世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7
B32B 27/30, B05D 7/24, G03G 15/20, F16G 1/21

A1

(11) 国際公開番号 WO00/56546

(43) 国際公開日 2000年9月28日(28.09.00)

(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01527

(22) 国際出願日 2000年3月14日(14.03.00)

(30) 優先権データ
特願平11/75918 1999年3月19日(19.03.99) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP]
〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
富橋信行(TOMIHASHI, Nobuyuki)[JP/JP]
荻田耕一郎(OGITA, Koichiro)[JP/JP]
寺坂清太郎(TERASAKA, Kiyotaro)[JP/JP]
木下聡之(KINOSHITA, Toshiyuki)[JP/JP]
〒566-8585 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)
(74) 代理人
青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.)
〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号
IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: ARTICLE COATED WITH FLUORORESIN AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 フッ素樹脂被覆物品およびその製造方法

(57) Abstract

An article coated with a fluororesin having a base material of the aticle, an elastomer layer formed thereon, and a thermally melting fluororesin layer as an outermost layer, characterized in that it is prepared by a method in which the elastomer layer is first cured at a temperature of the melting temperature of the fluororesin layer or lower until a degree of curing reaches 70 to 99.9 %, and then the thermally melting fluororesin layer is formed through the melting of the fluororesin. The article is free from defects of a coating which conventionally occur during forming a thermally melting fluororesin coating, has a smooth thermally melting fluororesin surface layer and is excellent in working durability of a 2-layer coating.

(57)要約

物品基材、その表面に形成された弾性層、および最外層としての溶融フッ素樹脂層を有してなるフッ素樹脂被覆物品であって、溶融フッ素樹脂層は、溶融フッ素樹脂の融点以下の温度で弾性層の加硫を加硫到達度が７０～９９．９％に達するまで行い、その後該フッ素樹脂を溶融させて形成する。これにより、溶融フッ素樹脂被膜を形成する際に発生する塗膜欠陥が解消され、溶融フッ素樹脂表層が平滑で、２層被膜の駆動耐久性にすぐれた溶融フッ素樹脂被覆物品が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AG アンティグア・バーブーダ
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
DM ドミニカ
DZ アルジェリア
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GR ギリシャ
GW ギニア・ビサオ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
MZ モザンビーク
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
TZ タンザニア
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ユーゴースラヴィア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明　細　書

フッ素樹脂被覆物品およびその製造方法

発明の分野

本発明は、フッ素樹脂被覆物品に関し、さらに詳しくは、物品基材とフッ素樹脂被覆層との間に、少なくともフッ素ゴム含有層を含む弾性層を有するフッ素樹脂被覆物品に関する。

背景技術

フッ素樹脂は、その優れた耐熱性、耐候性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性および非粘着性を利用し、成形またはコーティングされ、例えば織物、繊維、金属、プラスチック、ゴム、その他種々の基材に塗布または含浸されて、工業用材料として広く用いられている。

一方、フッ素ゴムにフッ素樹脂を配合することにより、得られる成型体に弾性を付与することができ、またゴムなどの柔軟性を有する基材に被覆すると、被覆層は基材の柔軟性に追従し、かつ表面に非粘着性を付与することができる。

しかし、オフィスオートメーション（ＯＡ）機器（例えば、複写機、プリンターなど）に使用される耐熱ロールまたはベルト表面に、フッ素樹脂を配合したフッ素ゴムを被覆した場合、表面のフッ素樹脂リッチ層は摩耗し、非粘着性の耐久性が不十分であるという欠点を有していた。

そこで、非粘着性の耐久性を向上させるため、フッ素ゴム／フッ素樹脂混合被膜上に、さらにフッ素樹脂を被覆することが試みられているが、フッ素樹脂表層被膜に発泡などによる被膜欠陥および層間剥離が発生し、表面平滑で、駆動耐久性のある被膜は未だ得られていない。

発明の開示

本発明の目的は、フッ素ゴム、特にフッ素樹脂を添加したフッ素ゴムから物品基材上に形成された被膜上に、さらに溶融フッ素樹脂被膜を形成する際に発生する塗膜欠陥を解消し、溶融フッ素樹脂表層が平滑で、２層被膜の駆動耐久性にすぐれた溶融フッ素樹脂被覆物品およびその製造方法を提供することである。

本発明によれば、上記目的は、物品基材、その表面に形成された弾性層、および最外層としての溶融フッ素樹脂層を有してなるフッ素樹脂被覆物品であって、

溶融フッ素樹脂層は、溶融フッ素樹脂の融点以下の温度で弾性層の加硫を、以下の式（１）で定義される加硫到達度が７０～９９．９％になるまで行い、その後該フッ素樹脂を溶融させて形成したものであることを特徴とするフッ素樹脂被覆物品：

加硫到達度＝

$[(W_0-W_A)-(W_1-W_A)]\times 100/[(W_0-W_A)-(W_2-W_A)]$ （１）

（式中、W_Aは基材重量、W_0は基材および乾燥塗膜の合計重量、W_1は基材および第１段焼成後の塗膜の合計重量、W_2は基材および第２段焼成後の塗膜の合計重量である。）

により達成される。

発明の詳細な説明

以下、本発明で使用する各成分を具体的に説明する。

（Ａ）フッ素ゴムおよびその組成物

フッ素ゴムは、主鎖に$-CH_2-$で示される繰り返し単位を含む含フッ素共重合体であることが望ましい。

その代表例は、ビニリデンフルオライドを含む弾性状含フッ素共重合体であり、具体的には、主鎖が以下の構造の繰り返し単位を含む共重合体である：

$-CF_2-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-$、および$-CH_2-CH(CH_3)-$から選択される少なくとも１種の繰り返し単位、並びに、

$-CF_2-CF(CF_3)-$、$-CF_2-CF_2-$、$-CF_2-CFCl-$、$-CF_2-CF(CF_2H)-$および$-CF_2-CF(ORf)-$

（式中、Ｒｆは炭素数１～９のフルオロアルキル基である。）から選択される少なくとも１種の繰り返し単位。

より具体的には、ビニリデンジフルオライドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、ビニリデンジフルオライドとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、エチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレンとプロピレンの共重合体などである。とりわけ、架橋性の点でビニリデンフルオライド系共重合体が好ましい。

フッ素ゴムの分子量は、好ましくは５０００～２０００００である。

このような弾性状含フッ素共重合体は、「ダイエル」（商標）（ダイキン工業株式会社）、「バイトン・フローム」（商標）（E．I．デュポン社）、「アフラス」（商標）（旭硝子株式会社）などの商品名で市販されている。

フッ素ゴムの加硫に用いる加硫剤としては、通常使用されるフッ素ゴムの加硫剤を用いることができる。好ましい加硫剤の例を以下に示す。

（1）ポリアミン系加硫剤

トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、エタノールアミン、3，9－ビス（3－アミノプロピル）－2，4，8，10－テトラオキサー2－スピロ[5．5]－ウンデカン等の脂肪族ポリアミンおよびその塩；ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族アミンおよびその塩；変性ポリアミン；ポリアミドアミン；さらに一般式：

$$H_2N-X-C_3H_6-Si-(OR')_y$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad (CH_3)_{3-y}$$

[式中、R'はメチル基またはエチル基、Xは単結合、$-C_2H_4NH-$、$-CONH-$または$-C_2H_4NH-C_2H_4NH-NH-$、yは2または3である。]

で表されるアミノシラン化合物、またはその部分もしくは完全加水分解物などが挙げられる。

（2）ポリオール系加硫剤

水酸基、特にフェノール性水酸基を分子内に少なくとも2個有する化合物および高分子化合物であって、加硫性能を有するものが挙げられる。例えば、

ビスフェノールA、ビスフェノールAF、ヒドロキノン等のフェノール誘導体およびその塩、

フェノール樹脂等エノール型水酸基を分子内に2個以上有するポリヒドロキシ化合物およびその塩、

$Rf(CH_2OH)_2$

（ただし、Rfは、パーフルオロアルキルポリエーテル基である。）

などである。

（３）ポリチオール系加硫剤

トリアジンチオール、１，６－ヘキサンジチオール、４，４’－ジメチルメルカプトジフェニル、１，５－ナフタレンジチオール等。

これ以外にも、フッ素ゴム用加硫剤として市販されている加硫剤はいずれも使用できる。

媒体が、有機溶剤の場合にはその有機溶剤に、水の場合には水に可溶なものを用いるのが好ましい。

加硫剤は、フッ素ゴム１００重量部に対して、０．１～２０重量部、好ましくは０．５～５重量部用いる。

加硫を促進させるために、加硫助剤を用いることもできる。加硫助剤としては以下のような化合物が好ましい。

トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、ジメチルデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、ミリスチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルテトラデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ココナットトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、1,4-フェニレンジメチレンビストリメチルアンモニウムジクロライド、1,4-フェニレンジメチレンビストリエチルアンモニウムジクロライド、エチレンビストリエチルアンモニウムジブロマイドなどのアルキルおよびアラルキル第4級アンモニウム塩、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム-メチルサルフェート、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド、8-プロピル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド、8-ドデシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ドデシル-1,8-ジアザ-ビシクロ

[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-エイコシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-テトラコシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-フェネチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-(3-フェニルプロピル)-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド等の第４級1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム塩などの第４級アンモニウム塩；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリn-プロピルアミン、トリn-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルn-プロピルアミン、ジメチルn-ブチルアミン、ジメチルイソブチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチル-sec-ブチルアミン、ジメチル-tert-ブチルアミン、トリアリルアミン、ジアリルメチルアミン、アリルジメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、N-アリルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-ブチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-シクロヘキシルピロリジン、N-n-ブチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-ベンジルピロリジン、2,4,6-トリメチルピリジンなどの３級アミン、およびトリフェニルホスフィンベンジルクロライド塩等の４級ホスフォニウム塩等である。

加硫助剤は、フッ素ゴム１００重量部に対して０～１０重量部、好ましくは０.１～５重量部用いる。媒体が、有機溶剤の場合にはその有機溶剤に、水の場合には水に可溶なものを用いるのが好ましい。

本発明で用いるフッ素ゴム組成物には上記のものに加え、フッ素ゴム組成物に通常添加される各種添加剤、例えば充填材、着色剤、受酸剤などを配合することができる。

充填材としてはカーボンブラック、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、珪酸カルシウムなどが例示でき、着色剤としては、無機顔料、複合酸化物顔料などが例示できる。

受酸剤としては酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛、炭酸鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイトなどの複塩が例示できる。通常、受酸剤はその活性度に応じて

含フッ素共重合体１００重量部に対し、１～４０重量部配合できる。

ここで、媒体とは本発明で用いるフッ素ゴム組成物の成分を溶解または分散させる物質をいう。

有機溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソペンチルなどのエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キシレン等の炭化水素類、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のアミド類を例示できる。有機溶媒は、組成物全体の重量を基準にして４０～９０重量%用いる。

媒体として水を用いる場合には、フッ素ゴムや溶融フッ素樹脂を水中に分散させるため、分散剤を用いる。

分散剤としては、ラウリル硫酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、ω－ハイドロパーフルオロアルキルカルボン酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール誘導体、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール誘導体などの非イオン性界面活性剤、アルキルポリエチレングリコールエーテル、アルキルフェニルポリエチレングリコールエーテル、アルキルポリエチレングリコールエステル、エチレングリコール／プロピレングリコール共重合体、ポリエチレングリコールアルキルエステル、ポリカルボン酸塩等の樹脂系分散剤を挙げることができる。

水は、塗料組成物の場合、組成物全体の重量を基準にして３０～９０重量%用いる。分散剤は組成物全体の重量を基準にして０．１～１０重量%用いる。

環境問題などから、水性塗料組成物が好ましい。

保存安定性の向上を目的として、塗料組成物に安定剤を添加することができる。安定剤としては、炭素数１～１２の有機酸、好ましくは炭素数１～４の有機酸が用いられる。炭素数が９を越える有機酸は塗膜中に残存するので好ましくない。より好ましい有機酸は蟻酸、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸である。

さらに、本発明で用いるフッ素ゴム組成物を基材と接着させるため、もしくは基材との親和性を高める必要のある場合や、基材上に塗布する下塗り塗料との親和性を付与する必要がある場合、接着性付与剤を添加しても良い。例えば、基材

が金属またはガラスである場合は、接着性付与剤として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等のカップリング剤を挙げることができる。また、加硫剤の中で接着性を有する物、例えば、アミノシラン化合物、ポリアミドアミン、フェノール樹脂なども添加量に応じて接着性付与剤として機能し得る。

フッ素ゴム組成物は、フッ素ゴム、所望により配合する溶融フッ素樹脂、加硫剤および他の成分を、オープンロールまたはニーダーなどにより混練して容易に調製することができる。

フッ素ゴム組成物は、塗料化し、物品にコーティングする。

フッ素ゴム組成物の塗料化は、次のいずれかの方法で行うことができる。

（１）媒体が有機溶剤の場合

乳化重合で得られたフッ素ゴムベースポリマーを凝析・乾燥させることによりフッ素生ゴムが得られる。これに、任意成分である充填材、受酸剤、着色剤をオープンロールまたはニーダーで混練し、コンパウンドとする。このコンパウンドを有機溶剤に溶解または分散し、必要に応じて安定剤を加えてＡ液とする。一方、加硫剤、任意の加硫助剤および接着性付与剤を有機溶剤に溶解してＢ液とする。１液型の場合には、はじめからＡ液とＢ液を混合して、調製する。

（２）媒体が水の場合

フッ素ゴムを前記分散剤の存在下で水に分散させたフッ素ゴムの濃縮液を調製する。フッ素ゴムラテックスをそのまま使用しても良い。任意成分である充填材、受酸剤、着色剤も分散剤を用いて予めミル分散させる。これらの液を混合し、必要ならば安定剤を加え、更に水で適当な濃度および粘度に調整してＡ液とする。一方、別途加硫剤および加硫助剤の水溶液（加硫剤および加硫助剤が水溶性の場合）、または分散剤を用いた水系分散液（加硫剤および加硫助剤が非水溶性の場合）を調整し、必要ならば接着性付与剤を加えてＢ液とする。１液型の場合には、はじめからＡ液とＢ液を混合して、調製する。

（Ｂ）溶融フッ素樹脂

本発明において、フッ素ゴム組成物に配合される溶融フッ素樹脂、および最外層に用いられる溶融フッ素樹脂は、融点が３２０℃以下の熱溶融フッ素樹脂であ

る。溶融フッ素樹脂の例としては、以下のフッ素樹脂が挙げられる。

テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）／ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル（ＰＦＶＥ）共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＥＰＡ）、テトラフルオロエチレン／クロロトリフルオロエチレン（ＣＴＦＥ）共重合体（ＰＣＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、分子量３０万以下のポリテトラフルオロエチレン（ＬＭＷ－ＰＴＦＥ）など。

ここで、ＰＦＶＥには、下式（１）～（５）で示す化合物が包含される。

式（１）：　$CF_2=CFO(CF_2)_nCF_2$　（ｎ＝１～９）

式（２）：　$CF_2=CFO(CF_2CF_2CF_2O)_m-CF_2CF_2CF_3$　（$1 \leqq m \leqq 5$）

式（３）：　$CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)]_m-CF_2CF_2CF_3$　（$1 \leqq m \leqq 5$）

式（４）：　$CF_2=CFO[CF_2CF(CF_3)]_m-CF_2CF_2CH_2I$　（$1 \leqq m \leqq 5$）

式（５）：　$CF_2=CFOCFOCH_2(CF_2)_kX$　（k＝１～１２、Ｘ＝Ｈ、ＦまたはＣｌ）

これら溶融フッ素樹脂のなかでは、ＦＥＰ、ＰＦＡまたはＥＰＡが、非粘着性、表面平滑性の点で好ましい。

溶融フッ素樹脂を最外層に用いる場合は、樹脂ペレットを熱溶融させ、射出成形または押出成形することにより、フィルム状またはチューブ状に成形し、下地層であるフッ素ゴム含有層と密着させることができるが、薄肉に被覆したい場合は、粉砕し粉体塗料として、または乳化重合により得られたディスパージョンを水などの媒体および分散剤を使って水性塗料として、もしくは有機溶剤に転相してオルガノゾルとしてコーティングするのが適している。

上記フッ素ゴム組成物に配合する場合、フッ素ゴムと溶融フッ素樹脂の重量比（ゴム対樹脂）は、通常９５：５～２０：８０、好ましくは９０：１０～３０：７０である。

フッ素ゴムの割合が９５重量％を越えると、上層の溶融フッ素樹脂との融着が悪くなり、層間剥離を起こすことがある。一方、２０重量％より少ないと、フッ素ゴムの弾性が失われるばかりでなく、被膜にひび割れなどの欠陥が生じること

がある。

溶融フッ素樹脂のフッ素ゴム組成物への配合は、以下の方法により行うことができる。

（1）媒体が無い場合

溶融フッ素樹脂を微粉末に粉砕し、フッ素ゴムコンパウンドに混練する。

（2）媒体が有機溶剤の場合

溶融フッ素樹脂微粉末を有機溶剤に分散させる。もしくはディスパージョンを有機溶剤に転相してオルガノゾルを作成し、これを有機溶剤媒体のフッ素ゴム組成物と混合する。

（3）媒体が水の場合

溶融フッ素樹脂微粉末を分散剤を用いて分散させる。もしくはディスパージョンをそのままたは分散剤を用いて分散させる。これを水媒体のフッ素ゴム組成物に混合する。

このようにして得られた組成物は、前記フッ素ゴム組成物と同様に成形・加工できる。すなわち組成物の形態および性状に応じて、射出成形または押出成形して被膜を作成する。あるいは、塗料の場合、ハケ塗り、スプレーコーティング、浸漬塗布、フローコーティング、ディスペンサーコーティング、スクリーンコーティング等により物品基材に塗布し、十分に乾燥させた後に加熱焼成させて被膜を作成する。

本発明の物品は、物品基材の上にフッ素ゴム含有層を形成し、さらに溶融フッ素樹脂表面層（最外層）を形成してなる物品である。

基材と溶融フッ素樹脂含有フッ素ゴム組成物との密着性を向上させるために、下塗り塗料を基材上に塗ることが好ましい。更に、下塗り塗料組成物と溶融フッ素樹脂含有フッ素ゴム組成物との親和性を高めるため、フッ素ゴム組成物層を設けることもできる。

下塗り塗料組成物としては、基材の種類に応じて、市販のフッ素ゴム下塗り塗料を使用することができる。例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、エポキシ／フェノール樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂等を挙げることができる。

本発明で用いる物品基材としては、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、真鍮などの金属類；ガラス板、ガラス繊維の織布及び不織布などのガラス製品；ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどの汎用および耐熱性樹脂の成形品および被覆物；ＳＢＲ、ブチルゴム、ＮＢＲ、ＥＰＤＭなどの汎用ゴム、およびシリコーンゴム、フッ素ゴムなどの耐熱性ゴムの成形品および被覆物；天然繊維および合成繊維の織布および不織布などを使用することができる。

本発明の溶融フッ素樹脂被覆物品の製造方法を、塗料組成物をコーティングする方法を例にして説明する。

まず、物品基材の表面は、フッ素ゴム組成物を塗布する前に、十分脱脂、洗浄しておくのが好ましい。

物品基材とフッ素樹脂組成物との接着性を向上させるため、シラン系プライマー、シリコーン系プライマー等によりプライマー層を物品基材表面に形成するのが望ましい。

フッ素ゴム組成物は、塗料化し、スプレーコーティング、フローコーティング、ディスペンサーコーティング、スクリーンコーティング等により物品基材に塗布し、媒体を蒸発させるため、１００℃前後の雰囲気で十分乾燥させる。

その後、組成物に含まれ得る溶融フッ素樹脂の融点以下、例えば１５０～２５０℃で０．５～２４時間焼成する。

一般に、フッ素ゴムの加硫反応（パーオキサイド加硫は除く）では、フッ化水素および水が気体として発生する。その大部分は、フッ素ゴム組成物中の受酸剤により捕捉されるが、高温加硫の場合、反応ガスが系外に放出され、フッ素ゴム組成物固形分の重量減を引き起こす。このことから、加硫反応により発生するガス量を、フッ素ゴム組成物の加硫反応前後の重量差に置き換えることができ、この重量差からフッ素ゴムの加硫到達度が評価できる。すなわち、上記式（１）により定義されるように、加硫到達度は加硫前後の塗膜の重量差（減量）から求めることができる。

空冷後、溶融フッ素樹脂塗料を塗布し、溶融フッ素樹脂の融点以上、例えば3

００～３５０℃で５～６０分間焼成する。これにより、先に塗布したフッ素ゴム組成物中の溶融フッ素樹脂がブリードアップし、後で塗布した溶融フッ素樹脂と融着する。これと同時に、フッ素ゴムとフッ素樹脂の結合が行われる。

本発明においては、下層のフッ素ゴム含有層中のフッ素樹脂と上層の溶融フッ素樹脂とは、同じ種類であるのが好ましい。

溶融フッ素樹脂被覆層の厚さは、通常１μｍ以上である。

溶融フッ素樹脂被覆層の厚さが大きくなるほど、フッ素ゴム組成物の加硫時に発生するガスの影響が大きくなる。従って、従来技術では、それほど厚い溶融フッ素樹脂層をフッ素ゴム層の上に形成することができなかったが、本発明によれば、例えば５ミクロン以上の厚さの溶融フッ素樹脂被覆層を形成することができる。

本発明の溶融フッ素樹脂被覆物品は、耐熱性、耐溶剤性、潤滑性、非粘着性が要求される分野で使用できる。具体的な物品の例には、複写機、プリンター、ファクシミリなどのＯＡ機器用のロール（例えば、定着ロール、圧着ロール）および搬送ベルト；シートおよびベルト；O-リング、ダイヤフラム、耐薬品性チューブ、燃料ホース、バルブシール、化学プラント用ガスケット、エンジンガスケットなどが挙げられる。

実施例

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例

「フッ素ゴムディスパージョンＡ」の調製：

乳化重合によりビニリデンジフルオライド（ＰＶｄＦ）／テトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）／ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）共重合体（モノマー組成（モル比）：６４/１８/１８）を製造し、得られた重合体溶液を界面活性剤（日本油脂(株)性ＨＳ－２０８の２０重量%水溶液および同社製ＨＳ－２１５の２０重量%水溶液）により非イオン性界面活性剤の曇点を利用して濃縮して固形分濃度を６０重量%とした。これを「フッ素ゴムディスパージョンＡ」という。

「フッ素樹脂ディスパージョンＡ」の調製：

乳化重合によりテトラフルオロエチレン（ＴＦＥ）／パーフルオロビニルエー

テル（ＰＦＶＥ）共重合体（ＰＦＡ）（モノマー組成（重量比）：９６．５/３．５）を製造し、得られた重合体溶液を界面活性剤（ＨＳ－２０８及びＨＳ－２１５の各２０重量%水溶液）により非イオン性界面活性剤の曇点を利用して濃縮して固形分濃度を６０重量%とした。これを「フッ素樹脂ディスパージョンＡ」という。

「PigペーストＡ」の調製：

充填剤（チタン工業（株）製タロックスＲ－５１６Ｌ）３重量部および受酸剤（協和化学工業(株)製ＤＨＴ-４Ａ）５重量部を、界面活性剤（ＨＳ－２０８の２０重量%水溶液）２重量部とともに純水５２重量部に分散させてペーストを調製した。これを「PigペーストＡ」という。

「加硫剤溶液Ａ」の調製：

３，９－ビス(３－アミノプロピル)－２，４，８，１０－テトラオキサ－２－スピロ[５．５]－ウンデカン（油化シェル（株）製エポメートＦ－１００）５０%水溶液に、γ－アミノプロピルトリエチキシシラン（日本ユニカー（株）製Ａ－１１００）６０%水溶液を溶液の重量比４／６の比率で混合した。これを「加硫剤溶液Ａ」という。

「塗料Ａ」の調製：

フッ素ゴムディスパージョンＡ（４１重量部）、フッ素樹脂ディスパージョンＡ（４１重量部）、PigペーストＡ（１２重量部）、増粘剤Ａ（日本油脂(株)製ＤＳ－６０ＨＮの５重量%水溶液）（４重量部）、および増粘剤Ｂ（旭電化工業(株)製ＵＨ－１４０Ｓの５０重量%水溶液）（２重量部）を混合して十分に分散させた。この水性分散液 １００重量部に、「加硫剤溶液Ａ」（５重量部）を混合し、塗料を調製した。これを「塗料Ａ」という。

塗装板１の作成：

予めアセトン洗浄しておいたアルミニウム板の表面の半面に、塗料Ａをスプレー塗装し、８０～１００℃で１５分間乾燥した後に２００℃で２４時間焼成して、約３５μmの膜厚を有する下層被膜を作成した。

空冷後、その上から塗板全面にＰＦＡ粉体塗料ＡＣＸ－３１（ダイキン工業社製）を焼成後の膜厚が約３０μmとなるように静電塗装し、３５０℃で３０分焼

成して、塗膜厚さの合計が約６５μｍである塗装板を作成した。

塗装板１について、以下の特性を評価した。

塗膜特性：

塗膜表面の外観、非粘着性および塗膜層間剥離強度を以下のように評価した。

＜塗膜外観＞

塗膜表面上の発泡、ブツやフクレなどの有無を目視で観察評価した。

＜非粘着性＞

塗膜表面に、純水を一滴滴下してゴニオメーター（協和界面科学(株)製）で接触角を測定した。

＜塗膜層間剥離強度＞

塗料ＡとＡＣＸ－３１塗膜とを引張試験機で剥離して最大接着強度を測定した。これを層間接着力とする。

塗装板２の作成：

予めアセトン洗浄しておいたアルミニウム板（重量W_A）の表面に、塗料Ａをスプレー塗装し、８０～１００℃で１５分間乾燥した後に、乾燥塗装板の重量（W_0）を測定した。次に、２００℃で２４時間焼成（第１段）して、約３５μｍの膜厚を有する被膜を作成し、その重量（W_1）を測定した。その後、３５０℃で３０分間焼成（第２段）して、塗装板の重量（W_2）を測定した。

重量W_A、W_0、W_1およびW_2は次の通りであった。

W_A：４０．３０９０ｇ

W_0：４１．１４３４ｇ

W_1：４１．０２９２ｇ

W_2：４１．００９１ｇ

塗膜重量変化の計算：

塗装板２について、各段階の塗装板重量W_A、W_0、W_1およびW_2から、重量差（$W_0 - W_A$）、（$W_2 - W_1$）、（$W_1 - W_0$）から、各段階における塗料Ａからの分解ガス量を計算した。なお、第１段分解ガス発生率が加硫到達度に相当する。結果を表１に示す。

比較例

実施例に記載の方法と同様に、塗料Ａを調製した。

塗装板１’の作成：

予めアセトン洗浄しておいたアルミニウム板の表面の半面に、塗料Ａをスプレー塗装し、８０～１００℃で１５分間乾燥し、約３５μｍの膜厚を有する下層被膜を作成した。

空冷後、その上から塗板全面にＰＦＡ粉体塗料ＡＣＸ－３１（ダイキン工業社製）を焼成後の膜厚が約３０μｍとなるように静電塗装し、３５０℃で３０分焼成して、トータル膜厚約６５μｍの塗装板を作成した。

作成した塗装板１’について実施例に記載したのと同じ評価を行った。

塗装板２’の作成：

予めアセトン洗浄しておいたアルミニウム板（重量W_A）の表面に、塗料Ａをスプレー塗装し、８０～１００℃で１５分間乾燥して被膜を作成し、乾燥塗装板の重量（W_0）を測定した。その後、３５０℃で３０分間焼成（第１段）約３５μｍの膜厚を有する被膜を作成し、塗装板の重量（W_1）を測定した。

重量W_A、W_0およびW_1は次の通りであった。

W_A：４０．４５３９ｇ

W_0：４１．２６５０ｇ

W_1：４１．１５３９ｇ

なお、第２段の焼成を行っていないので、$W_2 = W_1$とした。

実施例と同様にして、分解ガス発生量を計算した。結果を表１に示す。

表１

項　目	実施例	比較例
塗膜外観	異常なし	発泡、フクレあり
接触角（度）	１０６	１０５
層間接着力（kgf／cm）	１．０	０．２
分解ガス発生量 $(W_0- W_2)/(W_A-W_0)$[mg/g]	１６．１	１３．７
第１段分解ガス発生率 （加硫到達度） $(W_0-W_1)/(W_0-W_2)X100(\%)$	８５	１００
第２段分解ガス発生率 $(W_1-W_2)/(W_0-W_2)X100(\%)$	１５	０

請 求 の 範 囲

1．物品基材、その表面に形成された弾性層、および最外層としての溶融フッ素樹脂層を有してなるフッ素樹脂被覆物品であって、溶融フッ素樹脂層は、溶融フッ素樹脂の融点以下の温度で弾性層の加硫を、以下の式で定義される加硫到達度が７０～９９．９％になるまで行い、その後該フッ素樹脂を溶融させて形成したものであることを特徴とするフッ素樹脂被覆物品：

加硫到達度＝

$$[(W_0 - W_A) - (W_1 - W_A)] \times 100 / [(W_0 - W_A) - (W_2 - W_A)]$$

（式中、W_Aは基材重量、W_0は基材および乾燥塗膜の合計重量、W_1は基材および第１段焼成後の塗膜の合計重量、W_2は基材および第２段焼成後の塗膜の合計重量である。）。

2．溶融フッ素樹脂被覆層の厚さが少なくとも１μmである請求項１に記載のフッ素樹脂被覆物品。

3．溶融フッ素樹脂被覆層の厚さが少なくとも５μmである請求項１に記載のフッ素樹脂被覆物品。

4．弾性層が、少なくともフッ素ゴム含有層を含む層である請求項１に記載のフッ素樹脂被覆物品。

5．フッ素ゴム含有層が、フッ素ゴムおよび溶融フッ素樹脂を含む層である請求項４に記載のフッ素樹脂被覆物品。

6．フッ素ゴムと溶融フッ素樹脂の重量比が、９５：５～２０：８０である請求項５に記載の被覆層

7．溶融フッ素樹脂が、融点３２０℃以下の溶融フッ素樹脂である請求項１、２、３、５および６のいずれかに記載のフッ素樹脂被覆物品。

8．オフィスオートメーション機器用ロールまたはベルトである請求項１～７のいずれかに記載のフッ素樹脂被覆物品。

9．物品基材の表面に弾性層を形成し、次いで、その弾性層の表面に溶融フッ素樹脂層を形成することを含んでなるフッ素樹脂被覆物品の製造方法であって、溶融フッ素樹脂層は、溶融フッ素樹脂の融点以下の温度で弾性層の加硫を、以下の式で定義される加硫到達度が７０～９９．９％になるまで行い、その後該フッ

素樹脂を溶融させて形成することを特徴とする製造方法：

加硫到達度＝[(W_0－W_A)－(W_1－W_A)]×１００／[(W_0－W_A)－(W_2－W_A)]

(式中、W_Aは基材重量、W_0は基材および乾燥塗膜の合計重量、W_1は基材および第１段焼成後の塗膜の合計重量、W_2は基材および第２段焼成後の塗膜の合計重量である。）。

１０．該弾性層の加硫を、１５０～２５０℃の温度で、０．５～２４時間行なう請求項９に記載の製造方法。

１１．該フッ素樹脂の溶融を、３００～３５０℃の温度で、５～６０分行なう請求項９に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/01527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/30, B05D7/24, G03G15/20, F16G1/21

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)
IPC 7 B32B27/30, B05D7/24, G03G15/20, F16G1/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-328418, A (Canon Inc.), 13 December, 1996 (13.12.96) & US, 5763068, A	1-11
A	JP, 61-59382, A (SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.), 26 March, 1986 (26.03.86) (Family: none)	1-11

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
23 May, 2000 (23.05.00)	06 June, 2000 (06.06.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０１５２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
IPC７　Ｂ３２Ｂ２７／３０，Ｂ０５Ｄ７／２４，Ｇ０３Ｇ１５／２０，Ｆ１６Ｇ１／２１

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））
IPC７　Ｂ３２Ｂ２７／３０，Ｂ０５Ｄ７／２４，Ｇ０３Ｇ１５／２０，Ｆ１６Ｇ１／２１

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
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０００年
日本国実用新案公報　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０００年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０００年

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

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
Ｘ	ＪＰ，８－３２８４１８，Ａ（キャノン株式会社）１３．１２月．１９９６（１３．１２．９６）＆ＵＳ，５７６３０６８，Ａ	１－１１
Ａ	ＪＰ，６１－５９３８２，Ａ（昭和電線電纜株式会社）２６．３月．１９８６（２６．０３．８６）（ファミリーなし）	１－１１

☐ 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
２３．０５．００

国際調査報告の発送日
06.06.00

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）　４Ｓ　９１６１
芦原　ゆりか　印

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）