

(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
2021年4月8日(08.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/065990 A1

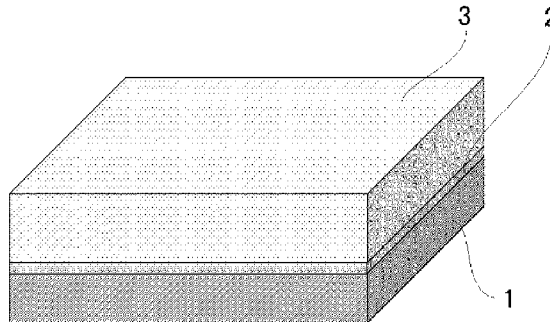
- (51) 国際特許分類:
B05D 1/38 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)
B32B 25/20 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/037094
- (22) 国際出願日: 2020年9月30日(30.09.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-180800 2019年9月30日(30.09.2019) JP
- (71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (**DOW TORAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小淵 喜一 (**OBUCHI, Kiichi**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 石神 直哉 (**ISHIGAMI, Naoya**); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 長谷川 知一郎

(**HASEGAWA, Chiichiro**); 〒9190603 福井県あわら市矢地 ダウ・東レ株式会社内 Fukui (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, IT, 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,

(54) **Title:** FLUORO SILICONE RUBBER LAMINATE BODY PRODUCTION METHOD AND FLUORO SILICONE RUBBER LAMINATE BODY

(54) 発明の名称: フロロシリコーンゴム積層体の製造方法およびフロロシリコーンゴム積層体



(57) **Abstract:** Provided is a fluoro silicone rubber laminate body production method comprising at least (1) a step in which a primer composition is coated onto a base material to form a primer layer on a surface of the base material, and (2) a step in which a fluoro silicone rubber composition is brought into contact with the primer layer and the fluoro silicone rubber adheres to the primer layer. (The rubber composition contains a platinum-based catalyst and/or a fluoro siloxane that contains silicon atom-bonded hydrogen atoms. The primer composition contains the platinum-based catalyst or the fluoro siloxane that contains silicon atom-bonded hydrogen, however, said primer composition does not contain both the platinum-based catalyst and the fluoro siloxane that contains silicon atom-bonded hydrogen atoms at the same time. Either one of the primer composition or the rubber composition contains the platinum-based catalyst or the fluoro siloxane that contains silicon atom-bonded hydrogen atoms.) The present method enables production of a laminate body in which there is excellent adhesion between a fluoro silicone rubber layer and a base material.

WO 2021/065990 A1

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)）

(57) 要約：（1）基材にプライマー組成物を塗布し、前記基材の表面にプライマー層を形成する工程；
（2）前記プライマー層にフロロシリコンゴム組成物を接触させ、前記プライマー層にフロロシリコンゴムを接着する工程（ここで、前記ゴム組成物は、白金系触媒および／またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有し、前記プライマー組成物は、白金系触媒またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有し、ただし、前記プライマー組成物は白金系触媒およびケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを同時に含有せず、前記プライマー組成物または前記ゴム組成物のいずれか一方は、白金系触媒またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有する。）から少なくともなる、フロロシリコンゴム積層体の製造方法。本方法は、フロロシリコンゴム層と基材とが良好に接着している積層体を製造することができる。

明 細 書

発明の名称：

フロロシリコーンゴム積層体の製造方法およびフロロシリコーンゴム積層体

技術分野

[0001] 本発明は、フロロシリコーンゴム積層体の製造方法、およびその製造方法で得られるフロロシリコーンゴム積層体に関する。

背景技術

[0002] 3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のフロロアルキル基を有するオルガノポリシロキサンを主成分とするフロロシリコーンゴム組成物は、耐熱性、耐寒性、耐油性、耐燃料油性が優れるフロロシリコーンゴムを形成することから、定着ロールや紙送りロール等のゴム材料、または自動車用あるいは航空機用のゴム材料として使用されている。しかし、フロロシリコーンゴム組成物は金属やプラスチック等の基材に直接接着しにくいという課題があった。そのため、フロロシリコーンゴム組成物を金属やプラスチック等の基材に接着させるため、プライマー組成物の使用が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、含フッ素有機基を有し、分子両末端にハイドロジェンシリル基を有する有機ケイ素化合物、および白金系触媒からなるプライマー組成物を用いることが提案されており、また、特許文献2には、ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン、および白金系触媒からなるプライマー組成物を用いることが提案されている。一方、特許文献3には、3, 3, 3-トリフロロプロピル基を所定量含有する、重合度1, 000以上のオルガノポリシロキサン、微粉末状シリカ系充填剤、ケイ素原子結合水素原子の含有量が0.8重量%以上であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、および有機過酸化物からなるフロロシリコーンゴム組成物を、アルケニル基含有オルガノアルコキシシランを主成分とするプライマー組成物で処理した基材に接触させて硬化させる方法が提案されている。

[0004] しかし、特許文献1、2で提案されるプライマー組成物は、ケイ素原子結合水素原子を有する化合物と白金系触媒が同時に含有しているので、ケイ素原子結合水素原子の脱水素反応等により、期待した程の接着性を向上することはできず、また、特許文献3で提案される接着方法では、フロロシリコーンゴムと基材との接着性を著しく向上させることは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平08-302198号公報

特許文献2：特開2005-060430号公報

特許文献3：特開平09-268257号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、フロロシリコーンゴム層と基材とが良好に接着しているフロロシリコーンゴム積層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] 本発明のフロロシリコーンゴム積層体の製造方法は、下記工程(1)～(2)から少なくともなることを特徴とする。

(1) 基材にプライマー組成物を塗布し、次いで、乾燥または硬化により、前記基材の表面にプライマー層を形成する工程；

(2) 前記プライマー層にフロロシリコーンゴム組成物を接触させ、次いで、該組成物の硬化により、前記プライマー層にフロロシリコーンゴムを接着する工程、

ここで、

前記フロロシリコーンゴム組成物は、白金系触媒および／またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有し、

前記プライマー組成物は、白金系触媒またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有し、

ただし、

前記プライマー組成物は白金系触媒およびケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを同時に含有せず、

前記プライマー組成物または前記フロロシリコンゴム組成物のいずれか一方は、白金系触媒またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有する。

[0008] 本方法において、基材は金属またはプラスチックであることが好ましい。

[0009] 本方法において、

フロロシリコンゴム組成物は、

(a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンの混合物；

(b) 有機パーオキサイド；および

(c) 白金系触媒

から少なくともなり、

プライマー組成物は、

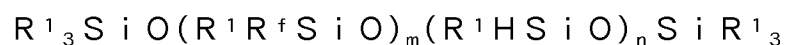
(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；

(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反应用触媒

から少なくともなることが好ましく、

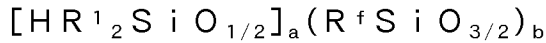
上記(d)成分は、下記一般式：



(式中、R¹は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～20の一価炭化水素基、R^fは同じかまたは異なるフロロアルキル基、mは1以上の整数、nは2以上の整数、かつ、mとnの合計は5～100の整

数である。)

で表されるフロロシロキサン、または下記平均単位式：



(式中、 R^1 および R^f は前記と同じであり、 a 、 b は、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。)

で表されるフロロシロキサンから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0010] また、本方法において、

フロロシリコーンゴム組成物は、

(a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンとの混合物；

(b) 有機パーオキサイド；および

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；

から少なくともなり、

プライマー組成物は、

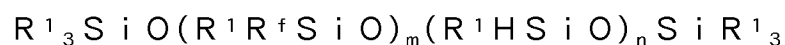
(c) 白金系触媒；

(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反应用触媒

から少なくともなることが好ましく、

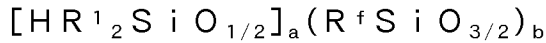
上記(d)成分は、下記一般式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～20の一価炭化水素基、 R^f は同じかまたは異なるフロロアルキル基、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数、かつ、 m と n の合計は5～100の整

数である。)

で表されるフロロシロキサン、または下記平均単位式：



(式中、 R^1 および R^f は前記と同じであり、 a 、 b は、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。)

で表されるフロロシロキサンから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0011] また、本方法において、

フロロシリコーンゴム組成物は、

(a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンとの混合物；

(c) 白金系触媒；および

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン

から少なくともなり、

プライマー組成物は、

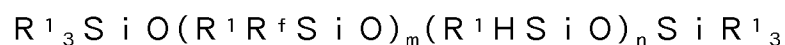
(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；

(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反应用触媒

から少なくともなることが好ましく、

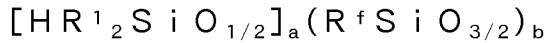
上記(d)成分は、下記一般式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～20の一価炭化水素基、 R^f は同じかまたは異なるフロロアルキル基、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数、かつ、 m と n の合計は5～100の整

数である。)

で表されるフロロシロキサン、または下記平均単位式：



(式中、 R^1 および R^f は前記と同じであり、 a 、 b は、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。)

で表されるフロロシロキサンから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0012] また、本方法において、

フロロシリコーンゴム組成物は、

(a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンとの混合物；

(c) 白金系触媒；および

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン

から少なくともなり、プライマー組成物は、

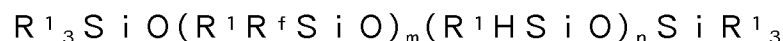
(c) 白金系触媒；

(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反应用触媒

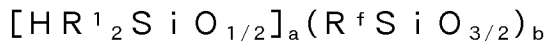
から少なくともなることが好ましく、

上記(d)成分は、下記一般式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～20の一価炭化水素基、 R^f は同じかまたは異なるフロロアルキル基、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数、かつ、 m と n の合計は5～100の整数である。)

で表されるフロロシロキサン、または下記平均単位式：



(式中、 R^1 および R^f は前記と同じであり、 a 、 b は、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。)

で表されるフロロシロキサンから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0013] 本発明のフロロシリコーンゴム積層体は、フロロシリコーンゴムと基材からなり、上記の製造方法により得られることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明の製造方法によれば、フロロシリコーンゴム層と基材とが良好に接着しているフロロシリコーンゴム積層体を製造できるという特徴がある。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の方法で得られるフロロシリコーンゴム積層体の一例の斜視図である。

[図2]本発明の方法で得られるフロロシリコーンゴム積層体の他の一例の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のフロロシリコーンゴム積層体の製造方法は、下記工程(1)～(2)から少なくともなることを特徴とする。

[0017] [工程(1)]

初めに、基材にプライマー組成物を塗布する。この基材としては、鉄、銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、ステンレススチール、チタン等の金属；アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂、ナイロン樹脂、ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂、ポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリイミド(PI)樹脂、ポリアミド(PA)樹脂等のプラスチックが挙げられる。また、プライマー組成物の塗布方法としては、刷毛塗り、スプレー塗布、

浸漬塗布等通常の方法を採用することができる。

[0018] 次いで、プライマー組成物を乾燥または硬化することにより、前記基材の表面にプライマー層を形成する。プライマー組成物の乾燥または硬化を促進するため、70℃以下に加熱してもよい。

[0019] [工程(2)]

次に、前記プライマー層にフロロシリコンゴム組成物を接触させる。この場合、上記プライマー組成物を基材に塗布した後、30分間以上風乾してから、上記フロロシリコンゴム組成物を接触させることが好ましい。上記プライマー層に上記フロロシリコンゴム組成物を積層する方法は限定されず、例えば、圧縮成型機中のプライマー層を有する基材上にフロロシリコンゴム組成物を置き、圧縮成形する方法、型中に前記基材を置き、その型内にフロロシリコンゴム組成物を射出する方法が挙げられる。

[0020] 次いで、上記フロロシリコンゴム組成物を硬化することにより、前記プライマー層にフロロシリコンゴムを接着する。上記フロロシリコンゴム組成物を硬化する条件は限定されないが、圧力100~250kgf/cm²、温度170~190℃の条件下で5~20分間加熱圧着することが好ましい。また、フロロシリコンゴム積層体を成型後、さらに、これを加熱処理することにより、二次加硫を行ってもよい。

[0021] 本方法では、前記プライマー組成物は、白金系触媒またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有し、
前記フロロシリコンゴム組成物は、白金系触媒および/またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有し、
ただし、前記プライマー組成物は白金系触媒およびケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを同時に含有せず、前記プライマー組成物または前記フロロシリコンゴム組成物のいずれか一方は、白金系触媒またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有する。

[0022] このようなフロロシリコンゴム組成物とプライマー組成物としては、次のような組み合わせが例示される。

[0023] (組み合わせ1)

フロロシリコーンゴム組成物が、

(a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンの混合物；

(b) 有機パーオキサイド；および

(c) 白金系触媒

から少なくともなり、

プライマー組成物が、

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；

(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反应用触媒

から少なくともなる。

[0024] (組み合わせ2)

フロロシリコーンゴム組成物が、

(a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンの混合物；

(b) 有機パーオキサイド；および

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；

から少なくともなり、

プライマー組成物が、

- (c) 白金系触媒；
 - (e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および
 - (f) 縮合反应用触媒
- から少なくともなる。

[0025] (組み合わせ3)

フロロシリコーンゴム組成物が、

- (a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンの混合物；

- (c) 白金系触媒；および
 - (d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン
- から少なくともなり、
プライマー組成物が、

- (d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；
 - (e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および
 - (f) 縮合反应用触媒
- から少なくともなる。

[0026] (組み合わせ4)

フロロシリコーンゴム組成物が、

- (a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンの混合物；

(c) 白金系触媒；および

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン

から少なくともなり、

プライマー組成物が、

(c) 白金系触媒；

(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反应用触媒

から少なくともなる。

[0027] 以下、各成分について詳述する。

成分 (a) は上記フロロシリコンゴム組成物の主剤であり、(a 1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分 (a 1) と (a 2) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンとの混合物である。

[0028] 成分 (a 1) は、一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサンである。成分 (a 1) 中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素原子数が2～12のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、成分 (a 1) 中のフロロアルキル基としては、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフロロブチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフロロペンチル基、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフロロヘキシル基、7, 7, 7, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ウンデカフロロヘプチル基等の炭素原子数が3～12のフロロアルキル基が例示され、好ましくは、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフロロブチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフロロペンチル基である。成分 (a 1) 中のフロロアルキル基の含

有量は、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%であり、好ましくは、少なくとも30モル%であり、一方、多くとも70モル%、あるいは多くとも60モル%である。このフロロアルキル基の含有量は、前記の上限と下限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分(a1)中のフロロアルキル基の含有量が上記下限以上であると、得られるフロロシリコーンゴムの耐油性、耐燃料油性が向上するからであり、一方、上記上限以下であると、得られるフロロシリコーンゴムの耐熱性、耐寒性が向上するからである。成分(a1)中のアルケニル基およびフロロアルキル基以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素原子数1~20、好ましくは炭素原子数1~8の一価炭化水素基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくは、アルキル基、特にメチル基である。

[0029] このような成分(a1)の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が挙げられる。また、成分(a1)の粘度は限定されず、好ましくは、25℃において、少なくとも1Pa・sの粘度を有する液状のものから生ゴム状である。液状のものとしては、特に、25℃における粘度が、少なくとも10Pa・sであり、一方、多くとも1,000Pa・sであるものが好ましい。なお、成分(a1)の25℃における粘度は、JIS K7117-1に準拠した回転粘度計によって測定することができる。一方、生ゴム状のものとしては、特に、JIS K6249に規定される25℃におけるウィリアムス可塑性が100~800の生ゴム状、あるいはウィリアムス可塑性が100~400の生ゴム状、あるいはウィリアムス可塑性が200~400の生ゴム状のものが好ましい。

[0030] 成分(a2)は、一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロ

キサンである。成分 (a 2) 中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素原子数が 2 ~ 12 のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。成分 (a 2) は、フロロアルキル基を有さないか、または有しても、その含有量が、ケイ素原子結合全有機基の多くとも 20 モル%未満である。成分 (a 2) 中の有してもよいフロロアルキル基としては、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフロロブチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフロロペンチル基、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフロロヘキシル基、7, 7, 7, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ウンデカフロロヘプチル基等の炭素原子数が 3 ~ 12 のフロロアルキル基が例示され、好ましくは、3, 3, 3-トリフロロプロピル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフロロブチル基、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフロロペンチル基である。成分 (a 2) 中のアルケニル基およびフロロアルキル基以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素原子数 1 ~ 20、好ましくは炭素原子数 1 ~ 8 の一価炭化水素基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくは、アルキル基、特にメチル基である。

[0031] このような成分 (a 2) の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が挙げられる。また、成分 (a 2) の粘度は限定されず、好ましくは、25℃において、少なくとも 1 Pa・s の粘度を有する液状のものから生ゴム状である。液状のものとしては、特に、25℃における粘度が、少なくとも 10 Pa・s であり、一方、多くとも 1,000 Pa・s であるものが好ましい。なお、(a 2) 成分の 25℃における粘度は、JIS K 7117-1 に準拠した回転粘度計によって測定することができる。一方、生ゴム状のものとしては、特に、JIS K 6249 に規定される 25℃におけるウィリアムス可塑性が 100 ~ 800 の生ゴム状、あるいはウィリアムス可塑性が 100 ~ 400 の生ゴム状である。

[0032] 成分 (a) は、上記成分 (a 1) のみ、または上記成分 (a 1) と成分 (a 2) の混合物である。成分 (a) が上記成分 (a 1) と成分 (a 2) の混合物である場合、その混合割合は限定されないが、成分 (a 1) : 成分 (a 2) の質量比が 50 : 50 ~ 99 : 1、60 : 40 ~ 99 : 1、70 : 30 ~ 99 : 1、80 : 20 ~ 99 : 1、あるいは 85 : 15 ~ 99 : 1 の範囲内であることが好ましい。これは、成分 (a 1) の割合が上記範囲の下限以上であると、得られるフロロシリコンゴムの耐油性、耐燃料油性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、他の成分との親和性が良好となるからである。

[0033] 成分 (b) は上記フロロシリコンゴム組成物をラジカル反応で硬化させるための有機過酸化物である。成分 (b) としては、フロロシリコンゴム組成物を硬化させるために公知の有機過酸化物を用いることができる。このような成分 (b) としては、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーベンゾエート、オルトメチルベンゾイルパーオキシド、パラメチルベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキシン、およびこれらの2種以上の組み合わせが例示される。

[0034] 成分 (b) の含有量は限定されないが、好ましくは、上記成分 (a) 100 質量部に対して、少なくとも 0.1 質量部、少なくとも 0.5 質量部、あるいは少なくとも 1 質量部であり、一方、多くとも 10 質量部、多くとも 5 質量部、あるいは多くとも 3 質量部であり、前記の上限と下限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分 (b) の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られるフロロシリコンゴム組成物が十分に硬化するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られるフロロシリコンゴムの機械的特性が良好であるからである。

[0035] 成分 (c) は、フロロシリコンゴム組成物とプライマー層との接着性を

向上させるための白金系触媒であり、上記の組み合わせ3および4におけるフロロシリコンゴム組成物中の成分(c)は、該組成物をヒドロシリル化反応で硬化するための触媒としても作用する。成分(c)としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のカルボニル錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のオレフィン錯体が例示される。特に、成分(c)を上記フロロシリコンゴム組成物に配合する場合には、成分(a)との相溶性が良好であることから、白金のアルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。この白金のアルケニルシロキサン錯体において、アルケニルシロキサンとしては、例えば、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラビニルジメチルジシロキサンが挙げられる。

[0036] 成分(c)を上記フロロシリコンゴム組成物に配合する場合、その含有量は限定されないが、上記フロロシリコンゴム組成物に対する成分(c)中の白金原子が質量単位で少なくとも0.1 ppmとなる量、少なくとも1 ppmとなる量、あるいは少なくとも5 ppmとなる量であり、一方、多くとも1,000 ppmとなる量、多くとも500 ppmとなる量、多くとも250 ppmとなる量、多くとも200 ppmとなる量、あるいは多くとも100 ppmとなる量であり、前記の上限と下限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分(c)の含有量が、上記範囲の下限以上であると、上記フロロシリコンゴム組成物とプライマー層との接着性を向上させ、また、上記フロロシリコンゴム組成物がヒドロシリル化反応で硬化する場合には、その硬化が十分に促進されるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られるフロロシリコンゴムに着色等の問題を生じにくいからである。

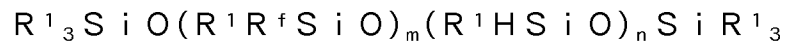
[0037] 一方、成分(c)を上記プライマー組成物に配合する場合、その含有量は限定されないが、成分(e)に対する成分(c)中の白金原子が質量単位で少なくとも0.1 ppmとなる量、少なくとも1 ppmとなる量、少なくとも10 ppmとなる量、あるいは少なくとも100 ppmとなる量であり、一方、多くとも2,000 ppmとなる量、多くとも1,000 ppmとなる量

、多くとも1,500ppmとなる量、あるいは多くとも1,000ppmとなる量であり、前記の上限と下限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分(c)の含有量が、上記範囲の下限以上であると、上記フロロシリコンゴム組成物とプライマー層との接着性を向上させるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られるプライマー層に着色等の問題を生じにくいからである。

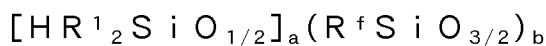
[0038] 成分(d)は、フロロシリコンゴム組成物とプライマー層との接着性を向上させるためのケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンであり、上記の組み合わせ3および4における上記フロロシリコンゴム組成物中の成分(d)は、該組成物をヒドロシリル化反応で硬化するための架橋剤としても作用する。なお、上記の組み合わせ3において、上記のフロロシリコンゴム組成物中の成分(d)と、上記プライマー組成物中の成分(d)は同じであっても、また、異なってもよい。このような(d)成分は、一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子および少なくとも1個のフロロアルキル基を有するオルガノシロキサンが好ましい。成分(d)中のフロロアルキル基としては、3,3,3-トリフロロプロピル基、4,4,4,3,3-ペンタフロロブチル基、5,5,5,4,4,3,3-ヘプタフロロペンチル基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフロロヘキシル基、7,7,7,6,6,5,5,4,4,3,3-ウンデカフロロヘプチル基等の炭素原子数が3~12のフロロアルキル基が例示され、好ましくは、3,3,3-トリフロロプロピル基、4,4,4,3,3-ペンタフロロブチル基、5,5,5,4,4,3,3-ヘプタフロロペンチル基である。成分(d)中のフロロアルキル基の含有量は限定されないが、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも5モル%、少なくとも10モル%、少なくとも15モル%であり、一方、多くとも70モル%、多くとも60モル%、多くとも50モル%、あるいは多くとも40モル%である。このフロロアルキル基の含有量は、前記の上限と下限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分(d)中のフロロアルキル基の含有量が上記下限以上であると、成分(d)を上記フロロシリコンゴム

組成物に配合する場合に、得られるフロロシリコンゴムの耐油性、耐燃料油性が向上し、また、得られるフロロシリコンゴムの接着性が向上するからであり、一方、上記上限以下であると、得られるフロロシリコンゴムの耐熱性、耐寒性が向上するからである。成分(d)中の水素原子およびフロロアルキル基以外のケイ素原子に結合する基としては、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~20、好ましくは炭素原子数1~8の一価炭化水素基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくは、アルキル基、特にメチル基である。

[0039] 成分(d)の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状、環状が例示され、これらの分子構造を有する2種以上の混合物であってもよい。このような成分(d)としては、一般式：



で表されるオルガノポリシロキサン、および平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。

[0040] 式中、 R^1 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~20の一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくはアルキル基、特にメチル基である。

[0041] また、式中、 R^f は同じかまたは異なるフロロアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。

[0042] また、式中、 m は1以上の整数であり、 n は2以上の整数であり、かつ、 m と n の合計が5~100の範囲内の整数であり、好ましくは、 m と n の合計は10~50の範囲内の整数である。また、一分子中、 R^1 と R^f の合計に対する R^f の割合は少なくとも5モル%、少なくとも10モル%、少なくとも15モル%であり、一方、多くとも70モル%、多くとも60モル%、多くとも50モル%、あるいは多くとも40モル%であることが好ましい。この

R^fの割合は、前記の下限と上限とを組み合わせた任意の範囲内とすることができる。

[0043] また、式中、a、bは、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。また、一分子中、R¹とR^fの合計に対するR^fの割合は少なくとも5モル%、少なくとも10モル%、少なくとも15モル%であり、一方、多くとも70モル%、多くとも60モル%、多くとも50モル%、あるいは多くとも40モル%であることが好ましい。このR^fの割合は、前記の下限と上限とを組み合わせた任意の範囲内とすることができる。

[0044] 成分(d)を、上記の組み合わせ2におけるフロロシリコーンゴム組成物に配合する際、その含有量は限定されないが、好ましくは、上記成分(a)100質量部に対して、少なくとも0.1質量部、少なくとも0.5質量部、あるいは少なくとも1質量部であり、一方、多くとも20質量部、多くとも10質量部、あるいは多くとも5質量部であり、前記の上限と下限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分(d)の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られるフロロシリコーンゴムのプライマーに対する接着性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、高温環境下に曝された後の積層体における、得られるフロロシリコーンゴムの耐熱性が向上するからである。

[0045] また、成分(d)を、上記の組み合わせ3および4におけるフロロシリコーンゴム組成物に配合する際、その含有量は限定されないが、成分(a)中のアルケニル基の合計1モルに対して、好ましくは、成分(d)中のケイ素原子結合水素原子が少なくとも1モルとなる量、少なくとも2モルとなる量、あるいは少なくとも3モルとなる量であり、一方、多くとも30モルとなる量、多くとも20モルとなる量、多くとも10モルとなる量、あるいは多くとも5モルとなる量であり、前記の下限と上限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分(d)の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られるフロロシリコーンゴム組成物が十分に硬化するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、高温環境下に曝された後の積層体

における、得られるフロロシリコンゴムの耐熱性が向上するからである。

[0046] さらに、成分(d)を、プライマー組成物に配合する際、その含有量は限定されないが、好ましくは、上記成分(e)100質量部に対して、少なくとも1質量部、少なくとも5質量部、あるいは少なくとも10質量部であり、一方、多くとも500質量部、多くとも400質量部、多くとも300質量部、あるいは多くとも250質量部であり、前記の上限と下限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分(d)の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られるフロロシリコンゴムのプライマーに対する接着性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、プライマー層の機械的強度が向上するからである。

[0047] 成分(e)は上記プライマー組成物の主剤であり、下記成分(f)により縮合反応して、基材の表面にプライマー層を形成するためのアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物である。このような成分(e)としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、これらのアルコキシシランの部分加水分解縮合物であるメチルポリシリケート、エチルポリシリケートが例示される。

[0048] 成分(f)は上記プライマー組成物を架橋するための縮合反応用触媒であり、具体的には、有機チタン化合物、有機スズ化合物が例示され、好ましくは有機チタン化合物である。この有機チタン化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラ(n -プロピル)チタネート、テトラ(n -ブチル)チタネート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、ジブチルジイソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、エチレングリコールチタネート、ビス(アセチルアセトン)ジイソプロポキシチタン、ビス(エチルアセチルアセトナート)ジイソプロポキシチタン、テトラ(トリメチルシロキシ)

チタネートれる。

- [0049] 成分（f）の含有量は特に限定されないが、好ましくは、成分（e）100質量部に対して、少なくとも1質量部、少なくとも10質量部、あるいは少なくとも50質量部であり、一方、多くとも200質量部、多くとも150質量部、あるいは多くとも100質量部であり、前記の上限と下限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。これは、成分（f）の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られるプライマーの基材に対する接着性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、プライマー層の機械的強度が向上するからである。
- [0050] 成分（g）は上記プライマー組成物の塗工性を向上させるための任意の有機溶剤である。このような成分（g）としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、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系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が例示される。
- [0051] 成分（g）の含有量は特に限定されず、塗工性を調整するため適宜変更すればよいが、好ましくは、成分（e）100質量部に対して、多くとも5,000質量部であることが好ましい。
- [0052] 上記フロロシリコンゴム組成物には、得られるフロロシリコンゴムの機械的特性を向上させるためにシリカ微粉末を含有してもよい。このシリカ微粉末としては、ヒュームドシリカ等の乾式法シリカ、沈澱シリカ等の湿式法シリカが挙げられ、さらにそれらの表面が、オルガノシラン、ヘキサオルガノジシラザン、ジオルガノポリシロキサン、ジオルガノシクロポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で疎水化処理された微粉末状シリカも使用できる。このシリカ微粉末のBET比表面積は限定されないが、好ましくは、 $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内、あるいは $100 \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内である。
- [0053] シリカ微粉末の含有量は限定されないが、得られるフロロシリコンゴム

の機械的特性が良好であることから、成分（a）100質量部に対して10質量部以上であることが好ましく、一方、得られるフロロシリコーンゴム組成物の成形性が良好であることから、成分（a）100質量部に対して100質量部以下であることが好ましい。

[0054] また、上記の組み合わせ3および4におけるフロロシリコーンゴム組成物において、その硬化速度を調節するため反応抑制剤を含有してもよい。この反応抑制剤としては、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、2-エチニルイソプロパノール、2-エチニルブタン-2-オール等のアルキンアルコール；トリメチル(3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オキシ)シラン、ジメチルビス(3-メチル-1-ブチノキシ)シラン、メチルビニルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン、および[(1,1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ]トリメチルシラン等のシリル化アセチレンアルコール；2-イソブチル-1-ブテン-3-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3-メチル-3-ヘキセン-1-イン、1-エチニルシクロヘキセン、3-エチル-3-ブテン-1-イン、および3-フェニル-3-ブテン-1-イン等とエンイン化合物；ジアリルマレエート、ジメチルマレエート、ジエチルフマレート、ジアリルフマレート、ビス-2-メトキシ-1-メチルエチルマレエート、モノオクチルマレエート、モノイソオクチルマレエート、モノアリルマレエート、モノメチルマレエート、モノエチルフマレート、モノアリルフマレート、および2-メトキシ-1-メチルエチルマレエート等の不飽和カルボン酸エステル；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサン；その他、ベンゾトリアゾールが例示される。

[0055] 反応抑制剤の含有量は限定されないが、好ましくは、成分（a）100質

量部に対して、少なくとも0.01質量部、あるいは少なくとも0.1質量部であり、一方、多くとも5質量部、あるいは多くとも3質量部であり、前記の下限と上限とを組み合わせた任意の範囲とすることができる。

[0056] また、上記フロロシリコンゴム組成物には、本発明の目的を損なわない程度で、その他にフロロシリコンゴム組成物に通常使用される各種の配合剤を配合してもよい。この配合剤としては、例えば、けいそう土、石英粉末、炭酸カルシウム等の増量充填剤；酸化チタン、カーボンブラック、弁柄等の顔料；希土類酸化物、セリウムシラノレート、セリウム脂肪酸塩等の耐熱剤；ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸及びそれらの金属塩等の金型離型剤が例示される。

[0057] [フロロシリコンゴム積層体]

本発明のフロロシリコンゴム積層体は、フロロシリコンゴムと基材からなり、上記の製造方法により得られることを特徴とする。本積層体において、プライマー層上に積層されたフロロシリコンゴムの厚さは限定されず、また、その形状も限定されない。本積層体としては、図1で示されるような、基材1の片面にプライマー層2を有し、そのプライマー層2を介してフロロシリコンゴム層3を有する積層体、あるいは図2で示されるような、基材1の両面にプライマー層2を有し、そのプライマー層2を介してフロロシリコンゴム層3を有する積層体が例示される。

実施例

[0058] 本発明のフロロシリコンゴム積層体の製造方法およびフロロシリコンゴム積層体を実施例および比較例を用いて詳細に説明する。なお、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。また、実施例中、粘度や可塑性等の特性は、特に限定しない限り、室温（25℃）における値である。なお、粘度（Pa・s）は、JIS K7117-1に準拠した回転粘度計を使用して測定した値であり、動粘度（mm²/s）は、JIS Z8803に準拠したウベローデ型粘度計によって測定した値であり、ウィリアムス可塑性はJIS K6249に規定される方法によって測定した値である。

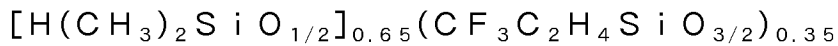
[0059] [参考例1]

ニーダーミキサーに、ウィリアムス可塑性が300であり、分子鎖両末端がヒドロキシ基で封鎖されたメチルビニルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフッロプロピル)シロキサン共重合体(ビニル基の含有量=0.01質量%;ケイ素原子結合全有機基に対する3,3,3-トリフッロプロピルの含有量=約50モル%) 100質量部、ウィリアムス可塑性が165であり、分子鎖両末端が実質的にジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、その一部がヒドロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基の含有量=0.07質量%) 5.6質量部、ウィリアムス可塑性が160であり、分子鎖両末端がヒドロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基の含有量=1.4質量%) 5.6質量部、BET比表面積が130m²/gであるヒュームドシリカ 41質量部、動粘度が30mm²/sであり、分子鎖両末端がヒドロキシ基で封鎖されたメチル(3,3,3-トリフッロプロピル)シロキサンオリゴマー 5.6質量部を投入して、50℃で2時間混合した後、さらに、減圧下、120℃で2時間混練して、フッロシリコンゴムベースコンパウンドを調製した。

[0060] 次に、このフッロシリコンゴムベースコンパウンド 100質量部に、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン 0.9質量部、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体を、ウィリアムス可塑性が165であり、分子鎖両末端が実質的にジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、その一部がヒドロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基の含有量=0.07質量%)で希釈したヒドロシリル化反応用触媒(白金含有量=0.06質量%) 2.9質量部、および酸化鉄(III)の顔料ペースト(ダウ・東レ株式会社製XIAMETER™ CP-21 Brown Rubber Additive Pigment) 0.2質量部を均一に混合して、フッロシリコンゴム組成物(1)を調製した。

[0061] [参考例2]

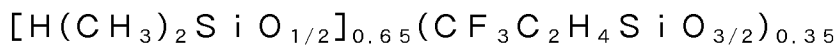
参考例1で調製したフロロシリコーンゴムベースコンパウンド 100質量部に、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン 2.8質量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン 0.9質量部、および酸化鉄(II)の顔料ペースト(ダウ・東レ株式会社製XIAMETER™ CP-21 Brown Rubber Additive Pigment) 0.2質量部を均一に混合して、フロロシリコーンゴム組成物(2)を調製した。

[0062] [参考例3]

参考例1で調製したフロロシリコーンゴムベースコンパウンド 100質量部に、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン 2.8質量部(フロロシリコーンゴムベースコンパウンド中の全ビニル基1モルに対して、ケイ素原子結合水素原子が3.5モルとなる量)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体を、ウィリアムス可塑性が165であり、分子鎖両末端が実質的にジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、その一部がヒドロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基の含有量=0.07質量%)で希釈したヒドロシリル化反応用触媒(白金含有量=0.02質量%) 2.9質量部、1-エチニル-シクロヘキサノール 0.6質量部、および酸化鉄(III)の顔料ペースト(ダウ・東レ株式会社製XIAMETER™ CP-21 Brown Rubber Additive Pigment) 0.2質量部を均一に混合して、フロロシリコーンゴム組成物(3)を調製した。

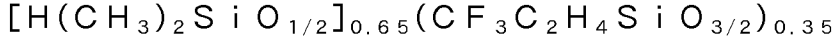
[0063] [参考例4]

参考例1で調製したフロロシリコーンゴムベースコンパウンド 100質量部に、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン 0.9質量部、および酸化鉄(III)の顔料ペースト(ダウ・東レ株式会社製XIAMETER™ CP-21 Brown Rubber Additive Pigment) 0.2質量部を均一

に混合して、フロロシリコンゴム組成物（４）を調製した。

[0064] [参考例 5]

n-ヘプタン 92 質量部、テトラエトキシシラン 0.2 質量部、エチルポリシリケート 4 質量部、テトラ(n-ブチル)チタネート 4 質量部、および平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン 10.2 質量部を均一に混合して、プライマー組成物（１）を調製した。

[0065] [参考例 6]

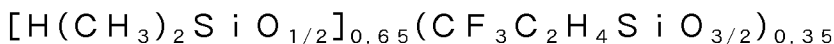
n-ヘプタン 94 質量部、アリルトリメトキシシラン 4.2 質量部、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（この溶液中の白金含有量=0.6 質量%） 0.5 質量部、およびテトラ(n-ブチル)チタネート 1.4 質量部を均一に混合して、プライマー組成物（２）を調製した。

[0066] [参考例 7]

n-ヘプタン 92 質量部、テトラエトキシシラン 0.2 質量部、エチルポリシリケート 4 質量部、およびテトラ(n-ブチル)チタネート 4 質量部を均一に混合して、プライマー組成物（３）を調製した。

[0067] [参考例 8]

n-ヘプタン 94 質量部、アリルトリメトキシシラン 4.2 質量部、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（この溶液中の白金含有量=0.6 質量%） 0.5 質量部、テトラ(n-ブチル)チタネート 1.4 質量部、および平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン 10.1 質量部を均一に混合して、プライマー組成物（４）を調製した。

[0068] [実施例 1~4、比較例 1~6]

縦6cm、横2.5cmのステンレススチール板の片面の片端に、テフロン（登録商標）粘着テープを貼付けて被着体を作製した。そしてそのテフロン（登録商標）粘着テープが貼られていない部分にプライマー組成物を塗布し、室温にて60分間放置して風乾させた。風乾後、フロロシリコンゴム組成物を該ステンレススチール板全面に厚さ2mmとなるような量塗布し、次いで圧力200kgf/cm²、温度170℃の条件で10分間加熱圧着して硬化させて、接着試験体を得た。得られた接着試験体についてテフロン（登録商標）粘着テープをはがしたところ、プライマー組成物を予め塗布していた部分にのみフロロシリコンゴムが接着していた。このフロロシリコンゴムのステンレススチールに対する90°の剥離接着強さを、JIS K 6854で定められた方法に準じて測定した。また、試験後のフロロシリコンゴムの接着部分の剥離状態を観察した。凝集破壊した場合には凝集破壊率（凝集破壊部分面積／全接着面積）を測定した。測定結果から硬化接着性を次に示す4段階に分けて評価し、この結果を表1および表2に示した。

◎：100%凝集破壊（100%ゴム層で破断）

○：50～99%凝集破壊

△：0～49%凝集破壊

×：100%界面剥離

[0069] [表1]

	実 施 例			
	1	2	3	4
フロロシリコンゴム組成物の種類	(1)	(2)	(3)	(3)
プライマー組成物の種類	(1)	(2)	(1)	(2)
接着性	○	○	○	○
接着強度(N/mm)	2.0	1.8	2.6	2.3

[0070]

[表2]

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
フロロシリコーンゴム組成物の種類	(3)	(1)	(4)	(1)	(2)	(4)
プライマー組成物の種類	(3)	(4)	(2)	(3)	(3)	(1)
接着性	△	×	×	×	×	×
接着強度(N/mm)	1.2	0.3	0.5	0.5	0.4	0.4

[0071] [実施例5～8]

縦6cm、横2.5cmのポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂板の片面の片端に、テフロン（登録商標）粘着テープを貼付けて被着体を作成した。そしてそのテフロン（登録商標）粘着テープが貼られていない部分にこのプライマー組成物を塗布し、室温にて60分間放置して風乾させた。風乾後、フロロシリコーンゴム組成物を該PBT樹脂板全面に厚さ2mmとなるような量塗布し、次いで圧力200kgf/cm²、温度170℃の条件で10分間加熱圧着して硬化させて、接着試験体を得た。得られた接着試験体についてテフロン（登録商標）粘着テープをはがしたところ、プライマー組成物を予め塗布していた部分にのみフロロシリコーンゴムが接着していた。このフロロシリコーンゴムのPBT樹脂板に対する90°の剥離接着強さを、JIS K 6854で定められた方法に準じて測定した。また、試験後のフロロシリコーンゴムの接着部分の剥離状態を観察した。凝集破壊した場合には凝集破壊率（凝集破壊部分面積／全接着面積）を測定した。測定結果から硬化接着性を次に示す4段階に分けて評価し、この結果を表3に示した。

◎：100%凝集破壊（100%ゴム層で破断）

○：50～99%凝集破壊

△：0～49%凝集破壊

×：100%界面剥離

[0072]

[表3]

	実 施 例			
	5	6	7	8
フロロシリコーンゴム組成物の種類	(1)	(3)	(2)	(3)
プライマー組成物の種類	(1)	(1)	(2)	(2)
接着性	○	○	○	○
接着強度(N/mm)	1.8	2.3	2.5	2.0

産業上の利用可能性

[0073] 本発明の製造方法で得られるフロロシリコーンゴム積層体は、フロロシリコーンゴム層と基材との接着性が優れており、フロロシリコーンゴムが耐熱性および耐燃料油性が優れているので、定着ロールや紙送りロール等のロール部品；自動車、航空機等の輸送機部品や石油海運機器部品；ダイヤフラム部品として好適である。

符号の説明

- [0074]
- 1 基材
 - 2 プライマー層
 - 3 フロロシリコーンゴム層

請求の範囲

[請求項1] 下記工程（１）～（２）から少なくともなる、フロロシリコーンゴム積層体の製造方法。

（１）基材にプライマー組成物を塗布し、次いで、乾燥または硬化により、前記基材の表面にプライマー層を形成する工程；

（２）前記プライマー層にフロロシリコーンゴム組成物を接触させ、次いで、該組成物の硬化により、前記プライマー層にフロロシリコーンゴムを接着する工程、

ここで、

前記フロロシリコーンゴム組成物は、白金系触媒および／またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有し、

前記プライマー組成物は、白金系触媒またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有し、

ただし、

前記プライマー組成物は白金系触媒およびケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを同時に含有せず、

前記プライマー組成物または前記フロロシリコーンゴム組成物のいずれか一方は、白金系触媒またはケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンを含有する。

[請求項2] 基材が金属またはプラスチックである、請求項 1 記載の方法。

[請求項3] フロロシリコーンゴム組成物が、

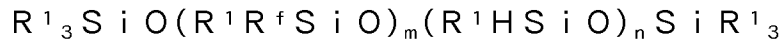
（a）（a 1）一分子中に、少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも 20 モル％がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分（a 1）と（a 2）

一分子中に、少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも 20 モル％未満であるオルガノポリシロキサンとの混合物；

- (b) 有機パーオキサイド；および
- (c) 白金系触媒
- から少なくともとなり、
- プライマー組成物が、
- (d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；
- (e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および
- (f) 縮合反応用触媒
- から少なくともなる、請求項1記載の方法。

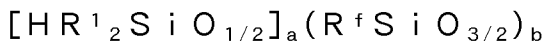
[請求項4]

(d) 成分が、下記一般式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～20の一価炭化水素基、 R^f は同じかまたは異なるフロロアルキル基、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数、かつ、 m と n の合計は5～100の整数である。)

で表されるフロロシロキサン、または下記平均単位式：



(式中、 R^1 および R^f は前記と同じであり、 a 、 b は、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。)

で表されるフロロシロキサンから選ばれる少なくとも一種である、請求項3記載の方法。

[請求項5]

フロロシリコーンゴム組成物が、

- (a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロ

キサンの混合物；

(b) 有機パーオキサイド；および

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；

から少なくともなり、

プライマー組成物が、

(c) 白金系触媒；

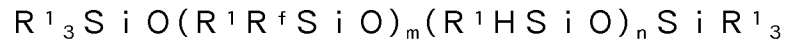
(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反応用触媒

から少なくともなる、請求項1記載の方法。

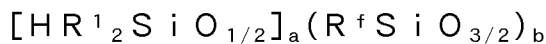
[請求項6]

(d) 成分が、下記一般式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～20の一価炭化水素基、 R^f は同じかまたは異なるフロロアルキル基、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数、かつ、 m と n の合計は5～100の整数である。)

で表されるフロロシロキサン、または下記平均単位式：



(式中、 R^1 および R^f は前記と同じであり、 a 、 b は、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。)

で表されるフロロシロキサンから選ばれる少なくとも一種である、請求項5記載の方法。

[請求項7]

フロロシリコーンゴム組成物が、

(a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素

原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンとの混合物；

(c) 白金系触媒；および

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンから少なくともなり、プライマー組成物が、

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサン；

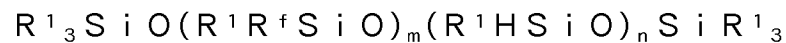
(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反应用触媒

から少なくともなる、請求項1記載の方法。

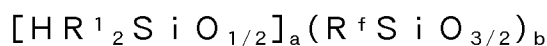
[請求項8]

(d) 成分が、下記一般式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～20の一価炭化水素基、 R^f は同じかまたは異なるフロロアルキル基、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数、かつ、 m と n の合計は5～100の整数である。)

で表されるフロロシロキサン、または下記平均単位式：



(式中、 R^1 および R^f は前記と同じであり、 a 、 b は、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。)

で表されるフロロシロキサンから選ばれる少なくとも一種である、請求項7記載の方法。

[請求項9]

フロロシリコーンゴム組成物が、

(a) (a1) 一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも20モル%がフロロアルキル基であるオルガノポリシロキサン、または前記成分(a1)と(a2)一分子中に、少なくとも2個のアルケニル基を有し、フロロアルキル

基を有さないか、またはフロロアルキル基を有するとしても、ケイ素原子結合全有機基の多くとも20モル%未満であるオルガノポリシロキサンとの混合物；

(c) 白金系触媒；および

(d) ケイ素原子結合水素原子含有フロロシロキサンから少なくともなり、プライマー組成物が、

(c) 白金系触媒；

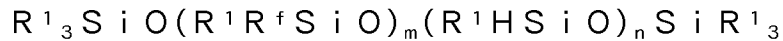
(e) アルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物；および

(f) 縮合反応用触媒

から少なくともなる、請求項1記載の方法。

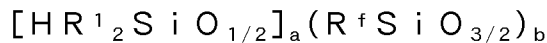
[請求項10]

(d) 成分が、下記一般式：



(式中、 R^1 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～20の一価炭化水素基、 R^f は同じかまたは異なるフロロアルキル基、 m は1以上の整数、 n は2以上の整数、かつ、 m と n の合計は5～100の整数である。)

で表されるフロロシロキサン、または下記平均単位式：



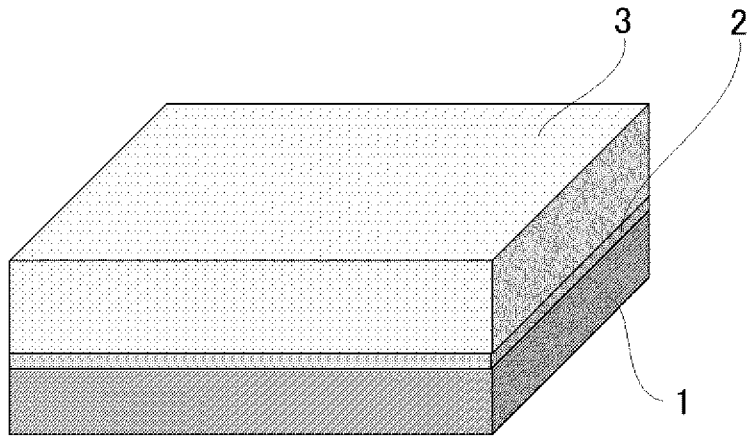
(式中、 R^1 および R^f は前記と同じであり、 a 、 b は、それぞれ、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、かつ $a + b = 1$ を満たす数である。)

で表されるフロロシロキサンから選ばれる少なくとも一種である、請求項9記載の方法。

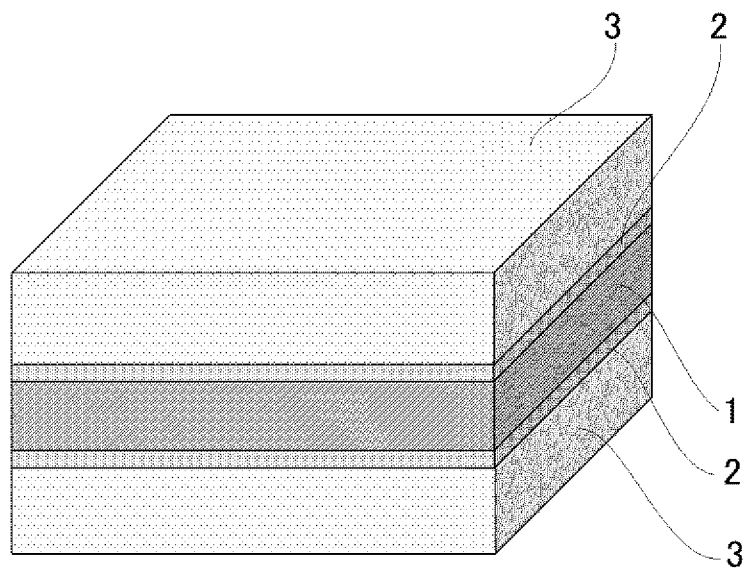
[請求項11]

請求項1乃至10のいずれか1項記載の方法により得られる、フロロシリコーンゴムと基材からなるフロロシリコーンゴム積層体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/037094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. B05D1/38(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B25/20(2006.01)i,
 B32B27/30(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i
 FI: B05D1/38, B05D7/24302L, B05D7/24302Y, B32B25/20, B32B27/30D,
 C08L83/05, C08L83/07
 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. B05D1/00-7/26, B32B1/00-43/00, C08L83/05, C08L83/07, C09D5/00-
 5/46, 183/00-183/16, C09J5/00-5/10, C08J7/04-7/06

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 9-268257 A (DOW CORNING TORAY SILICON CO., LTD.) 14 October 1997 (1997-10-14), claims 1, 5, paragraphs [0001], [0004]-[0013], [0016], [0023]	1, 2, 5, 11 6, 9-10
Y	JP 2-28259 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 30 January 1990 (1990-01-30), claims (1), (5), (8)-(9), (15)-(16), page 5, upper left column, line 6 to page 10, lower right column, line 2	6, 9-10
A	JP 2005-82669 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 31 March 2005 (2005-03-31), whole document	1-11
A	JP 6-306333 A (TOSHIBA SILICONES CO., LTD.) 01 November 1994 (1994-11-01), whole document	1-11
A	JP 2002-194103 A (CANON INC.) 10 July 2002 (2002-07-10), whole document	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 November 2020	Date of mailing of the international search report 01 December 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/JP2020/037094

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 5-86352 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 06 April 1993 (1993-04-06), whole document	1-11
A	JP 61-278582 A (TORAY DOW CORNING SILICONE CO., LTD.) 09 December 1986 (1986-12-09), whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/037094

JP 9-268257 A	14 October 1997	EP 798344 A2 claims 1, 9, page 2, line 3 to page 3, line 59, example 1
JP 2-28259 A	30 January 1990	EP 342809 A2 claims 1, 5, 8-9, 15-16, page 3, line 38 to page 7, line 58 KR 10-1990-0018289 A
JP 2005-82669 A	31 March 2005	US 2005/0054762 A1 whole document
JP 6-306333 A	01 November 1994	(Family: none)
JP 2002-194103 A	10 July 2002	(Family: none)
JP 5-86352 A	06 April 1993	EP 534472 A1 whole document
JP 61-278582 A	09 December 1986	US 4681636 A whole document EP 207634 A2

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 1/38(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; B32B 25/20(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; C08L 83/05(2006.01)i; C08L 83/07(2006.01)i FI: B05D1/38; B05D7/24 302L; B05D7/24 302Y; B32B25/20; B32B27/30 D; C08L83/05; C08L83/07</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B05D1/00-7/26; B32B1/00-43/00; C08L83/05; C08L83/07; C09D5/00-5/46, 183/00-183/16; C09J5/00-5/10; C08J7/04-7/06</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			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
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									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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 9-268257 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 14.10.1997 (1997-10-14) 請求項1, 5, [0001], [0004]-[0013], [0016], [0023]	1, 2, 5, 11								
Y		6, 9-10								
Y	JP 2-28259 A (ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュアリング カンパニー) 30.01.1990 (1990-01-30) 特許請求の範囲(1), (5), (8)-(9), (15)-(16), 第5頁左上欄第6行-第10頁右下欄第2行	6, 9-10								
A	JP 2005-82669 A (信越化学工業株式会社) 31.03.2005 (2005-03-31) 文献全体	1-11								
A	JP 6-306333 A (東芝シリコーン株式会社) 01.11.1994 (1994-11-01) 文献全体	1-11								
A	JP 2002-194103 A (キヤノン株式会社) 10.07.2002 (2002-07-10) 文献全体	1-11								
<p><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。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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）	<p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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									
19.11.2020	01.12.2020									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
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	伊藤 寿美 4S 4143									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3474									

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
A	JP 5-86352 A (信越化学工業株式会社) 06.04.1993 (1993 - 04 - 06) 文献全体	1-11
A	JP 61-278582 A (トーレ・シリコン株式会社) 09.12.1986 (1986 - 12 - 09) 文献全体	1-11

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/JP2020/037094

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-268257 A	14.10.1997	EP 798344 A2 claims1,9,page2;line3- page3;line59,Example1	
JP 2-28259 A	30.01.1990	EP 342809 A2 claims1,5,8-9,15-16, page3;line38-page7;line58 KR 10-1990-0018289 A	
JP 2005-82669 A	31.03.2005	US 2005/0054762 A1 whole document	
JP 6-306333 A	01.11.1994	(ファミリーなし)	
JP 2002-194103 A	10.07.2002	(ファミリーなし)	
JP 5-86352 A	06.04.1993	EP 534472 A1 whole document	
JP 61-278582 A	09.12.1986	US 4681636 A whole document EP 207634 A2	