

(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  
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

**WO 2020/175331 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08J 3/20* (2006.01)      *C08J 5/04* (2006.01)  
*C08K 7/06* (2006.01)      *C08K 3/04* (2006.01)  
*C08L 27/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2020/006896
- (22) 国際出願日:                      2020年2月20日(20.02.2020)
- (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 2019-036032    2019年2月28日(28.02.2019) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 武山 慶久 (**TAKEYAMA Yoshihisa**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 山口 美信 (**YAMAGUCHI Minobu**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION, FLUORINE RUBBER MOLDED ARTICLE, METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER SOLUTION, AND METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING ELASTOMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマー組成物、フッ素ゴム成形体、含フッ素エラストマー溶液の製造方法、及び含フッ素エラストマー組成物の製造方法

(57) **Abstract:** A fluorine-containing elastomer composition containing fibrous carbon nanostructures in a proportion of 0.1 mass part to less than 6 mass parts per 100 mass parts of fluorine-containing elastomer. The fibrous carbon nanostructures include single-walled carbon nanotube bundles which are bundles of fibrous carbon nanostructures including single-walled carbon nanotubes. The average diameter ( $D_B$ ) of the single-walled carbon nanotube bundles is 20 to 600 nm inclusive.

(57) 要約: 含フッ素エラストマー100質量部当たり、繊維状炭素ナノ構造体を0.1質量部以上6質量部未満の割合で含有する含フッ素エラストマー組成物である。繊維状炭素ナノ構造体は、単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体の束である単層カーボンナノチューブ束を含む。単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) は20nm以上600nm以下である。

WO 2020/175331 A1

## 明 細 書

発明の名称：

含フッ素エラストマー組成物、フッ素ゴム成形体、含フッ素エラストマー溶液の製造方法、及び含フッ素エラストマー組成物の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素エラストマー組成物、フッ素ゴム成形体、含フッ素エラストマー溶液の製造方法、及び含フッ素エラストマー組成物の製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] フッ素ゴムは、耐薬品性、耐油性、耐熱性などに優れることから、自動車工業、半導体工業、化学工業などの各種分野において広く用いられている。

[0003] そして、フッ素ゴムを含む材料として、例えば特許文献1では、フッ素エラストマー（3元系フッ素ゴム）に対して、所定の平均直径を有するカーボンナノチューブと、所定の平均粒径及びDPB吸収量（A法）を有するハイストラクチャーカーボンブラックとをそれぞれ所定の割合で含有することにより、高価なカーボンナノチューブの使用量を削減してコスト競争力を高めると共に、カーボンナノチューブを用いながら従来よりもゴム硬度の調節が容易な炭素繊維複合材料を提供している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-108476号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] また近年では、フッ素ゴムを含む材料を用いて形成したフッ素ゴム成形体は、例えば100℃を超える高温環境下において、耐熱性だけではなく、引張強度と伸びとが共に高く、両者のバランスがとれていることにより耐久性

にも優れていることが求められている。しかし、特許文献1に記載の炭素繊維複合材料を用いて形成したフッ素ゴム成形体は、高温環境下において引張強度と伸びとがトレードオフの関係にある。そのため、高温環境下における引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体を形成し得る技術が求められていた。

[0006] そこで、本発明は、高温環境下における引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体を形成し得る技術を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者らは、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層カーボンナノチューブ束を含む繊維状炭素ナノ構造体を含フッ素エラストマーに対して所定の割合で含有する組成物を用いれば、高温環境下における引張強度及び伸びの双方が高いフッ素ゴム成形体を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の含フッ素エラストマー組成物は、含フッ素エラストマーと、単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体と、を含有する含フッ素エラストマー組成物であって、前記含フッ素エラストマー100質量部当たり、前記繊維状炭素ナノ構造体を0.1質量部以上6質量部未満の割合で含有し、前記繊維状炭素ナノ構造体は、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体の束である単層カーボンナノチューブ束を含み、前記単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) は、20nm以上600nm以下であることを特徴とする。このように、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層カーボンナノチューブ束を含む繊維状炭素ナノ構造体を、所定の割合で含有させた含フッ素エラストマー組成物を用いれば、高温環境下における引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体を形成することができる。

なお、本発明において、「単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ )」は、本明細書の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0009] ここで、本発明の含フッ素エラストマー組成物において、前記単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) の、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_V$ ) に対する比 ( $D_B/A_V$ ) (以下、「比 ( $D_B/A_V$ )」を、「単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) の、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_V$ ) に対する比 ( $D_B/A_V$ )」と略して記載する場合もある。) が、5以上200以下であることが好ましい。単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) の、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_V$ ) に対する比 ( $D_B/A_V$ ) が5以上200以下であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体において、高温環境下における高い引張強度及び高い伸びのバランスを良好に保つことができる。

なお、本発明において、「繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_V$ )」は、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択した繊維状炭素ナノ構造体100本の直径(外径)を測定して求めることができる。

[0010] そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物において、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体は、吸着等温線から得られる  $t$ - $P$ プロットが上に凸な形状を示すことが好ましい。吸着等温線から得られる  $t$ - $P$ プロットが上に凸な形状を示す繊維状炭素ナノ構造体を用いれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の柔軟性を向上させることができる。

[0011] また、本発明の含フッ素エラストマー組成物において、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体は、BET比表面積が  $600\text{ m}^2/\text{g}$  以上であることが好ましい。単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積が  $600\text{ m}^2/\text{g}$  以上であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の耐熱性を向上させることができる。

なお、本発明において、「BET比表面積」とは、BET法を用いて測定した窒素吸着比表面積を指す。

- [0012] そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物は、架橋剤を更に含有することができる。
- [0013] 更に、本発明の含フッ素エラストマー組成物は、カーボンブラックを更に含有することが好ましい。カーボンブラックを更に含有させれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体において、高温環境下での高い伸びを十分に確保しつつ、引張強度を向上させることができる。
- [0014] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のフッ素ゴム成形体は、上述した含フッ素エラストマー組成物のいずれかを成形してなるフッ素ゴム成形体であることを特徴とする。上述した含フッ素エラストマー組成物を成形してなるフッ素ゴム成形体は、高温環境下において、引張強度が高く、且つ、伸びが高いため、種々の用途に好適に用いることができる。
- [0015] 更に、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法は、含フッ素エラストマーと、単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体と、を含有する含フッ素エラストマー溶液の製造方法であって、前記含フッ素エラストマーと、溶媒と、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体とを、分散メディアを用いて分散処理することにより分散液を得る分散工程を含み、前記分散液は、前記含フッ素エラストマーが前記溶媒に溶解してなる含フッ素エラストマー溶解溶液中に前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体が分散した分散液であるとともに、前記分散液は、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体の束である単層カーボンナノチューブ束を含み、且つ、前記単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) が 20 nm 以上 600 nm 以下であることを特徴とする。このように、含フッ素エラストマーと、溶媒と、単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体とを、分散メディアを用いて分散処理する分散工程を含むことにより、本発明の含フッ素エラストマー組成物を製造する際に用

い得る含フッ素エラストマー溶液を効率的に製造することができる。

[0016] また、本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法において、前記分散工程は、前記含フッ素エラストマーを前記溶媒に溶解させて前記含フッ素エラストマー溶解溶液を得る第一のステップと、前記含フッ素エラストマー溶解溶液及び前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状単層ナノ構造体に対して前記分散処理を行う第二のステップとを含むことが好ましい。含フッ素エラストマーを溶媒に溶解させて含フッ素エラストマー溶解溶液を得る第一のステップと、含フッ素エラストマー溶解溶液及び単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体に対して分散処理を行う第二のステップとを含む分散工程とすることで、含フッ素エラストマー溶液をより効率的に製造することができる。

[0017] 更に、本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法において、前記分散メディアは、下記（１）及び（２）の少なくとも一方を満たすことが好ましい。

（１）前記分散メディアのビッカース硬度が６００以上１５００以下

（２）前記分散メディアの充填率が４０体積％以上７０体積％以下

分散工程において、少なくとも分散メディアのビッカース硬度が６００以上１５００以下であるか、または、分散メディアの充填率が４０体積％以上７０体積％以下であれば、含フッ素エラストマー溶液を更に効率的に製造することができる。

なお、本発明において、「分散メディアのビッカース硬度」及び「分散メディアの充填率」は、本明細書の実施例に記載の方法に従って測定することができる。

[0018] そして、本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法において、前記分散メディアの平均直径が０．１ｍｍ以上１ｍｍ以下であることが好ましい。平均直径が０．１ｍｍ以上１ｍｍ以下の分散メディアを用いれば、含フッ素エラストマー溶液をより一層効率的に製造することができる。

なお、本発明において、「分散メディアの平均直径」は、本明細書の実施

例に記載の方法に従って測定することができる。

[0019] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の含フッ素エラストマー組成物の製造方法は、上記いずれかの含フッ素エラストマー溶液の製造方法により得られた含フッ素エラストマー溶液から前記溶媒を除去する除去工程を含むことを特徴とする。このように、本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法により得られた含フッ素エラストマー溶液から溶媒を除去する除去工程を含むことにより、高温環境下における引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体の製造に好適に用い得る含フッ素エラストマー組成物を効率的に製造することができる。

### 発明の効果

[0020] 本発明によれば、高温環境下における引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体を形成可能な含フッ素エラストマー組成物と、当該含フッ素エラストマー組成物を用いたフッ素ゴム成形体を提供することができる。

また、本発明によれば、高温環境下における引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体の製造に用い得る含フッ素エラストマー溶液の製造方法を提供することができる。

更に、本発明によれば、高温環境下における引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体を形成可能な含フッ素エラストマー組成物の製造方法を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

ここで、本発明の含フッ素エラストマー組成物は、例えば、本発明のフッ素ゴム成形体を形成する際に用いることができる。また、本発明の含フッ素エラストマー組成物は、本発明の含フッ素エラストマー組成物の製造方法を用いて製造することができる。そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物の製造方法では、本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法により得られる含フッ素エラストマー溶液を用いて製造することができる。

[0022] (含フッ素エラストマー組成物)

本発明の含フッ素エラストマー組成物は、含フッ素エラストマーと、単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体とを含有し、任意に、架橋剤やカーボンブラックなどの添加剤を更に含み得る。そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物では、上記繊維状炭素ナノ構造体として、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層カーボンナノチューブ束を含む繊維状炭素ナノ構造体を、上記含フッ素エラストマーに対して所定の割合で使用する。

[0023] <含フッ素エラストマー>

そして、含フッ素エラストマーとしては、特に限定されることなく、既知のフッ素ゴムを用いることができる。具体的には、含フッ素エラストマーとしては、例えば、フッ化ビニリデン系ゴム (FKM)、四フッ化エチレン-プロピレン系ゴム (FEP)、四フッ化エチレン-パーフルオロメチルビニルエーテル系ゴム (FFKM)、テトラフルオロエチレン系ゴム (TFE) などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0024] 上述した中でも、含フッ素エラストマーとしては、フッ化ビニリデン系ゴム (FKM)、四フッ化エチレン-プロピレン系ゴム (FEP) が好ましく、フッ化ビニリデン系ゴム (FKM) がより好ましい。

[0025] ここで、フッ化ビニリデン系ゴム (FKM) は、フッ化ビニリデンを主成分とし、耐熱性、耐油性、耐薬品性、耐溶剤性、加工性などに優れるフッ素ゴムである。FKMとしては、特に限定されないが、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとからなる二元共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとからなる三元共重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンと加硫サイトモノマーとからなる四元共重合体などが挙げられる。市販品としては、例えば、ケマーズ株式会社の「バイトン (登録商標)」、ダイキン工業株式会社の「ダイエル (登録商標) G」などが挙げられる。中でもフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレン

と加硫サイトモノマーとからなる四元共重合体が好ましい。当該四元共重合体は、例えば、市販品「バイトン GBL-200S」（ケマーズ株式会社製）として入手可能である。

なお、本明細書において、「フッ化ビニリデンを主成分」とするとは、フッ化ビニリデン系ゴム中に含まれるフッ化ビニリデン単位が50質量%以上、好ましくは50質量%超、より好ましくは100質量%であることをいう。

[0026] また、四フッ化エチレン-プロピレン系ゴム（FEPM）は、テトラフルオロエチレンとプロピレンとの交互共重合体をベースとし、耐熱性、耐薬品性、耐極性溶剤性、耐スチーム性などに優れるフッ素ゴムである。FEPMとしては、特に限定されないが、例えば、テトラフルオロエチレンとプロピレンとからなる二元共重合体、テトラフルオロエチレンとプロピレンとフッ化ビニリデンとからなる三元共重合体、テトラフルオロエチレンとプロピレンと架橋点モノマーとからなる三元共重合体などが挙げられる。テトラフルオロエチレンとプロピレンとからなる二元共重合体の市販品としては、例えば、AGC株式会社の「アフラス（登録商標）100」及び「アフラス150」が挙げられる。テトラフルオロエチレンとプロピレンとフッ化ビニリデンとからなる三元共重合体の市販品としては、例えば、AGC株式会社の「アフラス200」が挙げられる。テトラフルオロエチレンとプロピレンと架橋点モノマーとからなる三元共重合体の市販品としては、例えば、AGC株式会社の「アフラス300」が挙げられる。

[0027] そして、含フッ素エラストマー組成物中の含フッ素エラストマーの含有割合は、50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることが更に好ましく、92質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、86質量%以下であることが更に好ましい。含フッ素エラストマー組成物中の含フッ素エラストマーの含有割合が上記範囲内であれば、含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体において、含フッ素エラストマー

の優れた効果が十分に発揮され得る。

[0028] <繊維状炭素ナノ構造体>

また、繊維状炭素ナノ構造体としては、例えば、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」ともいう。）等の円筒形状の炭素ナノ構造体や、炭素の六員環ネットワークが扁平筒状に形成されてなる炭素ナノ構造体等の非円筒形状の炭素ナノ構造体が挙げられる。そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物では、所定の平均直径（ $D_B$ ）を有する単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体を、含フッ素エラストマーに対して所定の割合で使用する。

ここで、上記単層CNT束は、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の束であって、具体的には、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体が、繊維状炭素ナノ構造体間のファンデルワールス力によって凝集して、バンドル（束）状に形成されたものである。

このように、所定の平均直径（ $D_B$ ）を有する単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体を含フッ素エラストマーに対して所定の割合で使用することで、高温環境下における引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体を形成可能な含フッ素ゴムエラストマー組成物を得ることができる。

[0029] そして、含フッ素エラストマー組成物中の繊維状炭素ナノ構造体の含有割合は、含フッ素エラストマー100質量部当たり、0.1質量部以上であることが必要であり、1質量部以上であることが好ましく、6質量部未満であることが必要であり、5質量部以下であることが好ましい。繊維状炭素ナノ構造体の含有割合が含フッ素エラストマー100質量部当たり0.1質量部以上であれば、含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体において、高温環境下における高い引張強度及び高い伸びの双方を十分に確保することができる。また、繊維状炭素ナノ構造体の含有割合が含フッ素エラストマー100質量部当たり6質量部未満であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の伸びが悪化することを抑制することができる。

[0030] また、繊維状炭素ナノ構造体に含まれる単層CNT束の平均直径（ $D_B$ ）は

、20 nm以上であることが必要であり、50 nm以上であることが好ましく、100 nm以上であることがより好ましく、600 nm以下であることが必要であり、500 nm以下であることが好ましく、400 nm以下であることがより好ましく、300 nm以下であることが特に好ましい。単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) が上記下限以上であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴムは、室温での良好な伸びを発揮する。また、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) が上記上限以下であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体において、良好な可撓性が保たれる。

[0031] そして、含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の、高温環境下における高い引張強度及び高い伸びのバランスを良好に保つ観点からは、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) の、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) に対する比 ( $D_B/A_v$ ) は、5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、30以上であることが更に好ましく、200以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましく、100以下であることが更に好ましい。

[0032] ここで、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) は、1 nm以上であることが好ましく、3 nm以上であることがより好ましく、10 nm以下であることが好ましく、8 nm以下であることがより好ましく、5 nm以下であることが更に好ましい。単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) が上記範囲内であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体において、可撓性が向上する。

[0033] ここで、繊維状炭素ナノ構造体は、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体であって、上記所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体であれば特に限定されない。従って、繊維状炭素ナノ構造体は、例えば、多層CNTを更に含むものであってもよく、CNT以外の繊維状炭素構造体を更に含むものであってもよい。

[0034] そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の、高温環境下における高い引張強度及び高い伸びの双方のバランスを向上させる観点からは、繊維状炭素ナノ構造体中、単層CNTの含有割合は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

[0035] また、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、吸着等温線から得られるt-プロットが上に凸な形状を示すことが好ましい。吸着等温線から得られるt-プロットが上に凸な形状を示す繊維状炭素ナノ構造体であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の柔軟性を向上させることができる。

なお、上記繊維状炭素ナノ構造体は、CNTの開口処理が施されておらず、t-プロットが上に凸な形状を示すことがより好ましい。

[0036] ここで、一般に、吸着とは、ガス分子が気相から固体表面に取り去られる現象であり、その原因から、物理吸着と化学吸着に分類される。そして、t-プロットの取得に用いられる窒素ガス吸着法では、物理吸着を利用する。なお、通常、吸着温度が一定であれば、繊維状炭素ナノ構造体に吸着する窒素ガス分子の数は、圧力が大きいほど多くなる。また、横軸に相対圧（吸着平衡状態の圧力Pと飽和蒸気圧P0の比）、縦軸に窒素ガス吸着量をプロットしたものを「等温線」といい、圧力を増加させながら窒素ガス吸着量を測定した場合を「吸着等温線」、圧力を減少させながら窒素ガス吸着量を測定した場合を「脱着等温線」という。

[0037] そして、t-プロットは、窒素ガス吸着法により測定された吸着等温線において、相対圧を窒素ガス吸着層の平均厚みt（nm）に変換することにより得られる。即ち、窒素ガス吸着層の平均厚みtを相対圧P/P0に対してプロットした、既知の標準等温線から、相対圧に対応する窒素ガス吸着層の平均厚みtを求めて上記変換を行うことにより、繊維状炭素ナノ構造体のt-プロットが得られる（de Boerらによるt-プロット法）。

[0038] ここで、表面に細孔を有する試料では、窒素ガス吸着層の成長は、次の（

1) ~ (3) の過程に分類される。そして、下記の (1) ~ (3) の過程によって、 $t$  - プロットの傾きに変化が生じる。

(1) 全表面への窒素分子の単分子吸着層形成過程

(2) 多分子吸着層形成とそれに伴う細孔内での毛管凝縮充填過程

(3) 細孔が窒素によって満たされた見かけ上の非多孔性表面への多分子吸着層形成過程

[0039] そして、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の $t$  - プロットは、窒素ガス吸着層の平均厚み $t$ が小さい領域では、原点を通る直線上にプロットが位置するのに対し、 $t$ が大きくなると、プロットが当該直線から下にずれた位置となり、上に凸な形状を示すことが好ましい。かかる $t$  - プロットの形状は、繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積に対する内部比表面積の割合が大きく、繊維状炭素ナノ構造体に多数の開口が形成されていることを示している。

[0040] なお、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の $t$  - プロットの屈曲点は、 $0.2 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.5$ を満たす範囲にあることが好ましく、 $0.45 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.5$ を満たす範囲にあることがより好ましく、 $0.55 \leq t \text{ (nm)} \leq 1.0$ を満たす範囲にあることが更に好ましい。 $t$  - プロットの屈曲点の位置が上記範囲内にあると、繊維状炭素ナノ構造体の特性が更に向上する。

ここで、「屈曲点の位置」とは、 $t$  - プロットにおける、前述した(1)の過程の近似直線Aと、前述した(3)の過程の近似直線Bとの交点である。

[0041] 更に、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、 $t$  - プロットから得られる全比表面積 $S_1$ に対する内部比表面積 $S_2$ の比( $S_2/S_1$ )が、 $0.05$ 以上であることが好ましく、 $0.06$ 以上であることがより好ましく、 $0.08$ 以上であることが更に好ましく、 $0.30$ 以下であることが好ましい。 $S_2/S_1$ が $0.05$ 以上 $0.30$ 以下であれば、繊維状炭素ナノ構造体の特性を更に向上させることができる。

また、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積 $S_1$ 及び内部比表面積 $S_2$ は、特に限定されないが、個別には、 $S_1$ は、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。一方、 $S_2$ は、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $540\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

ここで、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の全比表面積 $S_1$ 及び内部比表面積 $S_2$ は、その $t$ -プロットから求めることができる。具体的には、まず、(1)の過程の近似直線の傾きから全比表面積 $S_1$ を、(3)の過程の近似直線の傾きから外部比表面積 $S_3$ を、それぞれ求めることができる。そして、全比表面積 $S_1$ から外部比表面積 $S_3$ を差し引くことにより、内部比表面積 $S_2$ を算出することができる。

[0042] 因みに、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の吸着等温線の測定、 $t$ -プロットの作成、及び、 $t$ -プロットの解析に基づく全比表面積 $S_1$ と内部比表面積 $S_2$ との算出は、例えば、市販の測定装置である「BELSORP (登録商標) - mini」(日本ベル(株)製)を用いて行うことができる。

[0043] また、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体としては、平均直径( $A_v$ )に対する、直径の標準偏差( $\sigma$ )に3を乗じた値( $3\sigma$ )の比( $3\sigma/A_v$ )が0.20超0.80未満の繊維状炭素ナノ構造体を用いることが好ましく、 $3\sigma/A_v$ が0.25超の繊維状炭素ナノ構造体を用いることがより好ましく、 $3\sigma/A_v$ が0.70未満の繊維状炭素ナノ構造体を用いることが更に好ましい。3σ/A<sub>v</sub>が0.20超0.80未満の単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体を使用すれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の性能を向上させることができる。

なお、「繊維状炭素ナノ構造体の直径の標準偏差( $\sigma$ :標本標準偏差)」は、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択した繊維状炭素ナノ構造体100本の直径(外径)を測定して求めることができる。そして、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の平均直径( $A_v$ )及び標準偏差( $\sigma$ )は、繊維

状炭素ナノ構造体の製造方法や製造条件を変更することにより調整してもよいし、異なる製法で得られた繊維状炭素ナノ構造体を複数種類組み合わせることにより調整してもよい。

[0044] 更に、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピーク強度に対するGバンドピーク強度の比（G/D比）が1以上20以下であることが好ましい。G/D比が1以上20以下であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の性能をより向上させることができる。なお、上記G/D比は、2以上であってもよいし、3以上であってもよく、また、10以下であってもよいし、5以下であってもよい。

[0045] また、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、合成時における繊維状炭素ナノ構造体の平均長さが100 $\mu$ m以上であることが好ましい。なお、合成時の繊維状炭素ナノ構造体の長さが長いほど、分散時に繊維状炭素ナノ構造体に破断や切断などの損傷が発生し易いので、合成時の構造体の平均長さは5000 $\mu$ m以下であることが好ましい。

そして、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体のアスペクト比（長さ／直径）は、10を超えることが好ましい。なお、繊維状炭素ナノ構造体のアスペクト比は、透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択した繊維状炭素ナノ構造体100本の直径及び長さを測定し、直径と長さとの比（長さ／直径）の平均値を算出することにより求めることができる。

[0046] 更に、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積は、600 $m^2/g$ 以上であることが好ましく、800 $m^2/g$ 以上であることがより好ましく、2500 $m^2/g$ 以下であることが好ましく、1500 $m^2/g$ 以下であることがより好ましく、1200 $m^2/g$ 以下であることが更に好ましい。単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積が600 $m^2/g$ 以上であれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体の耐熱性を向上させることができる。また、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体のBET比表面積が2500 $m^2/g$ 以下であれば、

含フッ素エラストマー組成物中を用いて形成したフッ素ゴム成形体において、高温環境下での高い引張強度及び高い伸びの双方のバランスがより優れる。

[0047] そして、上述した性状を有する単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、例えば、カーボンナノチューブ製造用の触媒層を表面に有する基材上に、原料化合物及びキャリアガスを供給して、化学的気相成長法（CVD法）によりCNTを合成する際に、系内に微量の酸化剤（触媒賦活物質）を存在させることで、触媒層の触媒活性を飛躍的に向上させるという方法（スーパーグロース法；国際公開第2006/011655号参照）において、基材表面への触媒層の形成をウェットプロセスにより行うことで、効率的に製造することができる。なお、以下では、スーパーグロース法により得られるカーボンナノチューブを「SGCNT」と称することがある。

[0048] なお、スーパーグロース法により製造した単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、SGCNTのみから構成されていてもよいし、SGCNTと、非円筒形状の炭素ナノ構造体とから構成されていてもよい。具体的には、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体には、内壁同士が近接または接着したテープ状部分を全長に亘って有する単層または多層の扁平筒状の炭素ナノ構造体（以下、「グラフェンナノテープ（GNT）」と称することがある。）が含まれていてもよい。

[0049] そして、上記方法によって得られる単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体は、繊維状炭素ナノ構造体間のファンデルワールス力によって繊維状炭素ナノ構造体が凝集することによりバンドル状に形成された、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の束を含んでいる。そこで、上記方法によって得られる繊維状炭素ナノ構造体を任意の方法で分散処理すれば、繊維状炭素ナノ構造体の束を解繊して、上述した所定の平均直径（ $D_B$ ）を有する単層CNT束を得ることができる。

[0050] <添加剤>

そして、含フッ素エラストマー組成物に任意に配合し得る添加剤としては

、特に限定されることなく、架橋剤、架橋助剤、酸化防止剤、補強材などの既知の添加剤を用いることができる。

なお、添加剤として、繊維状炭素ナノ構造体が過度に凝集することを抑制するなどの目的で、分散剤を用いてもよいが、本発明の含フッ素エラストマー組成物は、分散剤を実質的に含まないことが好ましい。分散剤を実質的に含まないことにより、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いることで、高温環境下での引張強度がより高いフッ素ゴム成形体を得ることができる。

なお、本明細書において、「実質的に含まない」とは、不可避免的に混入する場合を除いて、能動的に配合はしないことをいう。

[0051] 具体的には、架橋剤としては、特に限定されることなく、含フッ素エラストマー組成物に含まれている含フッ素エラストマーを架橋可能な既知の架橋剤を用いることができる。より具体的には、架橋剤としては、例えば、硫黄、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンなどのパーオキサイド系架橋剤、トリアリルイソシアヌレートなどを用いることができる。

[0052] また、架橋助剤としては、特に限定されることなく、例えば亜鉛華などを用いることができる。

[0053] 更に、酸化防止剤としては、特に限定されることなく、アミン系酸化防止剤やイミダゾール系酸化防止剤などを用いることができる。

[0054] そして、補強材としては、特に限定されることなく、カーボンブラックやシリカなどを用いることができる。ここで、カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、グラファイトなどを挙げるることができる。

[0055] そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体において、高温環境下での高い伸びを十分に確保しつつ、引張強度を向上させる観点からは、添加剤として、カーボンブラックを使用することが好ましい。

これらの添加剤は、1種類単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、添加剤の配合量は、所望の効果の発現が阻害されない限り、任意の量とすることができる。

[0056] <含フッ素エラストマー組成物の調製>

ここで、含フッ素エラストマー組成物は、含フッ素エラストマーと、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体と、任意成分である添加剤とを、上記所定の割合で混合または混練することにより調製することができる。

[0057] 具体的には、含フッ素エラストマー組成物は、特に限定されることなく、例えば、含フッ素エラストマーと、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体との混合物を得た後、得られた混合物と任意成分である添加剤とを混練することにより、調製することができる。

[0058] そして、含フッ素エラストマーと、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体との混合物の調製は、例えば、含フッ素エラストマー中に所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体を分散させることが可能な任意の混合方法を用いて行うことができる。具体的には、上記混合物は、特に限定されることなく、例えば、溶媒に含フッ素エラストマーを溶解させてなる含フッ素エラストマー溶解溶液、又は、分散媒に含フッ素エラストマーを分散させてなる含フッ素エラストマー分散液に対し、単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体を添加し、更にビーズミルやジェットミルなどの分散装置を用いることで繊維状炭素ナノ構造体中に含まれる単層CNT束の平均直径が所定の平均直径 ( $D_B$ ) となるまで分散処理した後、得られた分散液から溶媒または分散媒を除去することにより、調製することができる。なお、溶媒または分散媒の除去には、例えば凝固法、キャスト法または乾燥法を用いることができる。

[0059] また、混合物と添加剤との混練は、例えば、ミキサー、一軸混練機、二軸混練機、ロール、ブラベンダー、押出機などを用いて行うことができる。

[0060] なお、含フッ素エラストマー組成物の生産性を向上させる観点からは、本

発明の含フッ素エラストマー組成物は、以下に述べる本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法によって得られる含フッ素エラストマー溶液を用いて製造することが好ましい。

[0061] (含フッ素エラストマー溶液の製造方法)

本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法は、含フッ素エラストマーと、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体とを含有する含フッ素エラストマー溶液の製造方法である。

[0062] そして、本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法は、含フッ素エラストマーと、溶媒と、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体とを、分散メディアを用いて分散処理することにより分散液を得る分散工程を含む。そして、得られた分散液は、含フッ素エラストマーが溶媒に溶解してなる含フッ素エラストマー溶解溶液中に単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体が分散した分散液であるとともに、当該分散液は、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の束である単層CNT束を含み、且つ、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) が20nm以上600nm以下である。ここで、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) は、好ましくは50nm以上であり、より好ましくは100nm以上であり、好ましくは500nm以下であり、より好ましくは400nm以下である。

[0063] なお、本発明の含フッ素エラストマー溶液の製造方法で用いる溶媒としては、含フッ素エラストマーを溶解可能な溶媒であれば特に限定されない。このような溶媒として、例えば、メチルエチルケトンやアセトンなどのケトン類、テトラヒドロフランなどのエーテル類等の極性溶媒等が挙げられる。

これらの溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0064] そして、含フッ素エラストマーを溶媒に溶解してなる含フッ素エラストマー溶解溶液中の含フッ素エラストマーの濃度は、特に限定されないが、単層CNT束を均一に分散させる観点からは、フッ素エラストマー溶解溶液中の含フッ素エラストマーの濃度は、50質量%以上であることが好ましく、6

0質量%以上であることがより好ましく、92質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましい。

[0065] ここで、上記分散工程では、分散剤を用いずに分散処理を行うことが好ましい。分散剤を用いないことにより、高温環境下での引張強度がより高いフッ素ゴム成形体を成形する際に好適に用い得る含フッ素エラストマー溶液を得ることができる。

[0066] また、分散メディアを用いた分散処理は、例えば、ビーズミルなどの既知の湿式メディア分散装置を用いることで好適に行うことができる。そして、分散メディアを構成する材質は、特に限定されず、例えば、ガラス、アルミナ、ジルコン（ジルコニア・シリカ系セラミックス）、ジルコニア、スチールなどが挙げられる。

[0067] そして、含フッ素エラストマー溶液をより効率的に製造する観点からは、上記分散工程は、含フッ素エラストマーを上記溶媒に溶解させて含フッ素エラストマー溶解溶液を得る第一のステップと、含フッ素エラストマー溶解溶液及び単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体に対して上記分散処理を行う第二のステップとを含むことが好ましい。

[0068] そして、第二のステップでは、第一のステップで得られた含フッ素エラストマー溶解溶液100質量部に対して、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体を0.1質量部以上用いることが好ましく、0.5質量部以上用いることがより好ましく、6質量部以下用いることが好ましく、4質量部以下用いることがより好ましい。単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の使用量を上記範囲内とすれば、分散工程において繊維状炭素ナノ構造体の束を良好に解繊して、所定の平均直径（ $D_B$ ）を有する単層CNT束を含む分散液を効率的に製造することができる。

[0069] そして、分散工程で得られた分散液は、そのまま本発明の含フッ素エラストマー溶液として使用してもよいし、任意に、例えば上述した添加剤を混合し、含フッ素エラストマー溶液として使用してもよい。

[0070] ここで、分散処理で用いる分散メディアは、下記（1）及び（2）の少な

くとも一方を満たすことが好ましく、下記（１）及び（２）の双方を満たすことがより好ましい。分散メディアが、下記（１）及び（２）の少なくとも一方を満たしていれば、含フッ素エラストマー溶液を更に効率的に製造することができる。

（１）分散メディアのビッカース硬度が６００以上１５００以下

（２）分散メディアの充填率が４０体積％以上７０体積％以下

[0071] 具体的には、分散処理で用いる分散メディアのビッカース硬度は、６００以上であることが好ましく、８００以上であることがより好ましく、１０００以上であることが更に好ましく、１５００以下であることが好ましく、１３００以下であることがより好ましい。また、上記分散メディアの充填率は、４０体積％以上であることが好ましく、５０体積％以上であることがより好ましく、７０体積％以下であることが好ましく、６０体積％以下であることがより好ましい。

[0072] 更に、分散メディアの平均直径は、０．１ｍｍ以上であることが好ましく、０．３ｍｍ以上であることがより好ましく、１ｍｍ以下であることが好ましく、０．８ｍｍ以下であることがより好ましい。分散メディアの平均直径が上記範囲内であれば、含フッ素エラストマー溶液をより一層効率良く製造することができる。

[0073] （含フッ素エラストマー組成物の製造方法）

そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物の製造方法は、含フッ素エラストマー溶液の製造方法により得られた含フッ素エラストマー溶液から溶媒を除去することで、含フッ素エラストマー組成物を得る方法である。本発明の含フッ素エラストマー組成物の製造方法によれば、高温環境下での引張強度が高く、且つ、伸びが高いフッ素ゴム成形体の製造に好適に用い得る含フッ素エラストマー組成物を効率的に製造することができる。

[0074] なお、本発明の含フッ素エラストマー組成物の製造方法において、含フッ素エラストマー溶液から溶媒を除去する方法は特に限定されず、例えば、乾燥法などを用いることができる。

[0075] そして、乾燥法としては、スプレードライ方式による乾燥、真空乾燥、減圧乾燥、不活性ガスの流通による乾燥などの既知の乾燥法を使用することができる。

[0076] ここで、溶媒を除去して得られる混合物は、そのまま本発明の含フッ素エラストマー組成物として使用してもよいし、任意に、例えば上述した添加剤を混合または混練し、含フッ素エラストマー組成物として使用してもよい。

[0077] (フッ素ゴム成形体)

そして、本発明のフッ素ゴム成形体は、本発明の含フッ素エラストマー組成物を、所望の形状に成形して得ることができる。具体的には、フッ素ゴム成形体は、例えば、本発明の含フッ素エラストマー組成物を金型に投入し、任意に架橋させて形成することができる。そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体は、含フッ素エラストマー組成物に含まれていた成分に由来する成分を、含フッ素エラストマー組成物と同様の比率で含有する。即ち、本発明のフッ素ゴム成形体は、例えば、含フッ素エラストマー組成物が架橋剤を含有していた場合には、架橋された含フッ素エラストマーと、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層CNT束を含む繊維状炭素ナノ構造体とを所定の比率で含有し、任意に添加剤を更に含有する。

[0078] なお、本発明のフッ素ゴム成形体の形状は、用途に応じた任意の形状とすることができ、フッ素ゴム成形体の形状は、例えば、環状、管状、中空円盤状、シート状、ベルト状などとすることができる。

[0079] そして、本発明のフッ素ゴム成形体が本発明の含フッ素エラストマー組成物を架橋してなる架橋物からなる場合、当該架橋物は以下の物性を有することが好ましい。

[0080] 即ち、架橋物は、温度200℃の環境下において、引張強度が6MPa以上であることが好ましく、8MPa以上であることがより好ましく、10MPaであることが更に好ましい。

[0081] また、架橋物は、温度200℃の環境下において、伸びが70%以上であ

ることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、90%以上であることが更に好ましい。

[0082] 更に、架橋物は、温度200℃の環境下において、抗張積が600以上であることが好ましく、700以上であることがより好ましく、800以上であることが更に好ましく、900以上であることが特に好ましい。抗張積が600以上であれば、架橋物の破壊エネルギーが十分に高くなるため、当該架橋物を各種用途に好適に用いることができる。

[0083] ここで、架橋物の「引張強度」及び「伸び」は、本明細書の実施例に記載の方法に従って測定することができる。また、架橋物の「抗張積」は、「引張強度」と「伸び」との積により求めることができる。

[0084] <用途>

本発明の含フッ素エラストマー組成物及びフッ素ゴム成形体は、種々の用途に利用できる。

[0085] <<含フッ素エラストマー組成物の用途>>

本発明の含フッ素エラストマー組成物は、例えば、従来公知の塗料に用いられる溶媒又は分散媒に任意の割合で溶解又は分散させて、ゴム塗料として用いることができる。

[0086] また、本発明の含フッ素エラストマー組成物は、例えば、電線などの任意の被塗布物に塗布することで、被覆材として用いることができる。

[0087] そして、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体は、例えば、自動車部品、空調機器、制御機器、給水・給湯機器、高温蒸気装置、半導体装置、食品加工処理装置、液体貯蔵装置及び圧力スイッチ装置、並びに、石油掘削分野及び医療分野などの分野で使用される、高温環境下において高い引張強度及び高い伸びが要求される各種部品として好適に用いることができる。

[0088] 具体的には、本発明の含フッ素エラストマー組成物を用いて形成したフッ素ゴム成形体は、ホース、シール材、ベルト、防振ゴム、ダイヤフラム、中空ゴム成形体などとして用いることができる。

- [0089] ここで、上記ホースとしては、特に限定されず、例えば、燃料ホース、ターボエアーホース、オイルホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、ウォーターホース、バキュームブレーキホース、コントロールホース、エアコンホース、ブレーキホース、パワーステアリングホース、エアーホース、マリンホース、ライザー、フローラインなどの各種ホースが挙げられる。
- [0090] また、上記シール材としては、特に限定されず、例えば、オーリング、パッキン、オイルシール、シャフトシール、ベアリングシール、メカニカルシール、ウェルヘッドシール、電気・電子機器用シール、空気圧機器用シールなどの各種シールが挙げられる。
- [0091] また、上記ベルトとしては、特に限定されず、例えば、動力伝達ベルト、搬送ベルトなどの各種ベルトが挙げられる。
- [0092] また、上記防振ゴムとしては、特に限定されず、例えば、自動車用防振ゴムなどの各種防振ゴムが挙げられる。
- [0093] また、上記ダイヤフラムとしては、特に限定されず、例えば、燃料系、排気系、ブレーキ系、駆動系、点火系などの自動車エンジン用ダイヤフラム；ポンプ用ダイヤフラム；バルブ用ダイヤフラム；フィルタープレス用ダイヤフラム；ブロワー用ダイヤフラム；などの各種ダイヤフラムが挙げられる。
- [0094] また、上記中空ゴム成形体としては、特に限定されず、例えば、タイヤ製造用ブラダー、タイヤ加硫用ブラダーなどの各種ブラダー；フレキシブルジョイント、エキスパンションジョイントなどの各種ジョイント；ジョイントブーツ、ラックアンドピニオンステアリングブーツ、ピンブーツ、ピストンブーツなどの各種ブーツ；プライマーバルブなどの各種バルブ；等が挙げられる。

## 実施例

- [0095] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実施例及び比較例において、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ )、単層CNT

を含む繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ )、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) の、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) に対する比 ( $D_B/A_v$ )、分散メディアのビッカース硬度、充填率及び平均直径、並びに、架橋物の引張強度、伸び及び抗張積は、それぞれ以下の方法を使用して測定または評価した。

[0096] <単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) >

作製したシート状の架橋物を  $-100^{\circ}\text{C}$  に冷却したクライオマイクロトーム (Leica社製、製品名「Leica EM FC7」) を用い、ダイヤモンドナイフにより断面出しをした。電界放出形走査電子顕微鏡 (日立ハイテク社製、製品名「S4700」) を用い、加速電圧  $5\text{ kV}$ 、倍率 2 万倍の条件で得られた断面の二次電子像を観察した。得られた二次電子像から画像解析ソフト (オリンパス社製、製品名「AnalySIS」) を用い、無作為に 100 本の単層CNT束の直径を測定し、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) を求めた。

[0097] <単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) >

透過型電子顕微鏡を用いて無作為に選択したSGCNT (単層CNTを含む繊維状炭素  $n$  構造体) 100 本の直径 (外径) を測定し、SGCNTの平均直径 ( $A_v$ ) を求めた。

[0098] <単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) の、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) に対する比 ( $D_B/A_v$ ) >

単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) 及び繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) を用いて、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) の、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) に対する比 ( $D_B/A_v$ ) を求めた。

[0099] <分散メディアのビッカース硬度>

粒径を揃えた分散メディアを熱硬化性樹脂に埋め込み、分散メディアの断面が見えるまで樹脂を研磨した。分散メディア 5 個を任意に選び、各分散メディアの断面の任意の 1 か所をビッカース硬さ計で測定し、平均値を求めることによって、ビーズミルで使用した分散メディアのビッカース硬度を測定

した。

[0100] <分散メディアの充填率>

分散メディアの充填量を分散メディアの比重で割り、分散メディアの体積を計算した。次いで、分散メディアの体積をビーズミルのベッセル容量で割り百分率で表し、ビーズミルで使用した分散メディアの充填率とした。

[0101] <分散メディアの平均直径>

試料台に極微量の分散メディアを散布した後、デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、製品名「VHX-900」）を用いて倍率100倍で観察し、分散メディア5個を任意に選んだ。各分散メディアの直径を計測し、その平均値を、ビーズミルで使用した分散メディアの平均直径とした。

[0102] <引張強度>

作製したシート状の架橋物をダンベル状3号形で打ち抜き、試験片を得た。そして、得られた試験片について、JIS K6251に準拠し、200℃における引張強度を測定した。

[0103] <伸び>

作製したシート状の架橋物をダンベル状3号形で打ち抜き、試験片を得た。そして、得られた試験片について、JIS K6251に準拠し、23℃及び200℃における切断時伸びを測定し、架橋物の伸びとした。なお、切断時伸びは、初期（即ち、シート状の架橋物を引っ張る前）を100%とした値である。

[0104] <抗張積>

上記のようにして得られた引張強度と伸びとの積から、作製したシート状の架橋物の抗張積を求めた。なお、抗張積は、小数点以下を四捨五入した値として示す。

[0105] （実施例1）

溶媒としてのメチルエチルケトン900gに、含フッ素エラストマーとしてのFKM（ケマーズ株式会社製、商品名「バイトンGBL-600S」）100部（100g）を加え、温度20℃で12時間攪拌して含フッ素エラ

ストマーを溶解させて、含フッ素エラストマー溶解溶液を得た。

次に、含フッ素エラストマー溶解溶液に対し、単層CNTを含む繊維状炭素ナノ構造体としてのSGCNT（ゼオンナノテクノロジー社製、製品名「ZEONANO SG101」、平均直径（ $D_s$ ）：4 nm、BET比表面積：1291 m<sup>2</sup>/g、t-プロットは上に凸）4部（4 g）を加え、攪拌機（PRIMIX製、ラボ・リユーション（登録商標）、攪拌部：ホモディスペー）を用いて温度20℃で30分間攪拌した。更に、ビーズミル（浅田鉄工社製、商品名「ナノミル NM-G1.4L」、分散メディアとしてジルコニアビーズ（分散メディアのビッカース硬度：1250、分散メディアの充填率：48%、分散メディアの平均直径：0.5 mm）を用いて、SGCNTを加えた含フッ素エラストマー溶解溶液を、温度44℃で3パス分散処理した（分散処理の条件：周速12.5 m/s、吐出量72 g/分）。

その後、得られた分散液を4000 gのメタノールへ滴下し、凝固させて黒色固体を得た。そして、得られた黒色固体を60℃で12時間減圧乾燥し、含フッ素エラストマーとSGCNTとの混合物を得た。

#### [0106] [混練]

その後、20℃のオープンロールを用いて、含フッ素エラストマーとSGCNTとの混合物104部と、架橋助剤としての酸化亜鉛（亜鉛華二種）3部と、架橋剤としてのトリアリルイソシアヌレート（日本化成社製、製品名「TAIC（登録商標）」3部及び2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン（日本油脂製、商品名「パーヘキサ（登録商標）25B-40」）2部とを混練し、含フッ素エラストマー組成物を得た。

#### [0107] <シート状架橋物の作製>

得られた含フッ素エラストマー組成物を金型に投入し、温度160℃、圧力10 MPaで20分間架橋させてシート状の架橋物（長さ：150 mm、幅：150 mm、厚さ：2 mm）を得た。

そして、得られたシート状の架橋物を用いて架橋物の引張強度及び伸びを測定し、抗張積を求めた。結果を表1に示す。

また、得られたシート状の架橋物中に含まれている単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) を求めた。更に、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ ) と、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) とを用いて、単層CNT束の平均直径 ( $D_B$ )、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) に対する比 ( $D_B/A_v$ ) を求めた。これらの結果を表1に示す。

[0108] (実施例2)

ビーズミルに替えてジェットミル (吉田機械興業社製、商品名「L-E S 007」) を用いて分散処理 (分散処理条件: 圧力100MPa、パス回数5回) を行った以外は実施例1と同様にして、シート状架橋物を作製した。そして、実施例1と同様にして各種測定を行った。結果を表1に示す。

[0109] (実施例3)

混合物を調製する際に、含フッ素エラストマー溶解溶液に対して添加するSGCNTの量を2部 (2g) に変更した以外は実施例1と同様にして、シート状架橋物を作製した。そして、実施例1と同様にして各種測定を行った。結果を表1に示す。

[0110] (実施例4)

分散処理の条件を周速10m/sに変更した以外は実施例1と同様にして、シート状架橋物を作製した。そして、実施例1と同様にして各種測定を行った。結果を表1に示す。

[0111] (比較例1)

ビーズミルに替えてホモジナイザー (PRIMIX社製、商品名「ラボ・リ्यूション (登録商標)」) を用いて分散処理 (分散条件は、攪拌部: ネオミクサー、回転数: 5000rpm、処理時間: 30分) を行った以外は実施例1と同様にして、シート状架橋物を作製した。そして、実施例1と同様にして各種測定を行った。結果を表1に示す。

[0112] (比較例2)

混合物を調製する際に、含フッ素エラストマー溶液に対して添加するSGCNTの量を0.05部 (0.05g) に変更した以外は実施例2と同様に

して、シート状架橋物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0113] (比較例 3)

混合物を調製する際に、含フッ素エラストマー溶液に対して添加する S G C N T の量を 6 部 (6 g) に変更した以外は実施例 2 と同様にして、シート状架橋物を作製した。そして、実施例 1 と同様にして各種測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0114]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
含フッ素エラストマー	FKM [質量部]	100	100	100	100	100	100	100	
	SGCNT [質量部]	4	4	2	4	4	0.05	6	
	繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 (A <sub>v</sub> ) [nm]	4	4	4	4	4	4	4	
エラストマー組成物	単層CNT束の平均直径 (D <sub>B</sub> ) [nm]	200	60	200	550	2000	54	90	
繊維状炭素ナノ構造体	単層CNT束の平均直径 (D <sub>B</sub> ) の、繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 (A <sub>v</sub> ) に対する比 [D <sub>B</sub> /A <sub>v</sub> ]	50	15	50	137.5	500	13.5	22.5	
		分散処理方法							
測定結果	23℃	ビーズミル 229	ジェットミル 125	ビーズミル 317	ビーズミル 230	ホモジナイザー 120	ジェットミル 356	ジェットミル 42	
	200℃	引張強度 [MPa] 伸び [%] 抗張積	10.5 92 966	12.6 70 882	6.9 91 628	9.6 70 672	9.3 53 493	3.2 98 314	15.9 35 557

[0115] 表1より、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層CNT束を所定の割合で配合した実施例1～4では、所定の平均直径 ( $D_B$ ) を有する単層CNT束を所定の割合で配合しなかった比較例1～3と比較し、温度200℃の高温環境下において引張強度及び伸びが高く、抗張積が大きいシート状架橋物が得られることが分かる。

特に、表1の実施例1～2より、ビーズミルを用いて分散処理を行うことにより、抗張積が大きいシート状架橋物が得られることが分かる。

### 産業上の利用可能性

[0116] 本発明によれば、高温環境下での高い引張強度及び高い伸びを有するフッ素ゴム成形体を形成可能な含フッ素エラストマー組成物、及び当該含フッ素エラストマー組成物を用いたフッ素ゴム成形体、並びに当該含フッ素エラストマー組成物の製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、本発明の含フッ素エラストマー組成物の製造方法に用いることが可能な含フッ素エラストマー溶液の製造方法を提供することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 含フッ素エラストマーと、単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体と、を含有する含フッ素エラストマー組成物であって、
- 前記含フッ素エラストマー100質量部当たり、前記繊維状炭素ナノ構造体を0.1質量部以上6質量部未満の割合で含有し、
- 前記繊維状炭素ナノ構造体は、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体の束である単層カーボンナノチューブ束を含み、
- 前記単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) は、20nm以上600nm以下である、含フッ素エラストマー組成物。
- [請求項2] 前記単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) の、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体の平均直径 ( $A_v$ ) に対する比 ( $D_B/A_v$ ) が、5以上200以下である、請求項1に記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [請求項3] 前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体は、吸着等温線から得られるt-プロットが上に凸な形状を示す、請求項1または2に記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [請求項4] 前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体は、BET比表面積が600m<sup>2</sup>/g以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [請求項5] 架橋剤を更に含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [請求項6] カーボンブラックを更に含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の含フッ素エラストマー組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の含フッ素エラストマー組成物を成形してなる、フッ素ゴム成形体。
- [請求項8] 含フッ素エラストマーと、単層カーボンナノチューブを含む繊維状

炭素ナノ構造体と、を含有する含フッ素エラストマー溶液の製造方法であって、

前記含フッ素エラストマーと、溶媒と、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体とを、分散メディアを用いて分散処理することにより分散液を得る分散工程を含み、

前記分散液は、前記含フッ素エラストマーが前記溶媒に溶解してなる含フッ素エラストマー溶解溶液中に前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体が分散した分散液であるとともに、

前記分散液は、前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状炭素ナノ構造体の束である単層カーボンナノチューブ束を含み、且つ、前記単層カーボンナノチューブ束の平均直径 ( $D_B$ ) が 20 nm 以上 600 nm 以下である、含フッ素エラストマー溶液の製造方法。

[請求項9] 前記分散工程は、前記含フッ素エラストマーを前記溶媒に溶解させて前記含フッ素エラストマー溶解溶液を得る第一のステップと、

前記含フッ素エラストマー溶解溶液及び前記単層カーボンナノチューブを含む繊維状単層ナノ構造体に対して前記分散処理を行う第二のステップとを含む、請求項8に記載の含フッ素エラストマー溶液の製造方法。

[請求項10] 前記分散メディアは、下記(1)及び(2)の少なくとも一方を満たす、請求項8または9に記載の含フッ素エラストマー溶液の製造方法。

(1) 前記分散メディアのビッカース硬度が600以上1500以下

(2) 前記分散メディアの充填率が40体積%以上70体積%以下

[請求項11] 前記分散メディアの平均直径が0.1 mm 以上 1 mm 以下である、請求項8～10のいずれか1項に記載の含フッ素エラストマー溶液の製造方法。

[請求項12] 含フッ素エラストマー組成物の製造方法であって、請求項8～11のいずれか1項に記載の含フッ素エラストマー溶液

の製造方法により得られた含フッ素エラストマー溶液から前記溶媒を除去する除去工程を含む、含フッ素エラストマー組成物の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/006896

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08J 3/20(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i  
 FI: C08L27/12; C08K3/04; C08K7/06; C08J3/20 B CEW; C08J5/04

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)  
 C08J3/20; C08K7/06; C08L27/12; C08J5/04; C08K3/04

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

**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 2011-197596 A (TOKAI RUBBER INDUSTRIES, LTD.) 06.10.2011 (2011-10-06) claims, paragraphs [0017], [0018], [0020], [0025], examples	1-12 8-12
X Y	WO 2018/225789 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 13.12.2018 (2018-12-13) claims, paragraphs [0026], [0027], [0032], [0039], [0041], [0053], examples	1-12 8-12
Y A	JP 2013-227694 A (MITSU-UMA CO., LTD.) 07.11.2013 (2013-11-07) claims, paragraphs [0034], [0036], examples	8-12 1-7
A	WO 2017/175807 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 12.10.2017 (2017-10-12)	1-12

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 April 2020 (23.04.2020)

Date of mailing of the international search report  
 19 May 2020 (19.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japan Patent Office  
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
 Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/006896

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 2016-108476 A (NISSIN KOGYO CO., LTD.) 20.06.2016 (2016-06-20)	1-12
A	JP 2008-24800 A (NISSIN KOGYO CO., LTD.) 07.02.2008 (2008-02-07)	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/006896

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-197596 A	06 Oct. 2011	(Family: none)	
WO 2018/225789 A1	13 Dec. 2018	(Family: none)	
JP 2013-227694 A	07 Nov. 2013	(Family: none)	
WO 2017/175807 A1	12 Oct. 2017	US 2019/0112465 A1 EP 3441426 A1 CN 108884288 A KR 10-2018-0133246 A	
JP 2016-108476 A	20 Jun. 2016	(Family: none)	
JP 2008-24800 A	07 Feb. 2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/20(2006.01)i; C08K 7/06(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08K 3/04(2006.01)i FI: C08L27/12; C08K3/04; C08K7/06; C08J3/20 B CEW; C08J5/04		
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）） C08J3/20; C08K7/06; C08L27/12; C08J5/04; C08K3/04 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 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-197596 A（東海ゴム工業株式会社）06.10.2011（2011 - 10 - 06） 特許請求の範囲, [0017], [0018], [0020], [0025], 実施例	1 - 1 2
Y		8 - 1 2
X	WO 2018/225789 A1（日本ゼオン株式会社）13.12.2018（2018 - 12 - 13） 特許請求の範囲, [0026], [0027], [0032], [0039], [0041], [0053], 実施例	1 - 1 2
Y		8 - 1 2
Y	JP 2013-227694 A（株式会社ミツウマ）07.11.2013（2013 - 11 - 07） 特許請求の範囲, [0034], [0036], 実施例	8 - 1 2
A		1 - 7
A	WO 2017/175807 A1（日本ゼオン株式会社）12.10.2017（2017 - 10 - 12）	1 - 1 2
A	JP 2016-108476 A（日信工業株式会社）20.06.2016（2016 - 06 - 20）	1 - 1 2
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
23.04.2020	19.05.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  三宅 澄也 4J 1201  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	



国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2020/006896

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-197596 A	06.10.2011	(ファミリーなし)	
WO 2018/225789 A1	13.12.2018	(ファミリーなし)	
JP 2013-227694 A	07.11.2013	(ファミリーなし)	
WO 2017/175807 A1	12.10.2017	US 2019/0112465 A1	
		EP 3441426 A1	
		CN 108884288 A	
		KR 10-2018-0133246 A	
JP 2016-108476 A	20.06.2016	(ファミリーなし)	
JP 2008-24800 A	07.02.2008	(ファミリーなし)	