストマーは、それのすぐれた耐熱性、耐化学薬品性および耐圧縮永久歪特性のため、自動車部品を始めとする多くの用途に用いられている。自動車部品の材料として用いられる場合、近年の自動車エンジンの高性能化および低燃費化に伴ない、エンジンオイルの高性能化が図られており、そのため多量のアミン系添加剤がエンジンオイルに配合される傾向にあり、エンジンオイルが接する部分の部品にはすぐれた耐アミン添加剤性が求められるようになってきている。
【０００３】
含フッ素エラストマーとしては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体やフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合体が汎用的に用いられているが、これらの含フッ素エラストマーの加硫成形品はエンジンオイルによってその表面が硬化し、劣化するため、エンジンオイルが接する部分に用いるには不適である。これは、ポリマー主鎖中のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン連鎖部位がアミン系化合物と反応し、硬化するためと考えられる。
【０００４】
一方、耐アミン添加剤性の改善された含フッ素エラストマーもいくつか知られている。
【０００５】
・テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体は、アミン系化合物ばかりではなく、各種の極性溶媒に対してもすぐれた耐性を示すが、ガラス転移点(Tg)が-5～0℃程度と低温特性に劣っており、また前記汎用の含フッ素エラストマーよりも高価である
【０００６】
・テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体は、アミン系化合物、各種極性溶媒に対して良好な耐性を示すものの、低温特性の目安であるTR-10が0℃であって、前記汎用の含フッ素エラストマーよりも劣っている
【０００７】
・フッ化ビニリデン-プロピレン-テトラフルオロエチレン3元共重合体やフッ化ビニリデン-α-オレフィン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン4元共重合体にあっては、低温特性は幾分改善されるものの(TR-10:-8℃)十分ではなく、また耐摩耗性に劣るため動的シール材の成形材料としては用いることができない
【０００８】
・フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)3元共重合体は、耐アミン添加剤性および低温特性(TR-10:-30℃)にはすぐれているものの、高価なパーフルオロ(メチルビニルエーテル)を約15～25モル%程度の割合で共重合させなければならないため、汎用含フッ素エラストマーの数倍の価格となる問題を有している
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、耐アミン添加剤性ばかりではなく、低温特性、耐エンジンオイル性にもすぐれ、かつパーフルオロ（低級アルキルビニルエーテル）の共重合割合を減らすことによりより低価格化を達成せしめる含フッ素エラストマーの製造法を提供することにある。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
かかる本発明の目的は、含臭素単量体化合物および含ヨウ素臭素化合物の存在下において、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（低級アルキルビニルエーテル）およびクロロトリフルオロエチレンを共重合反応させ、フッ化ビニリデン50～85モル%、テトラフルオロエチレン5～30モル%、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)2～15モル%およびクロロトリフルオロエチレン2～20モル%の共重合組成を有する含フッ素エラストマーを製造することによって達成される。その際、更に10モル%以下のヘキサフルオロプロペンを共重合させることもできる。

【００１１】
【発明の実施の形態】
本発明方法によって得られる含フッ素エラストマーは、フッ化ビニリデン約50～85モル％、好ましくは約60～80モル％、テトラフルオロエチレン約5～30モル％、好ましくは約5～20モル％、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)等の炭素数が1～3のパーフルオロ低級アルキル基を有するパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)約2～15モル％、好ましくは約5～10モル％およびクロロトリフルオロエチレン約2～20モル％、好ましくは約5～15モル％よりなる共重合組成を有しており、更に約10モル％以下、好ましくは約5モル％以下のヘキサフルオロプロペンを共重合させていてもよい。
【００１２】
フッ化ビニリデンの共重合割合がこれより少ないと低温特性が悪化するようになり、一方これより多い割合で共重合させると耐薬品性や弾性が低下するようになる。テトラフルオロエチレンの共重合割合がこれより少ないと耐熱性や耐薬品性が低下するようになり、一方これより多い割合で共重合させると低温特性が悪化するようになる。パーフルオロ（低級アルキルビニルエーテル）の共重合割合がこれより少ないと低温特性や耐薬品性が低下するようになり、一方これより多い割合で共重合させるのはコスト面からみて好ましくない。また、クロロトリフルオロエチレンの共重合割合がこれより少ないと意図する程のコストダウン効果が得られず、一方これより多い割合で共重合させると低温特性を悪化させる。更に、ヘキサフルオロプロペンを共重合させた場合には、耐油性が改善されるものの、約10%モル以上共重合させると耐アミン添加剤性を低下させるようになる。
【００１３】
かかる含フッ素エラストマー中には、更にコスト削減を主な目的として、共重合反応を阻害せずかつ加硫物性を損わない程度(約20モル％以下)のフッ素化オレフィンや各種のオレフィン化合物またはビニル化合物などを共重合させることもできる。フッ素化オレフィンとしては、例えばモノフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブチレン、ジクロロジフルオロエチレン等が用いられ、またオレフィン化合物またはビニル化合物としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、トリフルオロスチレン等が用いられる。これらの内、トリフルオロエチレン、メチルビニルエーテル等の少なくとも一種が好んで用いられる。
【００１４】
共重合反応は、乳化重合、けん濁重合、溶液重合、塊状重合等の任意の重合法によって行うことができるが、重合度を高めかつ経済性の面からは乳化重合法が好ましい。乳化重合反応は、過硫酸アンモニウム等の水溶性無機過酸化物またはそれと還元剤とのレドックス系を触媒として、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘプタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウム等またはそれらの混合物、好ましくはパーフルオロオクタン酸アンモニウムを乳化剤に用いて、一般に圧力約0～20kg/cm^{2}G、好ましくは約0～10kg/cm^{2}G、温度約0～80℃、好ましくは約0～60℃の条件下で行われる。その際、重合系内のpHを調節するために、リン酸塩(Na_2HPO_4、NaH_2PO_4、KH_2PO_4等)またはホウ酸塩($Na_2B_4O_7$等）の緩衝能を有する電解質物質あるいはNaOHを添加して用いてもよい。
【００１５】
この共重合反応は、含臭素単量体化合物および含ヨウ素臭素化合物、好ましくは一般式 RBrnIm で表わされる含ヨウ素臭素化合物の存在下で行われる。
【００１６】
架橋部位を形成させるために用いられる含臭素単量体化合物としては、臭化ビニル、1-ブロモ-2,2-ジフルオロエチレン、パーフルオロアリルブロマイド、4-ブロモ-1,1,2-トリフルオロブテン、4-ブロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブテン、4-ブロモ-1,1,3,3,4,4-ヘキサ

フルオロブテン、ブロモトリフルオロエチレン、4-ブロモ-3-クロロ-1,1,3,4,4-ペンタフルオロブテン、6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロヘキセン、4-ブロモパーフルオロブテン-1、3,3-ジフルオロアリルブロマイド等の炭素数2～10、好ましくは2～5の臭素化ビニル化合物または臭素化オレフィンを用いることができるが、好ましくは1-ブロム-2,2-ジフルオロエチレンが用いられる。

【００１７】

これらの含臭素単量体化合物は、含フッ素エラストマーを構成する前記4種類または5種類の共重合された単量体の総量に対して、約0.001～5モル%、好ましくは約0.01～3モル%、更に好ましくは約0.1～3モル%の割合で用いられる。これ以下の使用割合では、得られる加硫物の耐圧縮永久歪特性が悪化し、一方これ以上の割合で使用すると、加硫物の伸びが低下するようになる。

【００１８】

また、一般式 RBrnIm (ここで、Rはフルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基、クロロ炭化水素基または炭化水素基であり、nおよびmはいずれも1または2である)で表わされる含ヨウ素臭素化合物は、連鎖移動剤として作用し、分子量を調節することにより加工性を改善することができる。

【００１９】

上記一般式で表わされる含ヨウ素臭素化合物としては、重合条件下副反応を起して効果を失わないものの中から選ばれ、R基は一般に炭素数1～10のフルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基、クロロ炭化水素基または炭化水素基から選ばれ、いずれの基も－O－、－S－、＝NR、－COOH、－SO_2、－SO_3H、－PO_3Hなどの官能基が結合されていてもよい。

【００２０】

かかる含ヨウ素臭素化合物としては、飽和または不飽和の、脂肪族または芳香族の化合物であって、好ましくはnおよびmがそれぞれ1のものが使用される。nおよび/またはmが2のものは、生成するフルオロエラストマーが3次元構造となるので、加工性が損われない範囲内で使用されることが望まれる。

【００２１】

鎖状の含ヨウ素臭素化合物としては、例えば1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロ(2-メチルプロパン)、モノブロモモノヨードパーフルオロシクロブタン、モノブロモモノヨードパーフルオロペンタン、モノブロモモノヨードパーフルオロ-n-オクタン、モノブロモモノヨードパーフルオロシクロヘキサン、1-ブロモ-1-ヨード-2-クロロパーフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-2-クロロパーフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-2-クロロパーフルオロエタン、1,1-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1,2-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1,2-ジヨード-2-ブロモパーフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,2,2-トリフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1-ジフルオロエタン、1-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-フルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1-フルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1-ヨード-2-ブロモ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨード-3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタン、1-ヨード-2-ブロモ-3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタン、1,4-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロブタン、2,4-ジブロモ-1-ヨードパーフルオロブタン、1,4-ジヨード-2-ブロモパーフルオロブタン、1,4-ジブロモ-2-ヨード-3,3,4,4-テトラフルオロブタン、1,4-ジヨード-2-ブロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブタン、1,1-ジブロモ-2,4-ジヨードパーフルオロブタン、1-ブロモ-2-ヨード-1-クロロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1-クロロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-2-クロロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1-ジクロロエタン、1,3-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロプロパン、2,3-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロプロパン、1,3-ジヨード-2-ブロモパーフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨードエタン、1-ブロモ-2-ヨードプロパン、1-ヨード-2-ブロモプロパン、1-ブロモ-2-ヨードブタン、1-ヨード-2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-ヨード-2-トリフルオルメチル-

3,3,3-トリフルオロプロパン 、1-ヨード-2-ブロモ-2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨード-2-フェニルパーフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-2-フェニルパーフルオロエタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、3-ヨード-4-ブロモパーフルオロブテン-1、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、1-ヨード-4-ブロモパーフルオロブテン-1、3-ブロモ-4-ヨード-3,4,4-トリフルオロブテン-1、4-ブロモ-3-ヨード-3,4,4-トリフルオロブテン-1、3-ブロモ-4-ヨード-1,1,2-トリフルオロブテン-1、4-ブロモ-5-ヨードパーフルオロペンテン-1、4-ヨード-5-ブロモパーフルオロペンテン-1、4-ブロモ-5-ヨード-1,1,2-トリフルオロペンテン-1、4-ヨード-5-ブロモ-1,1,2-トリフルオロペンテン-1、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロメチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロエチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロプロピルエーテル、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロアリルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルメチルエーテル、1-ヨード-2-ブロモパーフルオロエチルエチルエーテル、1-ヨード-2-ブロモエチルエチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードエチル-2´-クロロエチルエーテル等が挙げられる。これらの含ヨウ素臭素化合物は、適宜公知の方法により製造することができ、例えば含フッ素オレフィンに臭化ヨウ素を反応させることにより、モノブロモモノヨード含フッ素オレフィンが得られる。

【００２２】

また、芳香族の含ヨウ素臭素化合物としては、例えばベンゼンの1-ヨード-2-ブロモ、1-ヨード-3-ブロモ、1-ヨード-4-ブロモ、3,5-ジブロモ-1-ヨード、3,5-ジヨード-1-ブロモ、1-(2-ヨードエチル)-4-(2-ブロモエチル)、1-(2-ヨードエチル)-3-(2-ブロモエチル)、1-(2-ヨードエチル)-4-(2-ブロモエチル)、3,5-ビス(2-ブロモエチル)-1-(2-ヨードエチル)、3,5-ビス(2-ヨードエチル)-1-(2-ブロモエチル)、1-(3-ヨードプロピル)-2-(3-ブロモプロピル)、1-(3-ヨードプロピル)-3-(3-ブロモプロピル)、1-(3-ヨードプロピル)-4-(3-ブロモプロピル)、3,5-ビス(3-ブロモプロピル)-1-(3-ヨードプロピル)、1-(4-ヨードブチル)-3-(4-ブロモブチル)、1-(4-ヨードブチル)-4-(4-ブロモブチル)、3,5-ビス(4-ヨードブチル)-1-(4-ブロモブチル)、1-(2-ヨードエチル)-3-(3-ブロモプロピル)、1-(3-ヨードプロピル)-3-(4-ブロモブチル)、3,5-ビス(3-ブロモプロピル)-1-(2-ヨードエチル)、1-ヨード-3-(2-ブロモエチル)、1-ヨード-3-(3-ブロモプロピル)、1,3-ジヨード-5-(2-ブロモエチル)、1,3-ジヨード-5-(3-ブロモプロピル)、1-ブロモ-3-(2-ヨードエチル)、1-ブロモ-3-(3-ヨードプロピル)、1,3-ジブロモ-5-(2-ヨードエチル)、1,3-ジブロモ-5-(3-ヨードプロピル)などの各置換体、パーフルオロベンゼンの1-ヨード-2-ブロモ、1-ヨード-3-ブロモ、1-ヨード-4-ブロモ、3,5-ジブロモ-1-ヨード、3,5-ジヨード-1-ブロモ等の各置換体が用いられる。

【００２３】

これらの含ヨウ素臭素化合物は、重合反応の際有機過酸化物ラジカル発生源の作用により、容易にヨウ素および臭素をラジカル開裂させ、そこに生じたラジカルの反応性が高いためモノマーが付加成長反応し、しかる後に含ヨウ素臭素化合物からヨウ素および臭素を引き抜くことによって反応を停止させ、分子末端にヨウ素および臭素が結合したフルオロエラストマーを与える。分子末端に結合したヨウ素原子および臭素原子は、過酸化物加硫の際架橋部位としての働きをも有している。

【００２４】

含ヨウ素臭素化合物は、一般に得られる含フッ素エラストマー中にそれぞれヨウ素および臭素として約5重量%以下、一般には約0.001～5重量%、好ましくは約 0.01～3重量%となるように結合させる。

【００２５】

本発明に係るフルオロエラストマーは、約0.1～2、好ましくは約0.2～1.5のηsp/c（35℃、メチルエチルケトン中で測定）を有し、従来公知の種々の加硫方法、例えば有機過酸化物を用いるパーオキサイド加硫法、ポリアミン化合物を用いるポリアミン加硫法、ポリヒ

ドロキシ化合物を用いるポリオール加硫法あるいは放射線、電子線などの照射法などによって硬化させることができるが、これらの中でパーオキサイド系架橋剤を用いる加硫法は、硬化したエラストマーがアミン等の塩基性物質や求核性物質に対して良好な耐性を示す加硫物を与えるため、特に好ましい方法といえる。

【００２６】

パーオキサイド加硫法に用いられる有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルピーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキシド、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ第3ブチルパーオキシド、第3ブチルクミルパーオキシド、第3ブチルパーオキシベンゼン、1,1-ビス(第3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シド、α,α´-ビス(第3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(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が使用される。

【００２７】

これらの有機過酸化物が用いられるパーオキサイド加硫法では、通常共架橋剤として多官能性不飽和化合物、例えばトリ(メタ)アリルイソシアヌレート、トリ(メタ)アリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、N,N´-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、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、1,2-ポリブタジエン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート等が併用される。

【００２８】

パーオキサイド加硫系に配合される以上の各成分は、一般に含フッ素エラストマー100重量部当り有機過酸化物が約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で、共架橋剤が約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で、また架橋助剤が約15重量部以下の割合でそれぞれ用いられる。

【００２９】

上記の各成分からなる組成物中には、カーボンブラック、シリカ等の無機充填材、ZnO、CaO、$Ca(OH)_2$、MgO、PbO、合成ハイドロタルサイト等の受酸剤、各種顔料、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、クラウンエーテル等の加工助剤、$RfO[OCF(CF_3)CF_2O]nRf´$、$RfO[CF(CF_3)CF_2O]p(CF_2CF_2O)q(CF_2O)rRf´$、$RfO(CF_2CF_2O)n(CF_2O)mRf´$、$RfO(CF_2CF_2CF_2O)nRf´$[Rf, Rf´：パーフルオロアルキル基]、分子中に－$(CFXOCF_2)a(CF_2)b(CF_2OCFX)c$－ [X：Fまたは$CF_3$基]を有するパーフルオロアルキレンエーテルトリアジンオリゴマー(特開平7-285948号公報参照)等の可塑剤、安定剤、その他必要な配合剤が適宜配合される。

【００３０】

本発明に係る含フッ素エラストマーはまた、パーオキサイド架橋性を有する他の物質、例えばシリコーンオイル、シリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、フルオロホスファゼンコム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-プロピレン(-ジエン)共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリル酸エステルゴムなどとブレンドし、共架橋させることもできる。

【００３１】

組成物の調製は、ロール、ニーダ、バンバリーミキサなどを用いて混練することによって行われ、それの架橋は、約140～220℃で約5～60分間加熱することにより行われる。二次加硫を行う場合には、空気中または窒素ガス雰囲気中などの不活性雰囲気中、約150～250℃で約5～50時間で行われることが好ましい。

【００３２】

【発明の効果】

本発明に係る含フッ素エラストマーは、耐化学薬品性、特にエンジンオイル等に含まれるアミン系添加剤に対してすぐれた耐性を示している。また、低温特性、耐熱性、耐圧縮永久歪特性の点においてもすぐれており、しかも高価なパーフルオロ（低級アルキルビニル

エーテル）の共重合割合を減らすことによって、コストパーフォマンスの点でもすぐれている。

【００３３】

更に、従来はアミン類との反応性を促進すると考えられていたクロロトリフルオロエチレンが、予期に反して耐アミン性や耐添加油性を改善するという効果を示していることが特筆される。

【００３４】

【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

【００３５】

実施例１

容量10Lのステンレス鋼製オートクレーブ内を窒素ガスで置換した後脱気し、そこに

パーフルオロオクタン酸アンモニウム	15.4g
水酸化ナトリウム	2.2g
リン酸水素二ナトリウム	11.0g
蒸留水	3360ml

を仕込んだ。オートクレーブ内を再び窒素ガスで置換した後脱気し、

フッ化ビニリデン [VdF]	820g	(70モル%)
テトラフルオロエチレン[TFE]	180g	(10モル%)
パーフルオロ(メチルビニルエーテル)[FMVE]	300g	(10モル%)
クロロトリフルオロエチレン[CTFE]	210g	(10モル%)

よりなるモノマー混合物を仕込んだ。

【００３６】

オートクレーブ内を50℃に昇温させた後、

1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタン	7.0g
1,1-ジフルオロ-2-ブロモエチレン	7.0g
過硫酸アンモニウム	1.5g

を仕込んで重合反応を開始させ、20時間反応を継続した後残ガスをパージし、反応を停止させた。得られた水性ラテックス5.0Kgを塩化ナトリウム水溶液で塩析し、乾燥させて、白色の含フッ素エラストマーA1.4Kg(重合率93%)を得た。

【００３７】

^{19}F-NMR分析により、この含フッ素エラストマーAはVdF/TFE/FMVE/CTFE=65/15/8/12のモル比の共重合組成を有していることが確認され、またそのηsp/cの値は1.1dl/gであった。

【００３８】

実施例２

実施例1において、次のような仕込量のモノマー混合物が用いられ、ηsp/c=1.0dl/gで、次のようなモル比の共重合組成を有する白色の含フッ素エラストマーBを1.3Kg(重合率88%)得た。

	仕込量	共重合組成
VdF	820g(70モル%)	69モル%
TFE	180g(10モル%)	14モル%
FMVE	150g(5モル%)	3モル%
CTFE	320g(15モル%)	14モル%

【００３９】

実施例３

実施例1において、次のような仕込量のモノマー混合物(HFP:ヘキサフルオロプロペン)が用いられ、ηsp/c=0.9dl/gで、次のようなモル比の共重合組成を有する白色の含フッ素エ

ラストマーCを1.4Kg(重合率93%) 得た。

	仕込量	共重合組成
VdF	820g(70モル%)	70モル%
TFE	180g(10モル%)	12モル%
FMVE	150g(5モル%)	4モル%
HFE	140g(5モル%)	6モル%
CTFE	210g(10モル%)	8モル%

【００４３】

比較例

実施例1において、次のような仕込量のモノマー混合物が用いられ、5.1Kgの水性ラテックスから、ηsp/c=0.85dl/gで、次のようなモル比の共重合組成を有する白色の含フッ素エラストマーDを1.55Kg(重合率96%)得た。

	仕込量	共重合組成
VdF	820g(70モル%)	71モル%
TFE	180g(10モル%)	11モル%
FMVE	610g(20モル%)	18モル%

【００４４】

参考例１～４

含フッ素エラストマーA	(参考例1)	100重量部
〃	B (参考例2)	100 〃
〃	C (参考例3)	100 〃
〃	D (参考例4)	100 〃
MTカーボンブラック		30 〃
酸化亜鉛		6 〃
トリアリルイソシアヌレート		4 〃
有機過酸化物		
(アトケム・吉富製品Luperco 101XL)		3 〃

【００４５】

以上の各成分を２本ロールミルで混練した後、混練物について180℃、10分間のプレス加硫(一次加硫)および200℃、22時間のオーブン加硫(二次加硫)を行った。

【００４６】

得られた加硫物について、次の各項目の測定を行った。

常態物性:DIN53505,53504準拠

熱老化試験:230℃、70時間後の常態物性変化を測定

圧縮永久歪:ASTM D-395 Method B

低温特性:TR-10として評価

耐エンジンオイル性:175℃のTOYOTAキャッスルモータオイルグリーンSG 10W- 30中に70時間浸漬した後の常態物性変化、表面クラック発生時の伸びおよび体積膨潤率を測定

耐アミン添加剤性:175℃のベンジルアミン1%添加JIS No.3オイル中に70時間浸漬した後の常態物性変化、表面クラック発生時の伸びおよび体積膨潤率を測定

【００４７】

参考例５

含フッ素エラストマーF(旭硝子製品アフラス200)	100重量部
MTカーボンブラック	30 〃
ステアリン酸カルシウム	1 〃
トリアリルイソシアヌレート	4 〃
有機過酸化物(日本油脂製品ペロキシモンF40)	3 〃

【００４８】

以上の各成分を２本ロールミルで混練した後、混練物について170℃、20分間のプレス加硫および230℃、22時間のオーブン加硫を行ない、得られた加硫物についての諸測定が参考例1～4と同様に行われた。

【００４９】

得られた結果は、次の表に示される。

表

		参考例				
		1	2	3	4	5
[常態物性]						
硬さ(ショアA)	(pts)	72	73	71	70	70
100%モジュラス	(MPa)	6.0	7.5	6.5	6.8	7.5
破断点強度	(MPa)	23.8	20.7	20.0	21.0	17.1
破断点伸び	(%)	210	200	220	220	190
[熱老化試験]						
硬さ変化	(pts)	-1	-1	-1	0	+1
100%モジュラス変化率	(%)	+2	+5	+5	+3	+1
破断点強度変化率	(%)	-8	-10	-5	-7	-3
破断点伸び変化率	(%)	+5	+10	+10	-5	+5
[圧縮永久歪]						
200℃、70時間	(%)	24	26	26	26	30
[低温特性]						
TR-10	(℃)	-26	-23	-24	-30	-8
[耐エンジンオイル性]						
硬さ変化	(pts)	+2	+2	+2	+1	+1
100%モジュラス変化率	(%)	+15	+15	+25	+10	+5
破断点強度変化率	(%)	-27	-30	-30	-45	-35
破断点伸び変化率	(%)	-33	-35	-40	-40	-30
表面クラック発生時伸び	(%)	60	50	40	60	80
体積膨潤率	(%)	+0.9	+1.0	+1.0	+1.0	+4.5
[耐アミン添加剤性]						
硬さ変化	(pts)	+1	+1	+1	+1	-2
100%モジュラス変化率	(%)	+12	+15	+15	+5	+11
破断点強度変化率	(%)	-15	-17	-15	-10	-6
破断点伸び変化率	(%)	-10	-10	-15	-10	-7
表面クラック発生時伸び	(%)	100	90	70	100	130
体積膨潤率	(%)	+3.3	+3.8	+3.5	+3.4	+10.7

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－１２２７２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１２８３３４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２９９０３０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０６１１８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２２２１２６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０５２９０７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３０４００９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０３６４０７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F214/18-214/28