

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年2月27日 (27.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/016385 A1

(51) 国際特許分類: C08J 7/04, 7/00, C08L 21/00, 27/12, 33/20, C08K 5/541, C08C 4/00, 19/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08116

(22) 国際出願日: 2002年8月8日 (08.08.2002)

(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2001-249917 2001年8月21日 (21.08.2001) JP
特願2001-369468 2001年12月4日 (04.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 藤倉ゴム工業株式会社 (FUJIKURA RUBBER LTD.) [JP/JP]; 〒141-0031 東京都品川区西五反田2丁目11番20号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 秀剛

(TAKAHASHI, Hidetaka) [JP/JP]; 〒331-0052 埼玉県さいたま市三橋1丁目840番地 藤倉ゴム工業株式会社大宮工場内 Saitama (JP). 沢田 英夫 (SAWADA, Hideo) [JP/JP]; 〒636-0311 奈良県磯城郡田原本町八尾572-7 Nara (JP).

(74) 代理人: 愛智 宏 (AICHI, Hiroshi); 〒101-0052 東京都千代田区神田小川町3丁目10番地19 西村ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF RUBBER, PROCESS FOR PRODUCTION OF RUBBER ARTICLES, RUBBER COMPOSITIONS, RUBBER MOLDINGS, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ゴムの表面処理方法、ゴム製品の製造方法、ゴム組成物、ゴム成形品およびその製造方法

(57) Abstract: The invention relates to a method for surface treatment of rubber by joining both a specific fluorine compound having fluoroalkyl groups at both of the ends and a silane coupling agent to the vicinity of surface of a rubber; a process for production of rubber articles; rubber compositions, rubber articles, and rubber moldings, produced by the process; and a process for production of rubber moldings. The method for surface treatment comprises the step of making the above compound and the above agent present in the vicinity of surface of a rubber substrate and the step of heat-treating the resulting rubber substrate, and the process for production comprises the step of molding a rubber composition obtained by blending a rubber with a silane coupling agent and kneading the resulting blend to thereby obtain a molded article made of a crosslinked rubber, the step of making the above specific fluorine compound adhere to the surface of the molded article, and the step of heat-treating the resulting molded article.

[続葉有]

WO 03/016385 A1



(57) 要約:

本願はフルオロアルキル基を分子両末端に有する特定のフッ素系化合物およびシランカップリング剤を表面近傍に結合させた、ゴムの表面処理方法、ゴム製品の製造方法およびこれにより製造されるゴム組成物、ゴム製品、ゴム成型品、ゴム成型品の製造方法に関する。

本発明の表面処理方法は、上記2種の化合物を、ゴム基材の表面近傍に存在させる工程と、当該ゴム基材を加熱処理する工程を含む。または本発明の製造方法は、シランカップリング剤を配合・混練してなるゴム組成物を成形加工することにより、架橋ゴムからなる成形体を得る工程、この成形体表面に特定のフッ素系化合物を付着させる工程、当該成形体を加熱処理する工程を含む。

明 細 書

ゴムの表面処理方法、ゴム製品の製造方法、ゴム組成物、ゴム成形品およびその製造方法

技 術 分 野

本発明は、ゴムの表面処理方法に関し、更に詳しくは、フルオロアルキル基を含有する基を分子両末端に有するフッ素系化合物に由来の構造を、ゴム基材の表面近傍における架橋ゴムのポリマー主鎖に确实かつ効率的に結合させることのできるゴムの表面処理方法に関する。

また、本発明は、ゴム製品の製造方法に関し、更に詳しくは、フルオロアルキル基を含有する基を分子両末端に有するフッ素系化合物に由来の構造が、成形体の表面近傍における架橋ゴムのポリマー主鎖に确实に結合されてなるゴム製品を製造する方法に関する。

また、本発明は、ゴム組成物、ゴム成形品およびその製造方法に関し、更に詳しくは、フルオロアルキル基を含有する基を分子両末端に有するフッ素系化合物を構成成分とする新規なゴム組成物、当該フッ素系化合物に由来の構造が架橋ゴムのポリマー主鎖に結合されてなるゴム成形品、およびそのようなゴム成形品を好適に製造する方法に関する。

背 景 技 術

〔従来の技術〕

従来、フルオロアルキル基を分子両末端に有し、中間鎖に官能基が結合されてなるフッ素系化合物（オリゴマー）により樹脂の表面を処理する方法が知られている。樹脂の表面処理に適用される当該フッ素系化合物は、分子両末端におけるフルオロアルキル基が共有結合を介して中間鎖に結合されているので、非粘着性、表面潤滑性、撥水撥油性、防汚性、抗菌性および生理活性の付与など、表面処

理による所期の効果を長期にわたり発現することができる。

かかるフッ素系化合物による樹脂の処理方法（表面処理された樹脂製品の製造方法）として、下記（１）および（２）の方法が紹介されている。

（１）当該フッ素系化合物を樹脂とともに有機溶剤に溶解した後、当該有機溶剤を除去する方法（特開平１１－２４６５７３号公報参照）。

（２）当該フッ素系化合物を光重合性モノマーに溶解して光硬化性の組成物を調製し、当該組成物を樹脂（プラスチック）の表面に塗布し、形成された塗膜を光硬化させる方法（特開平１０－２４５４１９号公報参照）。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかして、このようなフッ素系化合物をゴム製品に適用すること、すなわち、当該フッ素系化合物を使用してゴムの表面を処理すること（表面処理されたゴム製品を製造すること）ができれば望ましい。

しかしながら、上記（１）および（２）の方法は、『樹脂』の処理方法（樹脂製品の製造方法）としては適しているものの、これらの方法に従って『ゴム』を処理しても、撥水撥油性や防汚性などの表面特性の良好なゴム製品を得ることはできなかった。

そこで、本発明者らは、さらに下記（３）乃至（５）の方法を試みた。

（３）未架橋ゴムからなる成形体（ゴム基材）を、当該フッ素系化合物の溶液中に浸漬し、乾燥後、当該成形体を加熱処理することにより、ゴムを架橋させるとともに、当該成形体の表面に被膜（表面処理層）を形成する方法。

（４）架橋ゴムからなる成形体（ゴム基材）を、当該フッ素系化合物の溶液中に浸漬し、乾燥後、当該成形体を加熱処理することにより、当該成形体の表面に被膜（表面処理層）を形成する方法。

（５）当該フッ素系化合物を、架橋剤と共に未架橋のゴムに配合混練してゴム組成物を調製し、これを成形加工する方法。

しかしながら、上記（３）および（４）の方法においては、形成される被膜（表面処理層）の成形体（ゴム基材）に対する密着力が小さく、当該被膜が容易に

剝離してしまい実用的ではない。また、被膜を構成するフッ素系化合物が種々の溶剤に溶解されやすいために、上記（３）または（４）の方法によって得られたゴム製品に溶剤を接触させると、当該被膜が溶剤に浸食・溶解されて、成形体の表面から除去されてしまう。

一方、上記（５）の方法によって得られたゴム成形品の表面には、当該フッ素系化合物が析出（ブルームまたはブリード）し、これに由来のフッ素原子を当該ゴム成形品の表面近傍に偏在させることができた。

しかしながら、上記のようにして得られたゴム成形品に溶剤を接触させると、その表面に析出したフッ素系化合物が当該溶剤に溶解されて表面から流出してしまい、この結果、フッ素系化合物によって付与された成形品の表面特性（例えば、撥水撥油性や生理活性）が減殺されまたは消滅してしまう、という問題がある。

発 明 の 開 示

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。

本発明の第１の目的は、フルオロアルキル基を含有する基を分子両末端に有し、中間鎖に官能基が結合されてなるフッ素系化合物に由来の構造を、ゴム基材の表面近傍における架橋ゴムのポリマー主鎖に確実かつ効率的に結合させることができ、当該フッ素系化合物による表面処理効果を、種々の溶剤との接触によっても消滅または減殺されることなく安定的に発現させることのできるゴムの表面処理方法を提供することにある。

本発明の第２の目的は、フルオロアルキル基を含有する基を分子両末端に有し、中間鎖に官能基が結合されてなるフッ素系化合物に由来の構造を、成形体（ゴム基材）の表面近傍における架橋ゴムのポリマー主鎖に確実かつ効率的に結合させることができ、当該フッ素系化合物による表面処理効果を、種々の溶剤との接触によっても消滅または減殺されることなく安定的に発現することのできるゴム製品を製造することができるゴム製品の製造方法を提供することにある。

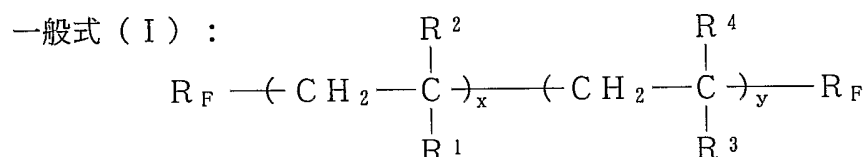
本発明の第３の目的は、フルオロアルキル基を含有する基を分子両末端に有し

、中間鎖に官能基が結合されてなるフッ素系化合物を含む新規なゴム組成物であって、これを成形加工して得られる架橋ゴムの成形品に、種々の溶剤との接触によっても消滅または減殺されることのない安定した表面特性を付与することができるゴム組成物を提供することにある。

本発明の第4の目的は、少なくとも表面近傍において、前記フッ素系化合物に由来の構造が架橋ゴムのポリマー主鎖に確実かつ効率的に結合されている結果、種々の溶剤と接触させても消滅または減殺されることのない安定した表面特性を発現することができるゴム成形品およびそ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〕

請求項1に係る本発明のゴムの表面処理方法は、下記一般式(I)で示されるフッ素系化合物(以下、「特定のフッ素系化合物」ともいう。)と、シランカップリング剤とを、未架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる工程と；当該ゴム基材を加熱処理する工程とを含むことを特徴とする。



(式中、 R_F はフルオロアルキル基を含有する基、 R^1 は、加水分解性基との反応性を有する官能基、 R^2 は、水素原子またはアルキル基、 R^3 および R^4 は、同一または異なる、水素原子または1価の有機基を表す。 x は1~100の整数であり、 y は0~500の整数である。)

特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とが表面近傍に存在しているゴム基材(未架橋ゴム)を加熱処理することによって、当該ゴム基材を構成するゴムが架橋するとともに、当該ゴムのポリマー主鎖に、シランカップリング剤を介して、特定のフッ素系化合物に由来の構造を結合させることができる。

すなわち、加熱処理されるゴム基材の表面近傍においては、(i)ゴムの架橋反応、(ii)特定のフッ素系化合物の有する官能基(R^1)と、シランカップリ

ング剤の有する加水分解性基との反応、(iii) シランカップリング剤の有する反応性有機官能基と、ゴムのポリマー主鎖との反応が起こる。

このように、特定のフッ素系化合物に由来の構造とシランカップリング剤との間、および、シランカップリング剤とゴムのポリマー主鎖との間に化学的な結合が形成されるため、特定のフッ素系化合物に由来の構造（表面処理層）は、ゴム基材に対して強固に密着することになる。

さらに、特定のフッ素系化合物の有する官能基と、シランカップリング剤の有する加水分解性基との反応により形成されるハイブリッドは、熱安定性および化学的安定性に優れ、特定のフッ素系化合物に対して良溶媒である種々の溶剤に対しても不溶性または難溶性となるため、当該フッ素系化合物による表面処理効果を、種々の溶剤との接触によっても消滅または減殺されることなく安定的に発現させることができるようになり、当該ゴムの耐薬品性（耐油性・耐溶剤性）を格段に向上させることができる。

請求項1に係る本発明のゴムの表面処理方法においては、下記の実施形態が好ましい。

(a) 未架橋ゴムからなるゴム基材の表面にシランカップリング剤の溶液を塗布することにより、当該シランカップリング剤を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させるとともに、当該ゴム基材の表面に特定のフッ素系化合物の溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(b) 未架橋ゴムからなるゴム基材の表面に、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物と、当該シランカップリング剤とを当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(c) 未架橋ゴムからなるゴム基材をシランカップリング剤の溶液中に浸漬することにより、当該シランカップリング剤を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させるとともに、当該ゴム基材を特定のフッ素系化合物の溶液中に浸漬する

ことにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(d) 未架橋ゴムからなるゴム基材を、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物と、当該シランカップリング剤とを当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(e) シランカップリング剤をゴムに配合して混練することにより、当該シランカップリング剤を未架橋ゴムからなるゴム基材の少なくとも表面近傍に存在させるとともに、当該ゴム基材の表面に特定のフッ素系化合物の溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(f) シランカップリング剤をゴムに配合して混練することにより、当該シランカップリング剤を未架橋ゴムからなるゴム基材の少なくとも表面近傍に存在させるとともに、当該ゴム基材を特定のフッ素系化合物の溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(g) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R^1 で表される官能基がアルコキシシリル基またはアルコキシアルコキシシリル基であること。

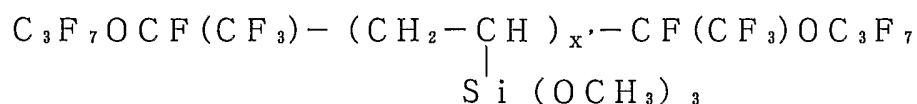
(h) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R^1 で表される官能基がトリメトキシシリル基であること。

(i) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R_F で表されるフルオロアルキル基を含有する基が、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-C_7F_{15}$ または $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_pOC_3F_7$ (式中、 p は 0, 1 もしくは 2 である) で表されること。

(j) 特定のフッ素系化合物が、下記式 (1) で示される化合物であること。

(k) 前記シランカップリング剤の有する反応性有機官能基がメルカプト基またはビニル基であること。

式 (1) :



(式中、 x' は 2 または 3 である。)

請求項 13 に係る本発明のゴムの表面処理方法は、上記一般式 (I) で示される特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを、架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる工程と；当該ゴム基材を加熱処理する工程とを含むことを特徴とする。

特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とが表面近傍に存在しているゴム基材（架橋ゴム）を加熱処理することにより、当該ゴム基材を構成する架橋ゴムのポリマー主鎖に、シランカップリング剤を介して、特定のフッ素系化合物に由来の構造を結合させることができる。

すなわち、加熱処理されるゴム基材の表面近傍においては、(i) 特定のフッ素系化合物の有する官能基 (R^1) と、シランカップリング剤の有する加水分解性基との反応、(ii) シランカップリング剤の有する反応性有機官能基と、架橋ゴムのポリマー主鎖との反応が起こる。

このように、特定のフッ素系化合物に由来の構造とシランカップリング剤との間、および、シランカップリング剤と架橋ゴムのポリマー主鎖との間に化学的な結合が形成されるため、特定のフッ素系化合物に由来の構造（表面処理層）は、ゴム基材に対して強固に密着することになる。

さらに、特定のフッ素系化合物の有する官能基と、シランカップリング剤の有する加水分解性基との反応により形成されるハイブリッドは、熱安定性および化学的安定性に優れ、特定のフッ素系化合物に対して良溶媒である種々の溶剤に対しても不溶性または難溶性となるため、当該フッ素系化合物による表面処理効果を、種々の溶剤との接触によっても消滅または滅殺されることなく安定的に発現させることができるようになり、当該ゴムの耐薬品性（耐油性・耐溶剤性）を格

段に向上させることができる。

請求項 1 3 に係る本発明のゴムの表面処理方法においては、下記の実施形態が好ましい。

(a) 架橋ゴムからなるゴム基材の表面にシランカップリング剤の溶液を塗布することにより、当該シランカップリング剤を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させるとともに、当該ゴム基材の表面に特定のフッ素系化合物の溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(b) 架橋ゴムからなるゴム基材の表面に、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物と、当該シランカップリング剤とを当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(c) 架橋ゴムからなるゴム基材をシランカップリング剤の溶液中に浸漬することにより、当該シランカップリング剤を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させるとともに、当該ゴム基材を特定のフッ素系化合物の溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(d) 架橋ゴムからなるゴム基材を、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物と、当該シランカップリング剤とを当該ゴム基材の表面近傍に存在（付着）させること。

(e) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R^1 で表される官能基がアルコキシシリル基またはアルコキシアルコキシシリル基であること。

(f) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R^1 で表される官能基がトリメトキシシリル基であること。

(g) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R_F で表されるフルオロアルキル基を含有する基が、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-C_7F_{15}$ または $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_pO$

C₃F₇（式中、pは0，1もしくは2である）で表されること。

（h）特定のフッ素系化合物が、上記式（1）で示される化合物であること。

（i）前記シランカップリング剤の有する反応性有機官能基がメルカプト基またはビニル基であること。

請求項23に係る本発明のゴム製品の製造方法は、原料ゴム100質量部に対して0.5～5質量部のシランカップリング剤を配合・混練してなるゴム組成物を成形加工することにより、架橋ゴムからなる成形体を得る工程と、

この成形体の表面に、特定のフッ素系化合物を付着させる工程と、

特定のフッ素系化合物が表面に付着された当該成形体を加熱処理する工程とを含むことを特徴とする。

シランカップリング剤の存在下にゴムを架橋させることにより、当該架橋反応とともに、シランカップリング剤の有する反応性有機官能基と、ゴムのポリマー主鎖との反応が起こり、これにより、シランカップリング剤がポリマー主鎖に結合された架橋ゴムが得られる。

そして、この架橋ゴムからなる成形体の表面に、特定のフッ素系化合物を付着させた後、当該成形体を加熱処理することにより、当該成形体の表面近傍において、特定のフッ素系化合物の有する官能基（R¹）と、ポリマー主鎖に結合されているシランカップリング剤の有する加水分解性基とが反応する。

この結果、成形体の表面近傍における架橋ゴムのポリマー主鎖に、シランカップリング剤を介して、特定のフッ素系化合物に由来の構造を結合させることができる。

このように、特定のフッ素系化合物に由来の構造とシランカップリング剤との間、および、シランカップリング剤と架橋ゴムのポリマー主鎖との間に化学的な結合が形成されるため、特定のフッ素系化合物に由来の構造（表面処理層）は、ゴム基材である成形体の表面に対して強固に密着することになる。

さらに、特定のフッ素系化合物の有する官能基と、シランカップリング剤の有

する加水分解性基との反応により形成されるハイブリッドは、熱安定性および化学的安定性に優れ、特定のフッ素系化合物に対して良溶媒である種々の溶剤に対しても不溶性または難溶性となるため、得られるゴム製品の耐薬品性（耐油性・耐溶剤性）を格段に向上させることができる。

請求項 23 に係る本発明のゴム製品の製造方法においては、下記の実施形態が好ましい。

(a) 前記成形体の表面に、特定のフッ素系化合物の溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物を当該成形体の表面に付着させること。

(b) 前記成形体を、特定のフッ素系化合物の溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物を当該成形体の表面に付着させること。

(c) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R^1 で表される官能基がアルコキシシリル基またはアルコキシアルコキシシリル基であること。

(d) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R^1 で表される官能基がトリメトキシシリル基であること。

(e) 特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R_F で表されるフルオロアルキル基を含有する基が、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-C_7F_{15}$ または $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_pOC_3F_7$ (式中、 p は 0, 1 もしくは 2 である) で表されること。

(f) 特定のフッ素系化合物が、上記式 (1) で示される化合物であること。

(g) 前記シランカップリング剤の有する反応性有機官能基がメルカプト基またはビニル基であること。

請求項 31 に係る本発明のゴム組成物は、原料ゴムと、架橋剤と、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを含有することを特徴とする。

請求項 32 に係る本発明のゴム組成物は、上記一般式 (I) の R^1 で表される官能基が、式： $-Si(OR^{11})_3$ (式中、 R^{11} はアルキル基またはアルコキシ

アルキル基を表す。)で表される基であることを特徴とする。

請求項 3 3 に係る本発明のゴム組成物は、原料ゴムと、架橋剤と、上記式 (1) で示される特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを含有することを特徴とする。

特定のフッ素系化合物およびシランカップリング剤を必須の成分とする本発明のゴム組成物を成形加工することにより、[a] ゴムの架橋反応、[b] 特定のフッ素系化合物の有する官能基 (R^1) と、シランカップリング剤の有する加水分解性基との反応 (加水分解後の縮合反応)、[c] シランカップリング剤の有する反応性有機官能基と、ゴムのポリマー主鎖との反応 (結合反応) が起こる。

これにより、少なくとも表面近傍において、シランカップリング剤を介して、架橋ゴムのポリマー主鎖に特定のフッ素系化合物に由来の構造が結合してなるゴム成形品 (本発明のゴム成形品) が得られる。

このように、本発明のゴム成形品の少なくとも表面近傍においては、特定のフッ素系化合物に由来の構造とシランカップリング剤との間、および、シランカップリング剤と架橋ゴムのポリマー主鎖との間に化学的な結合が形成されるため、特定のフッ素系化合物に由来の構造は、架橋ゴムに対して強固に結合することになる。しかも、特定のフッ素系化合物の有する官能基と、シランカップリング剤の加水分解性基との反応 (加水分解後の縮合反応) によって形成されるハイブリッドは、特定のフッ素系化合物に対して良溶媒である種々の溶剤に対しても不溶性または難溶性となる。従って、本発明のゴム成形品にこれらの溶剤を接触させても、その表面特性が消滅または減殺されることはない。

請求項 3 3 に係る本発明のゴム組成物において、原料ゴム 100 質量部に対して、上記式 (1) で示される特定のフッ素系化合物を 1~10 質量部、特に 1~5 質量部含有し、シランカップリング剤を 1~5 質量部、特に 1~3 質量部含有することが好ましい。

請求項 3 6 に係る本発明のゴム組成物は、原料ゴムと、架橋剤と、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤と、シリカとを含有することを特徴とする

。

請求項 3 7 に係る本発明のゴム組成物は、原料ゴムと、架橋剤と、上記式 (1) で示される特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤と、シリカとを含有することを特徴とする。

請求項 3 7 に係る本発明のゴム組成物において、原料ゴム 1 0 0 質量部に対して、上記式 (1) で示される特定のフッ素系化合物を 1 ~ 1 0 質量部、特に 1 ~ 5 質量部含有し、シランカップリング剤を 1 ~ 1 0 質量部、特に 1 ~ 5 質量部含有し、シリカを 5 ~ 5 0 質量部、特に 1 0 ~ 3 0 質量部含有することが好ましい。

。

請求項 4 0 に係る本発明のゴム製品は、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤とを、未架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる工程を含む請求項 1 乃至請求項 1 2 の何れかに記載された本発明の処理方法による表面処理が施されてなる。

請求項 4 1 に係る本発明のゴム製品は、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤とを、架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる工程を含む請求項 1 3 乃至請求項 2 2 の何れかに記載された本発明の処理方法による表面処理が施されてなる。

請求項 4 2 に係る本発明のゴム製品は、本発明の製造方法により得られる。

請求項 4 3 に係る本発明のゴム成形品は、本発明のゴム組成物を成形加工することにより得られる。

請求項 4 4 に係る本発明のゴム成形品の製造方法は、本発明のゴム組成物を成形加工する工程を含む。

[発明の実施の形態]

<ゴムの表面処理方法>

請求項 1 乃至請求項 1 2 に係る本発明の表面処理方法は、上記一般式 (I) で示される特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを、未架橋ゴムから

なるゴム基材の表面近傍に存在させる工程と；当該ゴム基材を加熱処理する工程とを含む点に特徴を有する。

また、請求項13乃至請求項22に係る本発明の表面処理方法は、上記一般式(I)で示される特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを、架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる工程と；当該ゴム基材を加熱処理する工程とを含む点に特徴を有する。

本発明の表面処理方法により処理されるゴム基材（原料ゴム）としては、特に限定されるものではなく、天然ゴム（NR）、イソpreneゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、クロロpreneゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）、エチレンプロピレンゴム（EPM, EPDM）、アクリルゴム（ACM, ANM）、エピクロロヒドリンゴム（CO, ECO）、シリコーンゴム（VMQ, FVMQ）、ウレタンゴム（AU, EU）、フッ素ゴム（FKM, FEPM）などを例示することができる。ゴム基材を構成するゴム組成物中には、架橋剤、架橋促進剤、老化防止剤、充填剤、可塑剤など、従来公知の種々のゴム用配合剤が含有されていてもよい。

本発明の表面処理方法に使用される特定のフッ素系化合物は、フルオロアルキル基を含有する基（ R_F ）を分子両末端に有し、加水分解性基との反応性を有する官能基（ R^1 ）を中間鎖に有する、分子量が500～50,000程度のフッ素系のオリゴマーである。

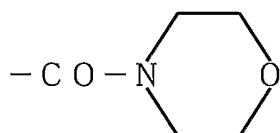
特定のフッ素系化合物を構成するフルオロアルキル基を含有する基（ R_F ）の具体例としては、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ および $-C_7F_{15}$ など $-C_qF_{2q+1}$ （ $q=1\sim 10$ ）で表されるフルオロアルキル基； $-CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]OC_3F_7$ 、および $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_2OC_3F_7$ で表される基（オキシフルオロアルキレン基およびフルオロアルキル基を含有する基）を例示することができ、これらのうち、 $-CF(CF_3)OC_3F_7$ で表される基が特に好ましい。

特定のフッ素系化合物を構成する官能基（ R^1 ）は、加水分解性基との反応性

を有するものであり、これにより、シランカップリング剤との結合が担保される。かかる官能基 (R^1) としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などのアルコキシシリル基；トリ(メトキシメトキシ)シリル基、トリ(メトキシエトキシ)シリル基、トリ(エトキシメトキシ)シリル基、トリ(エトキシエトキシ)シリル基などのアルコキシアルコキシシリル基を挙げることができる。これらのうち、アルコキシシリル基が好ましく、トリメトキシシリル基が特に好ましい。

特定のフッ素系化合物を構成する基 (R^2) は、水素原子またはメチル基などのアルキル基である。

特定のフッ素系化合物を構成する基 (R^3 , R^4) は、同一または異なる基であって、水素原子または1価の有機基であり、ゴムの表面に付与すべき機能などに応じて適宜の基を選択することができる。 R^3 または R^4 で示される有機基としては、 $-CH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COO(CH_2)_2OH$ 、 $-CO-N(CH_3)_2$ 、

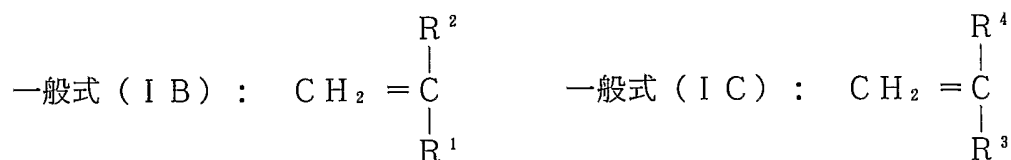
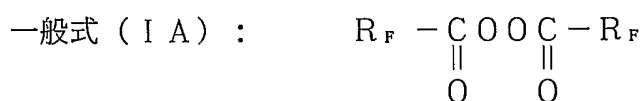


などを挙げることができる。

特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 x は 1~100 の整数とされ、好ましくは 1~50、更に好ましくは 1~10、特に好ましくは 1~5 とされる。

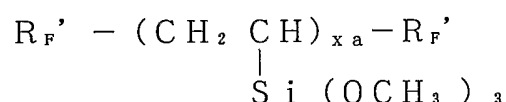
また、 y は 0~500 の整数とされ、好ましくは 0~100、更に好ましくは 0~50、特に好ましくは 0~10、最も好ましくは 0~5 とされる。

上記一般式 (I) で示される特定のフッ素系化合物は、下記一般式 (IA) で示される含フッ素過酸化物の存在下に、下記式 (IB) で示される単量体と、下記式 (IC) で示される単量体とを重合させることにより得ることができる。

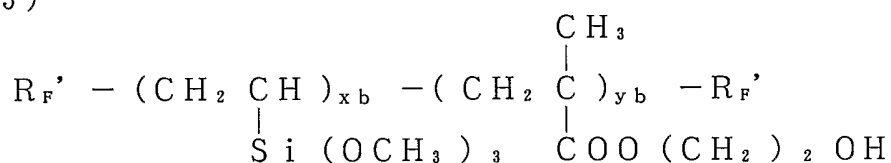


特定のフッ素系化合物を構成する好適な化合物としては、上記式(1)で示される化合物、下記式(2)乃至式(5)で示される化合物を挙げることができる。特に、上記式(1)および下記式(2)で示される化合物は、1分子中に占めるフッ素原子(表面特性の向上に寄与する原子)の割合が大きいため、ゴム基材の表面近傍に高い効率でフッ素原子を存在させることができるので好ましい。

式(2)



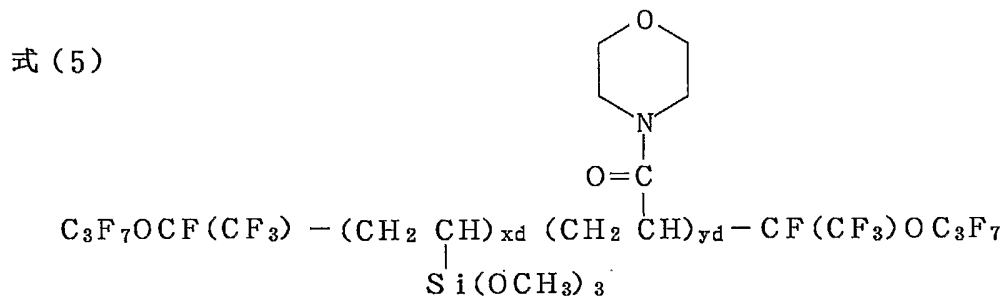
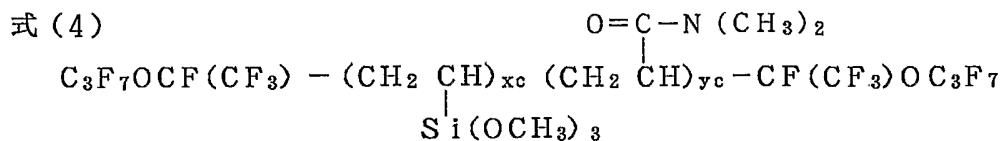
式(3)



[式(2)および式(3)において、 R_F' は、式： $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2$
 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ で示される基である。

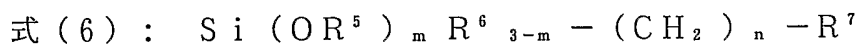
式(2)中、 x_a は1~100の整数である。

式(3)中、 x_b は1~100の整数、 y_b は1~500の整数である。]



〔式(4)中、 x_c は1~10の整数、 y_c は0~100の整数である。式(5)中、 x_d は1~10の整数、 y_d は0~100の整数である。〕

本発明の表面処理方法に使用されるシランカップリング剤は、特定のフッ素系化合物およびゴムのポリマー主鎖のそれぞれと反応して、両者の間に強固な結合を形成する。かかるシランカップリング剤としては、下記式(6)で示されるものを挙げる事ができる。



シランカップリング剤を示す上記式(6)において、 R^5 は、アルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 R^6 はアルキル基を示す。また、 m は1~3の整数、好ましくは3であり、 n は0~5の整数、好ましくは0~3の整数である。

シランカップリング剤の有する加水分解性基〔 $\text{Si}(\text{OR}^5)_m \text{R}^6_{3-m} -$ 〕と、特定のフッ素系化合物の有する官能基(R^1)とが反応することにより、熱安定性および化学的安定性に優れたハイブリッドが形成される。

かかる加水分解性基としては、トリメトキシシリル基などのアルコキシシリル基を挙げる事ができる。

シランカップリング剤を示す上記式(6)において、 R^7 は、ゴムのポリマー主鎖との反応性を有する有機官能基を示す。

ここに、反応性有機官能基 (R^7) としては、アミノ基、メルカプト基、ビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、ウレイド基などを挙げる事ができる。これらのうち、不飽和結合を有するゴムのポリマー主鎖に対して反応性を有するメルカプト基、不飽和結合を有しないゴムのポリマー主鎖に対して反応性を有するビニル基を好適なものとして挙げる事ができる。

このように、ゴムの種類(ポリマー主鎖中の不飽和結合の有無)に応じて、反応性有機官能基 (R^7) を選択することによれば、特定のフッ素系化合物として同一種類の化合物を種々のゴムに対して使用することが可能となる。

請求項1乃至請求項12に係る本発明の表面処理方法においては、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを、未架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる。

請求項13乃至請求項22に係る本発明の表面処理方法においては、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを、架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる。

ここに、「ゴム基材の表面近傍に存在させる」態様には、特定のフッ素系化合物およびシランカップリング剤をゴム基材の表面に付着させる態様のほか、ゴム基材の内部における少なくとも表面近傍に、これらの化合物を含有させる態様が含まれる。

なお、特定のフッ素系化合物およびシランカップリング剤の全量をゴム基材の表面近傍に存在(偏在)させる必要はなく、特定のフッ素系化合物およびシランカップリング剤の少なくとも一方が、ゴム基材の内部に均一に含有されていてもよい。

「未架橋ゴム」からなるゴム基材の表面近傍に、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを存在させる方法(請求項1乃至請求項12)としては、

(i) 未架橋ゴムからなるゴム基材の表面にシランカップリング剤の溶液を塗布するとともに、当該ゴム基材の表面に特定のフッ素系化合物の溶液を塗布する方法、

(ii) 未架橋ゴムからなるゴム基材の表面に、特定のフッ素系化合物とシラン

カップリング剤との混合溶液を塗布する方法、

(iii) シランカップリング剤をゴムに配合して混練することにより未架橋ゴムからなるゴム基材（シランカップリング剤を含有するゴム基材）を形成し、当該ゴム基材の表面に特定のフッ素系化合物の溶液を塗布する方法を挙げることができる。

「架橋ゴム」からなるゴム基材の表面近傍に、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを存在させる方法（請求項 1 3 乃至請求項 2 2）としては、

(iv) 架橋ゴムからなるゴム基材の表面にシランカップリング剤の溶液を塗布するとともに、当該ゴム基材の表面に特定のフッ素系化合物の溶液を塗布する方法、

(v) 架橋ゴムからなるゴム基材の表面に、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液を塗布する方法を挙げることができる。

上記 (ii) および (v) の方法において、「特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液」とは、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とが、適宜の溶剤に溶解された溶液をいう。

上記 (i)、(iii) および (iv) の方法において、「特定のフッ素系化合物の溶液」を構成する溶剤としては、水、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ベンゼン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド (DMSO)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、トルエン、アセトン、ヘキサン、および精密洗浄などの用途に使用される代替フロン (HCF C系, HFC系, PFC系) などを使用することができる。

上記 (i)、(ii)、(iv) および上記 (v) の方法において、「シランカップリング剤の溶液」または「混合溶液」を構成する溶剤としては、メタノール、エタノールおよびヘキサンなどの有機溶剤を使用することができる。

上記 (i)、(iii) および (iv) の方法で使用する「特定のフッ素系化合物の溶液」、並びに上記 (ii) および (v) の方法で使用する「混合溶液」は、酸性またはアルカリ性であることが好ましく、酸性 (pHが6以下、特に3~5) であることが特に好ましい。これにより、特定のフッ素系化合物の有する官能基 (

R¹) と、シランカップリング剤の加水分解性基との反応が効率的に行われ、ハイブリッドの形成が促進される。これらの溶液を酸性とするために添加含有される酸としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸などの有機酸を挙げることができ、これらのうち、酢酸が好ましい。

上記 (iii) の方法において、シランカップリング剤の配合量としては、未架橋ゴムに配合される充填剤の量などによっても異なるが、例えば、原料ゴム 100 質量部あたり 0.5 ~ 2 質量部とされる。

上記 (i) ~ (v) の方法において、特定のフッ素系化合物および/またはシランカップリング剤の溶液を塗布する方法としては、特に限定されるものではないが、当該溶液中にゴム基材を浸漬する方法（浸漬法）が好ましい。

なお、塗布面積の広い大型のゴム基材に対する塗布方法としては、刷毛塗り、吹き付け・噴霧による方法、各種のコーターによる方法などを採用することができる。

特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とが表面近傍に存在しているゴム基材を加熱処理することにより、特定のフッ素系化合物（官能基 R¹ ）と、シランカップリング剤（加水分解性基）とが反応してハイブリッド（特定のフッ素系化合物-シランカップリング剤のハイブリッド）が形成される。また、当該シランカップリング剤（反応性有機官能基 R⁷ ）と、ゴムのポリマー主鎖とが反応して、前記特定のフッ素系化合物に由来の構造を含む当該ハイブリッドが当該ポリマー主鎖に結合する。

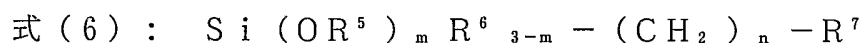
下記式 (7) は、上記式 (1) で示される特定のフッ素系化合物の加水分解物と、上記式 (6) で示されるシランカップリング剤（但し、m = 3）の加水分解物との縮合反応により形成される、シロキサン結合を有するハイブリッド構造の一例を示している。なお、下記式 (7) では、シランカップリング剤とポリマー主鎖との結合状態は示されていないが、本発明の方法により表面処理されたゴム製品において、実際には、当該シランカップリング剤は、有機官能基（R⁷ ）によってゴムのポリマー主鎖と結合している。

本発明の製造方法における成形工程は、シランカップリング剤を配合・混練してなるゴム組成物を成形加工することにより、架橋ゴムからなる成形体を得る工程である。

ここに、「成形加工」とは、ゴム製品の形状を得るとともに、ゴムを架橋することをいう。

本発明の製造方法に使用するゴム（ゴム組成物を構成する原料ゴム）としては、特に限定されるものではなく、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）、エチレンプロピレンゴム（EPM, EPDM）、アクリルゴム（ACM, ANM）、エピクロロヒドリンゴム（CO, ECO）、シリコーンゴム（VMQ, FVMQ）、ウレタンゴム（AU, EU）、フッ素ゴム（FKM, FEPM）などを例示することができる。

本発明の製造方法に使用するシランカップリング剤（ゴム組成物の構成成分）は、加水分解性基および反応性有機官能基を1分子中に含有し、特定のフッ素系化合物および架橋ゴムのポリマー主鎖のそれぞれと反応して、両者の間に強固な化学結合を形成するものである。かかるシランカップリング剤としては、下記式（6）で示されるものを挙げることができる。



シランカップリング剤を示す上記式（6）において、 R^5 は、アルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 R^6 はアルキル基を示す。また、 m は1～3の整数、好ましくは3であり、 n は0～5の整数、好ましくは0～3の整数である。

シランカップリング剤の有する加水分解性基 $[\text{Si}(\text{OR}^5)_m \text{R}^6_{3-m} -]$ と、特定のフッ素系化合物の有する官能基 (R^1) とが反応することにより、熱安定性および化学的安定性に優れたハイブリッドが形成される。

かかる加水分解性基としては、トリメトキシシリル基などのアルコキシシリル基を挙げるすることができる。

シランカップリング剤を示す上記式(6)において、 R^7 は、ゴムのポリマー主鎖との反応性を有する有機官能基を示す。

ここに、反応性有機官能基(R^7)としては、アミノ基、メルカプト基、ビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、ウレイド基などを挙げる事ができる。これらのうち、不飽和結合を有するゴムのポリマー主鎖に対して反応性を有するメルカプト基、不飽和結合を有しないゴムのポリマー主鎖に対して反応性を有するビニル基を好適なものとして挙げる事ができる。

このように、ゴムの種類(ポリマー主鎖中の不飽和結合の有無)に応じて、反応性有機官能基(R^7)を選択することによれば、特定のフッ素系化合物として同一種類の化合物を種々のゴムに対して使用することが可能となる。

ゴム組成物中におけるシランカップリング剤の配合量としては、当該ゴム組成物中に配合される充填剤の量などによっても異なるが、例えば、原料ゴム100質量部あたり0.5~5質量部とされ、好ましくは0.5~2質量部、特に好ましくは0.75~2質量部とされる。シランカップリング剤の配合量が0.5質量部未満である場合には、特定のフッ素系化合物に由来の構造を架橋ゴムのポリマー主鎖に効率的に結合させることができず、所期の処理効果を成形体の表面に付与することができない。他方、5質量部を超えて場合しても、当該配合量にみあう効果が得られない。

原料ゴムおよびシランカップリング剤を必須成分とするゴム組成物中には、架橋剤、架橋促進剤、老化防止剤、充填剤、可塑剤など、従来公知の種々のゴム用配合剤が含有されていてもよい。

ゴム組成物を得るための混練方法としても特に限定されるものではなく、混練機を使用する従来公知の方法を採用することができる。

成形加工方法としても、特に限定されるものではなく、架橋ゴムからなる成形体を得るための従来公知の方法(例えばプレス成形)を採用することができる。

ここに、ゴムの架橋条件としては、例えば140~180℃で5~60分間とされる。

本発明の製造方法における成形工程では、シランカップリング剤の存在下に、

ゴムを架橋させることにより、当該架橋反応とともに、シランカップリング剤の有する反応性有機官能基と、ゴムのポリマー主鎖との反応が起こり、これにより、シランカップリング剤がポリマー主鎖に結合された架橋ゴムが得られる。

本発明の製造方法におけるフッ素系化合物の付着工程は、上記の成形工程で得られた架橋ゴムからなる成形体（ゴム基材）の表面に、特定のフッ素系化合物を付着させる工程である。

本発明の製造方法に使用する特定のフッ素系化合物は、フルオロアルキル基を含有する基（ R_F ）を分子両末端に有し、加水分解性基との反応性を有する官能基（ R^1 ）を中間鎖に有する、分子量が500～50,000程度のフッ素系のオリゴマーである。

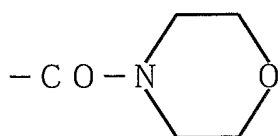
特定のフッ素系化合物を構成するフルオロアルキル基を含有する基（ R_F ）の具体例としては、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ および $-C_7F_{15}$ など $-C_qF_{2q+1}$ （ $q=1\sim 10$ ）で表されるフルオロアルキル基； $-CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]OC_3F_7$ 、および $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_2OC_3F_7$ で表される基（オキシフルオロアルキレン基およびフルオロアルキル基を含有する基）を例示することができ、これらのうち、 $-CF(CF_3)OC_3F_7$ で表される基が特に好ましい。

特定のフッ素系化合物を構成する官能基（ R^1 ）は、加水分解性基との反応性を有するものであり、これにより、シランカップリング剤との結合が担保される。かかる官能基（ R^1 ）としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などのアルコキシシリル基；トリ（メトキシメトキシ）シリル基、トリ（メトキシエトキシ）シリル基、トリ（エトキシメトキシ）シリル基、トリ（エトキシエトキシ）シリル基などのアルコキシアルコキシシリル基を挙げることができる。これらのうち、アルコキシシリル基が好ましく、トリメトキシシリル基が特に好ましい。

特定のフッ素系化合物を構成する基（ R^2 ）は、水素原子またはメチル基など

のアルキル基である。

特定のフッ素系化合物を構成する基 (R^3 , R^4) は、同一または異なる基であって、水素原子または1価の有機基であり、ゴムの表面に付与すべき機能などに応じて適宜の基を選択することができる。 R^3 または R^4 で示される有機基としては、 $-CH_3$ 、 $-COOH$ 、 $-COO(CH_2)_2OH$ 、 $-CO-N(CH_3)_2$ 、

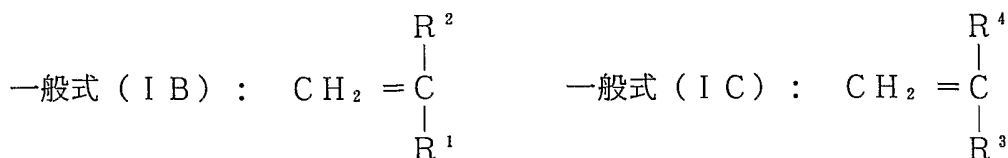
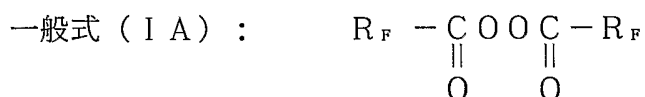


などを挙げるができる。

特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 x は 1~100 の整数とされ、好ましくは 1~50、更に好ましくは 1~10、特に好ましくは 1~5 とされる。

また、 y は 0~500 の整数とされ、好ましくは 0~100、更に好ましくは 0~50、特に好ましくは 0~10、最も好ましくは 0~5 とされる。

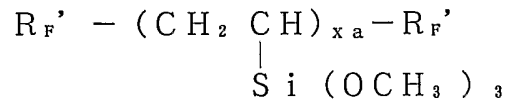
上記一般式 (I) で示される特定のフッ素系化合物は、下記一般式 (IA) で示される含フッ素過酸化物の存在下に、下記一般式 (IB) で示される単量体と、下記一般式 (IC) で示される単量体とを重合させることにより得ることができる。



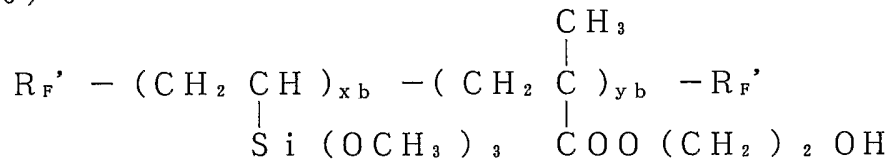
特定のフッ素系化合物を構成する好適な化合物としては、上記式 (1) で示される化合物、下記式 (2) 乃至式 (5) で示される化合物を挙げるができる。特に、上記式 (1) および下記式 (2) で示される化合物は、1分子中に占めるフッ素原子 (表面特性の向上に寄与する原子) の割合が大きいため、成形体 (ゴム基材) の表面に高い効率でフッ素原子を存在させることができるので好ま

しい。

式(2)



式(3)

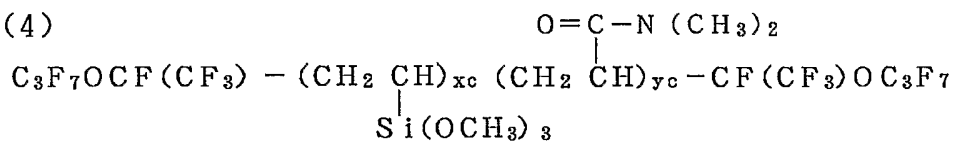


[式(2)および式(3)において、 $R_{F'}$ は、式： $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2$
 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ で示される基である。

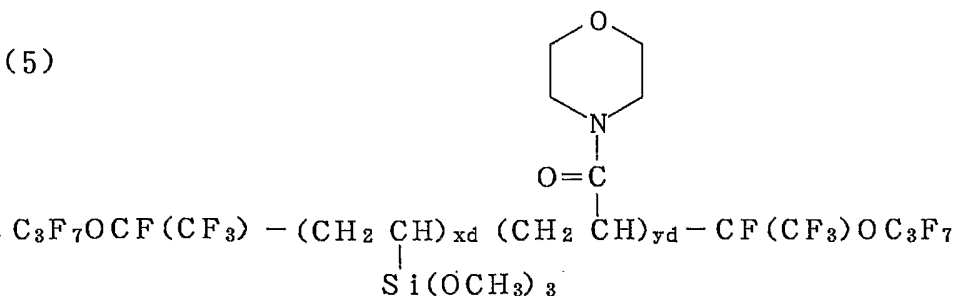
式(2)中、 x_a は1~100の整数である。

式(3)中、 x_b は1~100の整数、 y_b は1~500の整数である。]

式(4)



式(5)



[式(4)中、 x_c は1~10の整数、 y_c は0~100の整数である。式(5)
)中、 x_d は1~10の整数、 y_d は0~100の整数である。]

架橋ゴムからなる成形体(ゴム基材)の表面に、特定のフッ素系化合物を付着させる方法としては、特定のフッ素系化合物を適宜の溶剤に溶解して溶液を調製し、この溶液を当該成形体の表面に塗布する方法を挙げることができる。

ここに、特定のフッ素系化合物を溶解する溶剤としては、水、メタノール、エ

タノール、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ベンゼン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、トルエン、アセトン、ヘキサン、および精密洗浄などの用途に使用される代替フロン（HFC系，HFC系，PFC系）などを使用することができる。

また、特定のフッ素系化合物の溶液は、酸性またはアルカリ性であることが好ましく、酸性（pHが6以下、特に3～5）であることが特に好ましい。これにより、特定のフッ素系化合物の有する官能基（R¹）と、シランカップリング剤の加水分解性基との反応が効率的に行われ、ハイブリッドの形成が促進される。これらの溶液を酸性とするために添加含有される酸としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸などの有機酸を挙げることができ、これらのうち、酢酸が好ましい。

特定のフッ素系化合物の溶液を塗布する方法としては、特に限定されるものではないが、当該溶液中に成形体を浸漬する方法（浸漬法）が好ましい。

なお、塗布面積の広い大型の成形体に対する塗布方法としては、刷毛塗り、吹き付け・噴霧による方法、各種のコーターによる方法などを採用することができる。

本発明の製造方法における加熱工程は、特定のフッ素系化合物が表面に付着された成形体を加熱処理する工程である。

ここに、加熱条件としては、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤との縮合反応を十分に進行させる観点から規定される。具体的には、70～180℃で5～60分間とされる。加熱処理方法としては、換気機能を備えた恒温槽を用いる方法が好ましい。

加熱処理が施されることにより、当該成形体（ゴム基材）の表面近傍において、ポリマー主鎖に結合されているシランカップリング剤の有する加水分解性基と、特定のフッ素系化合物の有する官能基（R¹）とが反応し、熱安定性および化学的安定性に優れたハイブリッド（特定のフッ素系化合物-シランカップリング剤のハイブリッド）が形成される。これにより、成形体の表面近傍における架橋ゴムのポリマー主鎖に、シランカップリング剤を介して、特定のフッ素系化合物

性・耐溶剤性)を格段に向上させることができる。

本発明の製造方法により得られるゴム製品の形状は、特に限定されるものではない。また、本発明の製造方法により得られるゴム製品には、構成部材の一部がゴム製であるものも含まれる。

本発明の製造方法により得られるゴム製品は、ベルト、プーリー、ホース、チューブ、ガスケット、Oリング、パッキン、ダイヤフラム、ワイパー、ロール、ケーブル、クッションパッド、印刷用ブランケット、グロメット、各種シール材および各種シート材などとして使用することができる。

<ゴム組成物>

請求項31乃至請求項35に係る本発明のゴム組成物は、原料ゴムと、架橋剤と、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを必須成分として含有し、請求項36乃至請求項39に係る本発明のゴム組成物は、更にシリカを必須成分として含有する。

本発明のゴム組成物を構成する原料ゴムとしては、特に限定されるものではなく、天然ゴム(NR)、イソプレングム(IR)、ブタジエングム(BR)、クロロプレングム(CR)、ブチルゴム(IIR)、スチレンブタジエングム(SBR)、ニトリルゴム(NBR)、エチレンプロピレングム(EPDM)、アクリルゴム(ACM, ANM)、エピクロロヒドリンゴム(CO, ECO)、シリコーンゴム(VMQ, FVMQ)、ウレタンゴム(AU, EU)、フッ素ゴム(FKM, FEPDM)などを例示することができる。

本発明のゴム組成物を構成する架橋剤としては、原料ゴムの種類などによって異なり、特に限定されるものではないが、例えば、硫黄、塩化硫黄、有機含硫黄化合物、有機過酸化物、金属酸化物、キノンジオキシム、有機多価アミン、変性フェノール樹脂などを挙げることができ、これらのうち、硫黄を使用することが好ましい。

架橋剤として硫黄を使用する場合において、その含有量としては、原料ゴム100質量部に対して通常0.5~2質量部とされる。

本発明のゴム組成物を構成する特定のフッ素系化合物は、フルオロアルキル基を含有する基 (R_F) を分子両末端に有し、加水分解性基との反応性を有する官能基 (R^1) を中間鎖に有する、分子量が500～50,000程度のフッ素系のオリゴマーである。

特定のフッ素系化合物を構成するフルオロアルキル基を含有する基 (R_F) の具体例としては、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ および $-C_7F_{15}$ など $-C_qF_{2q+1}$ ($q=1\sim 10$) で表されるフルオロアルキル基； $-CF(CF_3)OC_3F_7$ 、 $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]OC_3F_7$ 、および $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_2OC_3F_7$ で表される基 (オキシフルオロアルキレン基およびフルオロアルキル基を含有する基) を例示することができ、これらのうち、 $-CF(CF_3)OC_3F_7$ で表される基が特に好ましい。

特定のフッ素系化合物を構成する官能基 (R^1) は、加水分解性基との反応性を有するものであり、これにより、シランカップリング剤との結合が担保される。かかる官能基 (R^1) としては、式： $-Si(OR^{11})_3$ (式中、 R^{11} はアルキル基またはアルコキシアルキル基を表す。) で表される基を挙げることができる。

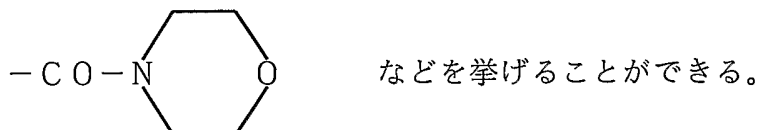
特定のフッ素系化合物を構成する $-Si(OR^{11})_3$ で表される基は、シランカップリング剤の有する加水分解性基との反応性を有するものであり、これにより、特定のフッ素系化合物とシランカップリング剤との結合が担保される。

ここに、 R^{11} で表されるアルキル基としては、メチル基およびエチル基などを挙げることができ、 R^{11} で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などを挙げることができる。

特定のフッ素系化合物における基 (R^2) は、水素原子またはメチル基などのアルキル基である。

特定のフッ素系化合物を構成する基 (R^3 、 R^4) は、同一または異なる基であって、水素原子または1価の有機基であり、ゴムの表面に付与すべき機能など

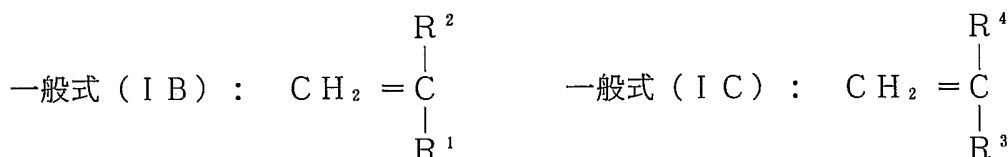
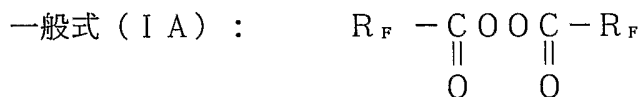
に応じて適宜の基を選択することができる。R³ または R⁴ で示される有機基としては、-CH₃、-COOH、-COO(CH₂)₂OH、-CO-N(CH₃)₂、



特定のフッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、x は 1~100 の整数とされ、好ましくは 1~50、更に好ましくは 1~10、特に好ましくは 1~5 とされる。

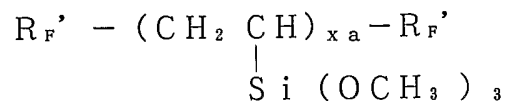
また、y は 0~500 の整数とされ、好ましくは 0~100、更に好ましくは 0~50、特に好ましくは 0~10、最も好ましくは 0~5 とされる。

上記一般式 (I) で示される特定のフッ素系化合物は、下記一般式 (IA) で示される含フッ素過酸化物の存在下に、下記一般式 (IB) で示される単量体と、下記一般式 (IC) で示される単量体とを重合させることにより得ることができる。

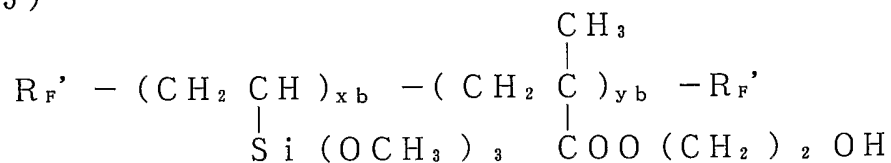


特定のフッ素系化合物を構成する好適な化合物としては、上記式 (1) で示される化合物、下記式 (2) 乃至式 (5) で示される化合物を挙げることができる。特に、上記式 (1) および下記式 (2) で示される化合物は、1分子中に占めるフッ素原子 (表面特性の向上に寄与する原子) の割合が大きいため、最終的に得られるゴム成形品の表面に高い効率でフッ素原子を存在させることができるので好ましい。

式(2)



式(3)

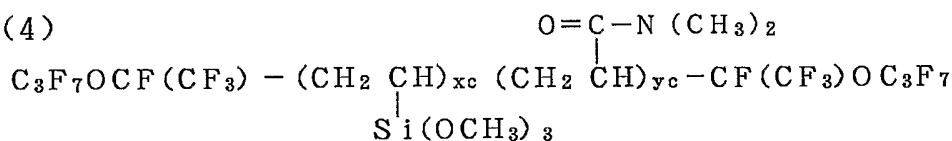


[式(2)および式(3)において、 R_F' は、式： $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2$
 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OC}_3\text{F}_7$ で示される基である。

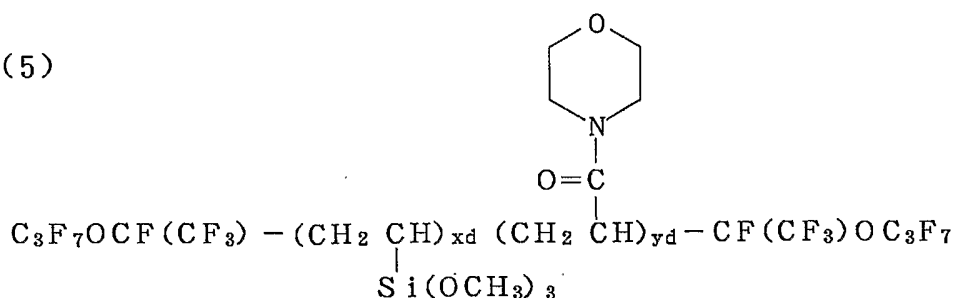
式(2)中、 x_a は1~100の整数である。

式(3)中、 x_b は1~100の整数、 y_b は1~500の整数である。]

式(4)



式(5)



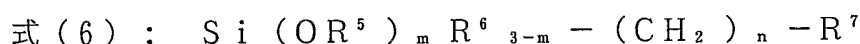
[式(4)中、 x_c は1~10の整数、 y_c は0~100の整数である。式(5)中、 x_d は1~10の整数、 y_d は0~100の整数である。]

請求項33または請求項37に係るゴム組成物において、上記式(1)で示される特定のフッ素系化合物の含有量としては、原料ゴム100質量部に対して、1~10質量部であることが好ましく、更に好ましくは1~5質量部とされる。

特定のフッ素系化合物の含有量が過少である場合には、得られるゴム成形品の表面特性を十分に向上させることができない。他方、この含有量が過剰である場

合には、得られるゴム成形品の機械的特性の低下を招くことがある。

本発明のゴム組成物を構成するシランカップリング剤は、加水分解性基および反応性有機官能基を1分子中に含有し、特定のフッ素系化合物およびゴムのポリマー主鎖のそれぞれと反応して、両者の間に強固な化学結合を形成するものである。かかるシランカップリング剤としては、下記式(6)で示されるものを挙げることができる。



シランカップリング剤を示す上記式(6)において、 R^5 は、アルキル基またはアルコキシアルキル基を示し、 R^6 はアルキル基を示す。また、 m は1~3の整数、好ましくは3であり、 n は0~5の整数、好ましくは0~3の整数である。

シランカップリング剤の有する加水分解性基 $[\text{Si}(\text{OR}^5)_m \text{R}^6_{3-m} -]$ と、特定のフッ素系化合物の有する官能基(R^1)〔例えば $-\text{Si}(\text{OR}^{11})_3$ で表される基〕とが反応(加水分解後の縮合反応)することにより、熱安定性および化学的安定性に優れたハイブリッドが形成される。

シランカップリング剤の有する加水分解性基としては、トリメトキシシリル基などのアルコキシシリル基を挙げることができる。

シランカップリング剤を示す上記式(6)において、 R^7 は、ゴムのポリマー主鎖との反応性を有する有機官能基を示す。

ここに、反応性有機官能基(R^7)としては、アミノ基、メルカプト基、ビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、ウレイド基などを挙げることができる。これらのうち、不飽和結合を有する原料ゴムのポリマー主鎖に対して反応性を有するメルカプト基、不飽和結合を有しない原料ゴムのポリマー主鎖に対して反応性を有するビニル基を好適なものとして挙げることができる。

このように、原料ゴムの種類(ポリマー主鎖中の不飽和結合の有無)に応じて、反応性有機官能基(R^7)を選択することにより、特定のフッ素系化合物として同一種類の化合物を種々の原料ゴムに対して適用することが可能となる。

請求項33に係るゴム組成物において、シランカップリング剤の含有量として

は、原料ゴム 100 質量部に対して、1～5 質量部であることが好ましく、更に好ましくは 1～3 質量部とされる。

また、シリカを必須成分とする請求項 37 に係るゴム組成物において、シランカップリング剤の含有量としては、原料ゴム 100 質量部に対して、1～10 質量部であることが好ましく、更に好ましくは 1～5 質量部とされる。

シランカップリング剤の含有量が過少および過剰のいずれの場合であっても、特定のフッ素系化合物に由来の構造をゴムのポリマー主鎖に効率的に結合させることができず、得られるゴム成形品の表面特性を十分に向上させることができない。

請求項 36 乃至請求項 39 に係るゴム組成物を構成するシリカとしては、湿式シリカ（含水ケイ酸）であっても、乾式シリカ（無水ケイ酸）であってもよい。

シリカを必須成分とする請求項 36 乃至請求項 39 に係るゴム組成物は、水道関連に使用されるある種のゴム製品など、カーボンブラックを配合することができないゴム製品を得るために特に好適に使用することができる。

請求項 37 に係るゴム組成物において、シリカの含有量は 5～50 質量部であることが好ましく、更に好ましくは 10～30 質量部とされる。

シリカの含有量が過少である場合には、得られるゴム成形品に対し所期の補強効果を付与することができない。他方、この含有量が過剰である場合には、過剰量のシリカが、特定のフッ素系化合物と反応させるためのシランカップリング剤と反応してしまい、結果として、得られるゴム成形品の表面特性を十分に向上させることができなくなることがある。

本発明のゴム組成物中には、架橋促進剤、老化防止剤、充填剤、可塑剤など、従来公知の種々のゴム用配合剤が含有されていてもよい。

本発明のゴム組成物を得るための混練方法としても特に限定されるものではなく、混練機を使用する従来公知の方法を採用することができる。

<ゴム成形品およびその製造方法>

本発明のゴム成形品は、本発明のゴム組成物を成形加工することにより得られ

上記のように、本発明のゴム成形品の少なくとも表面近傍においては、特定のフッ素系化合物に由来の構造とシランカップリング剤との間、および、シランカップリング剤と架橋ゴムのポリマー主鎖との間に化学的な結合が形成されるため、特定のフッ素系化合物に由来の構造は、架橋ゴムに対して強固に結合することになる。しかも、特定のフッ素系化合物の有する官能基 (R^1) [例えば $-Si(OR^1)_3$ で表される基] と、シランカップリング剤の加水分解性基 ($Si(OR^5)_m R^6_{3-m}$ -) との反応によって形成されるハイブリッドは、熱安定性および化学的安定性に優れ、特定のフッ素系化合物に対して良溶媒である種々の溶剤に対しても不溶性または難溶性となる。従って、本発明のゴム成形品にこれらの溶剤を接触させても、特定のフッ素系化合物により付与される表面特性 (例えば撥水撥油性・防汚性・生理活性) が消滅または減殺されることはない。

本発明のゴム成形品は、ベルト、プーリー、ホース、チューブ、ガスケット、Oリング、パッキン、ダイヤフラム、ワイパー、ロール、ケーブル、クッションパッド、印刷用ブランケット、グロメット、各種シール材および各種シート材などとして使用することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、以下において「部」は「質量部」を示す。

[調製例1]

エタノール9.5体積%と水5体積%からなる混合溶剤約100mLに、酢酸2滴を添加した後、当該混合溶剤に、上記式(1)で示される特定のフッ素系化合物を添加し、当該フッ素系化合物の濃度が1質量%の処理液を調製した。

[調製例2]

HFC-225ca ($CF_3CF_2CHCl_2$) と、HFC-225cb ($CClF_2CF_2CHClF$) との混合溶剤「アサヒクリンAK-225」(旭硝子(株)) 約100mLに、酢酸2滴を添加した後、当該混合溶剤に、上記式(2)で示される特定のフッ素系化合物(但し、 $x_a = 2 \sim 3$)を添加して、

均一に分散させることにより、当該フッ素系化合物の濃度が1質量%の処理液を調製した。

〔調製例3〕

メタノール95体積%と水5体積%からなる混合溶剤約100mLに、酢酸2滴を添加した後、当該混合溶剤に、上記式(3)で示される特定のフッ素系化合物(但し、 $x_b = 1 \sim 10$ 、 $y_b = 1 \sim 100$)を添加し、当該フッ素系化合物の濃度が1質量%の処理液を調製した。

〔調製例4〕

エタノール95体積%と水5体積%からなる混合溶剤約100mLに、酢酸2滴を添加した後、当該混合溶剤に、上記式(1)で示される特定のフッ素系化合物と、式： $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{SH}$ で示されるシランカップリング剤「A-189」〔日本ユニカー(株)製〕とを添加し、当該フッ素系化合物の濃度が1質量%、当該シランカップリング剤の濃度が1質量%の処理液を調製した。

〔調製例5〕

ヘキサン約100mLに、酢酸2滴を添加した後、上記式(1)で示される特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤「A-189」とを添加し、当該フッ素系化合物の濃度が5質量%、当該シランカップリング剤の濃度が1質量%の処理液を調製した。

<実施例A1>

下記表1に示す処方に従って、ニトリルゴム「Nipol DN202H」(日本ゼオン(株)製)100部と、硫黄1部と、酸化亜鉛5部と、ステアリン酸「アデカ脂肪酸SA-300」1部と、架橋促進剤「ノクセラーZTC」(大内新興化学(株)製)1部と、架橋促進剤「ノクセラーTOT-N」(大内新興化学(株)製)4部と、架橋促進剤「ノクセラーDM」(大内新興化学(株)製)2部とを8インチロールにより混練することにより、ニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシート(ゴム基材)を作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、シランカップリング剤「A-189」

のエタノール溶液（濃度1質量%）中に30分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して溶剤（エタノール）を除去した。

その後、当該未架橋ゴムシートを、調製例1で得られた処理液中に30分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレスによって加熱処理（架橋処理）することにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例A2>

下記表1に示す処方に従って、ニトリルゴム「Nipol DN202H」（日本ゼオン（株）製）100部と、硫黄1部と、酸化亜鉛5部と、ステアリン酸「アデカ脂肪酸SA-300」1部と、架橋促進剤「ノクセラーZTC」（大内新興化学（株）製）1部と、架橋促進剤「ノクセラーTOT-N」（大内新興化学（株）製）4部と、架橋促進剤「ノクセラーDM」（大内新興化学（株）製）2部と、シランカップリング剤「A-189」（日本ユニカー（株）製）1部とを8インチロールにより混練することにより、ニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例1で得られた処理液中に30分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレスによって加熱処理することにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例A3>

下記表1に示す処方に従って、シランカップリング剤の配合量を2部に変更したこと以外は実施例A2と同様にしてニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例1で得られた処理液中に30分

間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレスによって加熱処理することにより、上記式(1)で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 A 4 >

下記表1に示す処方に従って、実施例A1と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、シランカップリング剤「A-189」のエタノール溶液(濃度1質量%)中に30分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して溶剤を除去した。

その後、当該未架橋ゴムシートを、調製例2で得られた処理液中に30分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレスによって加熱処理することにより、上記式(2)で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 A 5 >

下記表1に示す処方に従って、実施例A2と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例2で得られた処理液中に30分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレスによって加熱処理することにより、上記式(2)で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 A 6 >

下記表1に示す処方に従って、実施例A3と同一の組成の未架橋ゴムシートを

作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例 2 で得られた処理液中に 30 分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間プレスによって加熱処理することにより、上記式 (2) で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 A 7 >

下記表 1 に示す処方に従って、実施例 A 1 と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、シランカップリング剤「A-189」のエタノール溶液（濃度 1 質量％）中に 30 分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して溶剤を除去した。

その後、当該未架橋ゴムシートを、調製例 3 で得られた処理液中に 30 分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間プレスによって加熱処理することにより、上記式 (3) で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 A 8 >

下記表 1 に示す処方に従って、実施例 A 2 と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例 3 で得られた処理液中に 30 分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間プレスによって加熱処理することにより、上記式 (3) で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 A 9 >

下記表 1 に示す処方に従って、実施例 A 3 と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例 3 で得られた処理液中に 30 分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間プレスによって加熱処理することにより、上記式 (3) で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 A 10 >

下記表 1 に示す処方に従って、実施例 A 1 と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例 4 で得られた処理液中に 30 分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間プレスによって加熱処理することにより、上記式 (1) で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<比較例 a 1 >

下記表 1 に示す処方に従って、実施例 A 1 と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。次いで、得られた未架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間プレスによって加熱処理することにより、特定のフッ素系化合物による表面処理が施されていない架橋ゴムシートを製造した。

<比較例 a 2 >

下記表 1 に示す処方に従って、実施例 A 1 と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例 1 で得られた処理液中に 30 分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。このようにして、特定のフッ素系化合物を表面近傍に存在させた未架橋ゴム

シートを150℃で10分間プレスによって加熱処理することにより、上記式(1)で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。この比較例は、シランカップリング剤を、ゴム基材である未架橋ゴムシートの表面近傍に存在させないで表面処理した例である。

<比較例 a 3>

下記表1に示す処方に従って、実施例A1と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例2で得られた処理液中に30分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。このようにして、特定のフッ素系化合物を表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレスによって加熱処理することにより、上記式(2)で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。この比較例は、シランカップリング剤を、ゴム基材である未架橋ゴムシートの表面近傍に存在させないで表面処理した例である。

<比較例 a 4>

下記表1に示す処方に従って、実施例A1と同一の組成の未架橋ゴムシートを作製した。次いで、得られた未架橋ゴムシートを、調製例3で得られた処理液中に30分間浸漬し、当該未架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。このようにして、特定のフッ素系化合物を表面近傍に存在させた未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレスによって加熱処理することにより、上記式(3)で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。この比較例は、シランカップリング剤を、ゴム基材である未架橋ゴムシートの表面近傍に存在させないで表面処理した例である。

<実施例 B 1>

ニトリルゴム「Nipol DN202H」(日本ゼオン(株)製)100部と、硫黄1部と、酸化亜鉛5部と、ステアリン酸「アデカ脂肪酸SA-300」1部と、架橋促進剤「ノクセラーZTC」(大内新興化学(株)製)1部と、架橋促進剤「ノクセラーTOT-N」(大内新興化学(株)製)4部と、架橋促進

剤「ノクセラーDM」（大内新興化学（株）製）2部とを8インチロールにより混練することにより、ニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製した。この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレスによって加熱処理（架橋処理）することにより架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、式： $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{SH}$ で示されるシランカップリング剤「A-189」〔日本ユニカー（株）製〕のエタノール溶液（濃度1質量%）中に30分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して溶剤を除去した。

その後、当該架橋ゴムシートを、調製例1で得られた処理液中に30分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（150℃）内で10分間加熱処理することにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例B2>

実施例B1と同一の組成の架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、シランカップリング剤「A-189」のエタノール溶液（濃度1質量%）中に30分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して溶剤を除去した。

その後、当該架橋ゴムシートを、調製例2で得られた処理液中に30分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（150℃）内で10分間加熱処理することにより、上記式（2）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例B3>

実施例B1と同一の組成の架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、シランカップリング剤「A-189」の

エタノール溶液（濃度 1 質量％）中に 3 0 分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して溶剤を除去した。

その後、当該架橋ゴムシートを、調製例 3 で得られた処理液中に 3 0 分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（1 5 0℃）内で 1 0 分間加熱処理することにより、上記式（3）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 B 4 >

実施例 B 1 と同一の組成の架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、調製例 4 で得られた処理液中に 3 0 分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（1 5 0℃）内で 1 0 分間加熱処理することにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<比較例 b 1 >

実施例 B 1 と同一の組成の架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

<比較例 b 2 >

実施例 B 1 と同一の組成の架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、調製例 1 で得られた処理液中に 3 0 分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物を表面近傍に存在させた架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（1 5 0℃）内で 1 0 分間加熱処理することにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。この比較例は、シランカップリング剤を、ゴム基材である架橋ゴムシートの表面近傍に存在させないで表面処理した例である。

<比較例 b 3 >

実施例 B 1 と同一の組成の架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、調製例 2 で得られた処理液中に 30 分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物を表面近傍に存在させた架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（150℃）内で10分間加熱処理することにより、上記式（2）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。この比較例は、シランカップリング剤を、ゴム基材である架橋ゴムシートの表面近傍に存在させないで表面処理した例である。

<比較例 b 4 >

実施例 B 1 と同一の組成の架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、調製例 3 で得られた処理液中に 30 分間浸漬し、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去した。

上記のようにして、特定のフッ素系化合物を表面近傍に存在させた架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（150℃）内で10分間加熱処理することにより、上記式（3）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。ゴム基材である架橋ゴムシートの表面近傍に存在させないで表面処理した例である。

<実施例 C 1 >

〔1〕成形工程：

下記表 3 に示す処方に従って、ニトリルゴム「Nipol DN401」（日本ゼオン（株）製、AN量＝18％）100部と、硫黄1部と、酸化亜鉛5部と、架橋促進剤「ノクセラーZTC」（大内新興化学（株）製）1部と、架橋促進剤「ノクセラーTOT-N」（大内新興化学（株）製）4部と、架橋促進剤「ノクセラーDM」（大内新興化学（株）製）2部と、式： $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ で示されるシランカップリング剤「A-189」（日本ユニカー（株）製）1部とを8インチロールにより混練してニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレ

ス成形することにより、架橋ゴムシート（ゴム基材である成形体）を作製した。

〔2〕フッ素系化合物の付着工程：

上記の成形工程によって得られた架橋ゴムシートを、調製例1で得られた処理液中に30分間浸漬した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

〔3〕加熱工程：

上記のフッ素系化合物の付着工程により、特定のフッ素系化合物を表面に付着させた当該架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（150℃）内で10分間加熱処理することにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート（本発明のゴム製品）を製造した。

<実施例C2>

下記表3に示す処方に従って、シランカップリング剤の配合量を2部に変更したこと以外は実施例C1の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、調製例1で得られた処理液中に30分間浸漬した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

その後、実施例C1の加熱工程と同様にして、当該架橋ゴムシートを150℃で10分間加熱処理することにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート（本発明のゴム製品）を製造した。

<実施例C3>

下記表3に示す処方に従って、実施例C1の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシートを作製した。

次いで、この架橋ゴムシートを、調製例2で得られた処理液中に30分間浸漬

した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

その後、実施例C1の加熱工程と同様にして、当該架橋ゴムシートを150℃で10分間加熱処理することにより、上記式(2)で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート(本発明のゴム製品)を製造した。

<実施例C4>

下記表3に示す処方に従って、シランカップリング剤の配合量を2部に変更したこと以外は実施例C1の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシートを作製した。

次いで、この架橋ゴムシートを、調製例2で得られた処理液中に30分間浸漬した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

その後、実施例C1の加熱工程と同様にして、当該架橋ゴムシートを150℃で10分間加熱処理することにより、上記式(2)で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート(本発明のゴム製品)を製造した。

<実施例C5>

下記表3に示す処方に従って、実施例C1の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシートを作製した。

次いで、この架橋ゴムシートを、調製例3で得られた処理液中に30分間浸漬した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

その後、実施例C1の加熱工程と同様にして、当該架橋ゴムシートを150℃で10分間加熱処理することにより、上記式(3)で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート(本発明のゴム製品)を製造した。

<実施例C6>

下記表3に示す処方に従って、シランカップリング剤の配合量を2部に変更したこと以外は実施例C1の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシートを作製した。

次いで、この架橋ゴムシートを、調製例3で得られた処理液中に30分間浸漬した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

その後、実施例C1の加熱工程と同様にして、当該架橋ゴムシートを150℃で10分間加熱処理することにより、上記式(3)で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート(本発明のゴム製品)を製造した。

<比較例c1>

下記表3に示す処方に従って、シランカップリング剤を配合しなかったこと以外は実施例C1の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシート(比較用のゴム製品)を製造した。

<比較例c2>

下記表3に示す処方に従って、シランカップリング剤を配合しなかったこと以外は実施例C1の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、調製例1で得られた処理液中に30分間浸漬した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

その後、実施例C1の加熱工程と同様にして、当該架橋ゴムシートを150℃で10分間加熱処理することにより、上記式(1)で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート(比較用のゴム製品)を製造した。

<比較例c3>

下記表 3 に示す処方に従って、シランカップリング剤を配合しなかったこと以外は実施例 C 1 の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間プレス成形することにより、架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、調製例 2 で得られた処理液中に 30 分間浸漬した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

その後、実施例 C 1 の加熱工程と同様にして、当該架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間加熱処理することにより、上記式 (2) で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート (比較用のゴム製品) を製造した。

<比較例 c 4 >

下記表 3 に示す処方に従って、シランカップリング剤を配合しなかったこと以外は実施例 C 1 の成形工程と同様にして、各成分を混練することによりニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを作製し、この未架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間プレス成形することにより、架橋ゴムシートを作製した。

次いで、得られた架橋ゴムシートを、調製例 3 で得られた処理液中に 30 分間浸漬した後、当該架橋ゴムシートを室温にて乾燥して混合溶剤を除去することにより、当該架橋ゴムシートの表面に特定のフッ素系化合物を付着させた。

その後、実施例 C 1 の加熱工程と同様にして、当該架橋ゴムシートを 150℃で 10 分間加熱処理することにより、上記式 (3) で示される特定のフッ素系化合物により表面処理された架橋ゴムシート (比較用のゴム製品) を製造した。

<実施例 D 1 ~ D 6 >

下記表 4 に示す配合処方に従って、ニトリルゴム「Nipol DN401」(日本ゼオン(株)製, AN量=18%) 100部と、硫黄1部と、酸化亜鉛5部と、架橋促進剤「ノクセラーZTC」(大内新興化学(株)製) 1部と、架橋促進剤「ノクセラーTOT-N」(大内新興化学(株)製) 4部と、架橋促進剤「ノクセラーDM」(大内新興化学(株)製) 2部と、上記式(1)で示される

特定のフッ素系化合物と、式： $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{SH}$ で示されるシランカップリング剤「A-189」〔日本ユニカー（株）製〕とを8インチロールによって混練してニトリルゴム組成物（本発明のゴム組成物）を得た。

得られたニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートの各々を150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシート（本発明のゴム成形品）を製造した。

<比較例 d 1 >

シランカップリング剤「A-189」を配合しなかったこと以外は実施例 D 2と同様にして混練することにより比較用のニトリルゴム組成物を得た。

得られたニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートを150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシート（比較用のゴム成形品）を製造した。

。

<実施例 D 7～D 12 >

下記表 4 に示す配合処方に従って、シリカ 20 部を配合したこと以外は実施例 D 1～D 6 のそれぞれと同様にして混練することによりニトリルゴム組成物（本発明のゴム組成物）を得た。

得られたニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートの各々を150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシート（本発明のゴム成形品）を製造した。

<比較例 d 2～d 3 >

下記表 4 に示す配合処方に従って、シランカップリング剤「A-189」を配合しなかったこと以外は実施例 D 7～D 8 と同様にして混練することにより比較用のニトリルゴム組成物を得た。

得られたニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムシートの各々を150℃で10分間プレス成形することにより、架橋ゴムシート（比較用のゴム成形品）を製造した。

<シートの評価（その 1） >

(1) フッ素原子の存在量（初期値）：

実施例 A 1～実施例 A 10 および比較例 a 1～比較例 a 4、実施例 B 1～実施例 B 4 および比較例 b 1～比較例 b 4、実施例 C 1～実施例 C 6 および比較例 c 1～比較例 c 4、実施例 D 1～実施例 D 12 および比較例 d 1～比較例 d 3 で得られた架橋ゴムシートの各々について、X線光電子分光分析装置（XPS）により、シート表面におけるフッ素原子の存在量（炭素原子 1 個あたりのフッ素原子の個数）を測定した。この存在量が多いほど、撥水性および撥油性などの表面特性に優れているといえる。結果を下記表 1～表 4 に示す。測定条件は、次のとおりである。

（測定条件）

- ・使用機種：Perkin Elmer PHI 5600 ESCA System,
- ・室内の圧力（減圧条件）： 2.8×10^{-7} Pa,
- ・補正：中和銃にて C 1 s を 285.0 eV に補正,
- ・X線：Al K α モノクロ X線,
- ・X線照射角度：45°～55°,
- ・測定領域：800 μ m \times 2000 μ m

（2）フッ素原子の存在量（溶剤抽出後の保持率）：

上記の実施例および比較例で得られた架橋ゴムシートの各々について、下記表 1～表 4 に示す各溶剤との接触処理（ソックスレー抽出，抽出時間＝12時間）を行った後に、シート表面におけるフッ素原子の存在量を再度測定し、抽出前（初期値）に対する保持率を求めた。この保持率が90%以上であれば、当該溶剤を接触させても、架橋ゴムシートの表面処理層により発現される所期の表面特性が消滅または減殺されることはないといえる。結果を併せて下記表 1～表 4 に示す。

[表 1]

	実施例 A 1	実施例 A 2	実施例 A 3	実施例 A 4	実施例 A 5	実施例 A 6	実施例 A 7	実施例 A 8	実施例 A 9	実施例 A 10	比較例 a 1	比較例 a 2	比較例 a 3	比較例 a 4	
ニトリルゴム組成物の配合	NBR (DN 2 0 2 H)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	硫黄	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ノクセラー-ZTC	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ノクセラー-TOT-N	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	ノクセラー-DM	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	シランカップリング剤	-	1	2	-	1	2	-	1	2	-	-	-	-	-
	シランカップリング剤	実施	-	-	実施	-	-	実施	-	-	-	-	-	-	-
	浸漬処理	フッ素系化合物 調製例 1 式 (1)	実施	実施	実施	-	-	-	-	-	-	-	実施	-	-
調製例 2 式 (2)		-	-	-	実施	実施	-	-	-	-	-	-	実施	-	
調製例 3 式 (3)		-	-	-	-	-	実施	実施	実施	-	-	-	-	実施	
調製例 4 式 (1)		-	-	-	-	-	-	-	-	実施	-	-	-	-	
フッ素原子の存在量	初期値 [個/C 1 個]	0.95	0.82	0.86	1.01	0.93	0.94	0.65	0.58	0.59	0.96	0.90	0.99	0.62	
	メタノール	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	16	14	13	
	エタノール	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	13	13	14	
	THF	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	12	14	12	
	ベンゼン	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	12	12	12	
	トルエン	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	13	12	13	
	アセトン	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	12	12	12	

[表 2]

		実施例 B 1	実施例 B 2	実施例 B 3	実施例 B 4	比較例 b 1	比較例 b 2	比較例 b 3	比較例 b 4	
浸漬処理	シランカップリング剤	実施	実施	実施	-	-	-	-	-	
	フッ素系化合物	調製例 1 式 (1)	実施	-	-	-	-	実施	-	-
		調製例 2 式 (2)	-	実施	-	-	-	-	実施	-
		調製例 3 式 (3)	-	-	実施	-	-	-	-	実施
		調製例 4 式 (1)	-	-	-	実施	-	-	-	-
フッ素原子の存在量	初期値 [個/C 1 個]	0.97	1.02	0.65	1.01	0	0.89	0.97	0.63	
	溶剤抽出後保持率 [%]	メタノール	90 ≤	90 ≤	90 ≤	90 ≤	-	16	14	13
		エタノール	90 ≤	90 ≤	90 ≤	90 ≤	-	13	13	14
		THF	90 ≤	90 ≤	90 ≤	90 ≤	-	12	14	12
		ベンゼン	90 ≤	90 ≤	90 ≤	90 ≤	-	12	12	12
		トルエン	90 ≤	90 ≤	90 ≤	90 ≤	-	13	12	13
		アセトン	90 ≤	90 ≤	90 ≤	90 ≤	-	12	12	12

〔表 3〕

	実施例 C 1	実施例 C 2	実施例 C 3	実施例 C 4	実施例 C 5	実施例 C 6	比較例 C 1	比較例 C 2	比較例 C 3	比較例 C 4		
ニトリルゴム組成物の配合	NBR (DN401)	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	硫黄	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	ノクセラ-ZTC	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	ノクセラ-TOT-N	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
	ノクセラ-DM	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	シランカップリング剤	1	2	1	2	1	2	-	-	-	-	
浸漬処理	表面処理に用いた特定のフッ素系化合物を示す化学式	式(1)	実施	-	-	-	-	実施	-	-		
		式(2)	-	-	実施	実施	-	-	-	実施		
		式(3)	-	-	-	-	実施	実施	-	-	実施	
フッ素原子の存在量	初期値 [個/C1個]	0.90	0.94	1.02	1.06	0.58	0.59	0	0.44	0.43	0.22	
	溶剤抽出後保持率 [%]	メタノール	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	-	11	7	7
		エタノール	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	-	16	9	9
		THF	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	-	7	7	5
		ベンゼン	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	-	4	5	5
		トルエン	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	-	7	5	5
	アセトン	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	90 ≦	-	11	7	5	

<実施例 B 5 >

ニトリルゴム「JSR N240S」（ジェイエスアール（株）製）100部と、老化防止剤「ノクラックCD」1.5部と、ステアリン酸「アデカ脂肪酸SA-300」1.5部と、酸化亜鉛5部と、カーボンブラック「サーマックスMT」70部と、炭酸カルシウム「白艶華CC」（白石工業（株）製）10部と、フタル酸ジオクチル（DOP）30部と、硫黄0.3部と、架橋促進剤「ノクセラ-TT」（大内新興化学（株）製）1.5部と、架橋促進剤「ノクセラ-CZ-G」（大内新興化学（株）製）1.5部とを8インチロールによって混練してニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムを得た。次いで、この未架橋ゴムを、熱プレスを用いて150℃で20分間にわたり加熱処理することにより、ニトリルゴムからなる架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、調製例5で得られた処理液〔特定のフッ素系化合物（5質量％）と、シランカップリング剤（1質量％）とのヘキサン溶液〕中に当該架橋ゴムシートを10分間浸漬し、その後、当該架橋ゴムシートを室温で30分間乾燥して溶剤を除去した。このようにして、特定のフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを表面近傍に存在させた架橋ゴムシートを、換気機能を備えた恒温槽（150℃）内で10分間加熱処理することにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<実施例 B 6 >

シリコンゴム「SE6749U」〔東レ・ダウコーニング・シリコン（株）製〕100部と、2,5-ジメチル2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン50％ペースト「RC-4（50P）」（同社製）0.8部とを8インチロールによって混練してニトリルゴム組成物からなる未架橋ゴムを得た。次いで、この未架橋ゴムを、熱プレスを用いて170℃で10分間、更に、200℃で4時間にわたり加熱処理することにより、シリコンゴムからなる架橋ゴムシート（ゴム基材）を作製した。

次いで、実施例B5と同様にして、この架橋ゴムシートに浸漬処理、乾燥処理および加熱処理を行うことにより、上記式（1）で示される特定のフッ素系化合

物によって表面処理された架橋ゴムシートを製造した。

<シートの評価（その2）>

実施例B5により得られた架橋ゴムシート（表面処理されたニトリルゴムシート）、表面処理を施していない架橋ゴムシート（ニトリルゴムからなるゴム基材）、実施例B6により得られた架橋ゴムシート（表面処理されたシリコンゴムシート）、表面処理を施していない架橋ゴムシート（シリコンゴムからなるゴム基材）の各々について、粘着力および動摩擦係数の測定を行い、表面の非粘着性および潤滑性を評価した。測定は、温度23℃、相対湿度40%の環境下で行った。測定方法は、下記のとおりである。結果を下記表5に示す。

〔粘着力〕

JIS Z 0237に準拠して、ステンレス板に対する粘着力（90°剥離力）を測定した。

具体的には、エタノールで洗浄されたステンレス板の表面に、架橋ゴムシートからなる試験片（幅20mm×長さ180mm）を積重し、この積重体に約10N/cm幅の押圧力が付与されるよう、当該試験片の上に、直径95mmのローラを約300mm/分の速度で3往復にわたり走行させることにより、ステンレス板に試験片を圧着させた。この積重体を室温下に20分間放置した後、200mm/分の剥離速度で90°剥離力を測定した。

〔動摩擦係数〕

ASTM D 1894に準拠して、コピー紙を相手材としたときの動摩擦係数を測定した。ここに、試験片の形状を25mm×63mmとし、滑り片の質量を約200gとし、試験速度を150mm/分とした。

〔表5〕

		粘着力 〔N/cm〕	動摩擦係数
実施例 B 5	表面処理された 架橋ゴムシート	0.018	0.49
	ゴム基材 (未処理品)	0.14	0.76
実施例 B 6	表面処理された 架橋ゴムシート	0	0.40
	ゴム基材 (未処理品)	0.038	1.06

表5に示す結果から、本発明の方法により表面処理されたゴム製品は、非粘着性を有し、表面潤滑性に優れていることが理解される。

なお、このような優れた表面特性は、種々の溶剤による洗浄処理（上記表1～表4に示した各溶剤によるソックスレー抽出，抽出時間＝12時間）によっても失われることはなかった。

発 明 の 効 果

本発明の表面処理方法によれば、特定のフッ素系化合物に由来の構造を、ゴム基材のポリマー主鎖に確実かつ効率的に結合させることができ、この結果、当該フッ素系化合物による表面処理効果を、種々の溶剤との接触によっても消滅または減殺されることなく安定的に発現させることができる。

また、処理されるゴムの種類に応じて、シランカップリング剤の反応性有機官能基を選択することにより、特定のフッ素系化合物として、同一種類の化合物を種々のゴムに対して使用することが可能となる。

本発明の製造方法によれば、成形体の表面近傍における架橋ゴムのポリマー主鎖に、特定のフッ素系化合物に由来の構造を確実かつ効率的に結合させることができ、この結果、特定のフッ素系化合物による表面処理効果を、種々の溶剤との接触によっても消滅または減殺されることなく安定的に発現し得るゴム製品を確実に製造することができる。

また、原料ゴムの種類に応じて、シランカップリング剤の反応性有機官能基を選択することにより、特定のフッ素系化合物として、同一種類の化合物を種々のゴムに対して使用することが可能となる。

本発明のゴム組成物によれば、これを成形加工して得られる架橋ゴムの成形品に、種々の溶剤との接触によっても消滅または滅殺されることのない安定した表面特性を付与することができる。

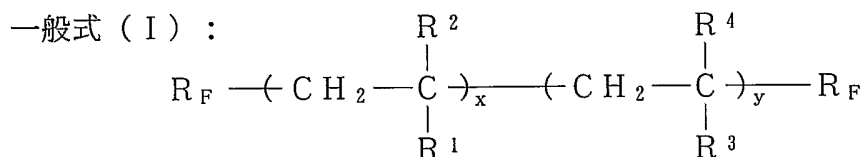
本発明のゴム成形品は、少なくとも表面近傍において、シランカップリング剤を介して、特定のフッ素系化合物に由来の構造が架橋ゴムのポリマー主鎖に確実かつ効率的に結合されているので、種々の溶剤と接触させても消滅または滅殺されることのない安定した表面特性を発現することができる。

本発明のゴム成形品の製造方法によれば、得られるゴム成形品の表面近傍における架橋ゴムのポリマー主鎖に、特定のフッ素系化合物に由来の構造を確実かつ効率的に結合させることができ、当該ゴム成形品は、種々の溶剤と接触させても消滅または滅殺されることのない安定した表面特性を発現することができる。

また、原料ゴムの種類に応じて、シランカップリング剤の反応性有機官能基を選択することにより、特定のフッ素系化合物として、同一種類の化合物を種々のゴムに対して使用することが可能となる。

請 求 の 範 囲

〔1〕下記一般式（I）で示されるフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを、未架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる工程と；当該ゴム基材を加熱処理する工程とを含むことを特徴とするゴムの表面処理方法。



（式中、 R_F はフルオロアルキル基を含有する基、 R^1 は、加水分解性基との反応性を有する官能基、 R^2 は、水素原子またはアルキル基、 R^3 および R^4 は、同一または異なる、水素原子または1価の有機基を表す。 x は1～100の整数であり、 y は0～500の整数である。）

〔2〕未架橋ゴムからなるゴム基材の表面にシランカップリング剤の溶液を塗布することにより、当該シランカップリング剤を当該ゴム基材の表面近傍に存在させるとともに、当該ゴム基材の表面に前記フッ素系化合物の溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

〔3〕未架橋ゴムからなるゴム基材の表面に、前記フッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物と、当該シランカップリング剤とを当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

〔4〕未架橋ゴムからなるゴム基材をシランカップリング剤の溶液中に浸漬することにより、当該シランカップリング剤を当該ゴム基材の表面近傍に存在させるとともに、当該ゴム基材を前記フッ素系化合物の溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

〔5〕未架橋ゴムからなるゴム基材を、前記フッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物と、当該シラン

カップリング剤とを当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

〔6〕シランカップリング剤をゴムに配合して混練することにより、当該シランカップリング剤を未架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させるとともに、当該ゴム基材の表面に前記フッ素系化合物の溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

〔7〕シランカップリング剤をゴムに配合して混練することにより、当該シランカップリング剤を未架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させるとともに、当該ゴム基材を前記フッ素系化合物の溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

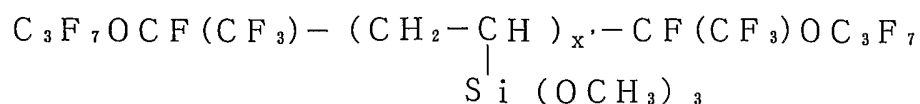
〔8〕前記フッ素系化合物を示す上記一般式(1)において、 R^1 で表される官能基がアルコキシシリル基またはアルコキシアルコキシシリル基であることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

〔9〕前記フッ素系化合物を示す上記一般式(1)において、 R^1 で表される官能基がトリメトキシシリル基であることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

〔10〕前記フッ素系化合物を示す上記一般式(1)において、 R_F で表されるフルオロアルキル基を含有する基が、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-C_7F_{15}$ または $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_pOC_3F_7$ (式中、 p は0, 1もしくは2である)で表されることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

〔11〕前記フッ素系化合物が、下記式(1)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のゴムの表面処理方法。

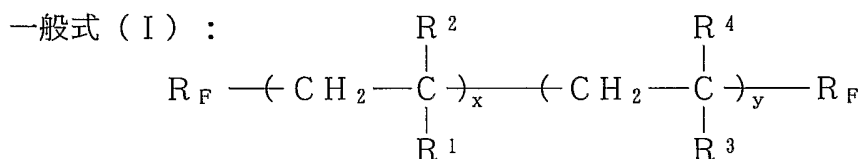
式(1) :



(式中、 x' は 2 または 3 である。)

〔12〕前記シランカップリング剤の有する反応性有機官能基がメルカプト基またはビニル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のゴムの表面処理方法。

〔13〕下記一般式 (I) で示されるフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを、架橋ゴムからなるゴム基材の表面近傍に存在させる工程と；当該ゴム基材を加熱処理する工程とを含むことを特徴とするゴムの表面処理方法。



(式中、 R_F はフルオロアルキル基を含有する基、 R^1 は、加水分解性基との反応性を有する官能基、 R^2 は、水素原子またはアルキル基、 R^3 および R^4 は、同一または異なる、水素原子または 1 価の有機基を表す。 x は 1 ~ 100 の整数であり、 y は 0 ~ 500 の整数である。)

〔14〕架橋ゴムからなるゴム基材の表面にシランカップリング剤の溶液を塗布することにより、当該シランカップリング剤を当該ゴム基材の表面近傍に存在させるとともに、当該ゴム基材の表面に前記フッ素系化合物の溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項 13 に記載のゴムの表面処理方法。

〔15〕架橋ゴムからなるゴム基材の表面に、前記フッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物と、当該シランカップリング剤とを当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項 13 に記載のゴムの表面処理方法。

〔16〕架橋ゴムからなるゴム基材をシランカップリング剤の溶液中に浸漬することにより、当該シランカップリング剤を当該ゴム基材の表面近傍に存在させるとともに、当該ゴム基材を前記フッ素系化合物の溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物を当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項 13 に記載のゴムの表面処理方法。

〔17〕 架橋ゴムからなるゴム基材を、前記フッ素系化合物とシランカップリング剤との混合溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物と、当該シランカップリング剤とを当該ゴム基材の表面近傍に存在させることを特徴とする請求項13に記載のゴムの表面処理方法。

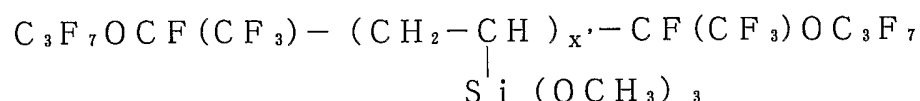
〔18〕 前記フッ素系化合物を示す上記一般式（I）において、 R^1 で表される官能基がアルコキシシリル基またはアルコシアルコキシシリル基であることを特徴とする請求項13に記載のゴムの表面処理方法。

〔19〕 前記フッ素系化合物を示す上記一般式（I）において、 R^1 で表される官能基がトリメトキシシリル基であることを特徴とする請求項13に記載のゴムの表面処理方法。

〔20〕 前記フッ素系化合物を示す上記一般式（I）において、 R_F で表されるフルオロアルキル基を含有する基が、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-C_7F_{15}$ または $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_pOC_3F_7$ （式中、 p は0、1もしくは2である）で表されることを特徴とする請求項13に記載のゴムの表面処理方法。

〔21〕 前記フッ素系化合物が、下記式（1）で示される化合物であることを特徴とする請求項13に記載のゴムの表面処理方法。

式（1）：



（式中、 x' は2または3である。）

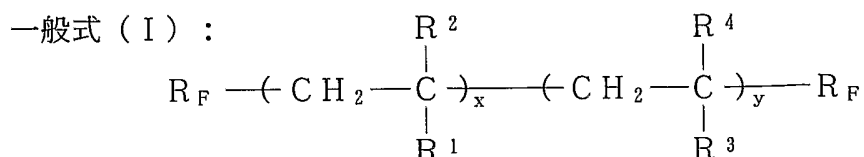
〔22〕 前記シランカップリング剤の有する反応性有機官能基がメルカプト基またはビニル基であることを特徴とする請求項13に記載のゴムの表面処理方法。

〔23〕 原料ゴム100質量部に対して0.5～5質量部のシランカップリング剤を配合・混練してなるゴム組成物を成形加工することにより、架橋ゴムからなる成形体を得る工程と、

この成形体の表面に、下記一般式（I）で示されるフッ素系化合物を付着させ

る工程と、

前記フッ素系化合物が表面に付着された当該成形体を加熱処理する工程とを含むことを特徴とするゴム製品の製造方法。



(式中、 R_F はフルオロアルキル基を含有する基、 R^1 は、加水分解性基との反応性を有する官能基、 R^2 は、水素原子またはアルキル基、 R^3 および R^4 は、同一または異なる、水素原子または1価の有機基を表す。 x は1~100の整数であり、 y は0~500の整数である。)

[24] 前記成形体の表面に、前記フッ素系化合物の溶液を塗布することにより、当該フッ素系化合物を当該成形体の表面に付着させることを特徴とする請求項23に記載のゴム製品の製造方法。

[25] 前記成形体を、前記フッ素系化合物の溶液中に浸漬することにより、当該フッ素系化合物を当該成形体の表面に付着させることを特徴とする請求項23に記載のゴム製品の製造方法。

[26] 前記フッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R^1 で表される官能基がアルコキシシリル基またはアルコキシアルコキシシリル基であることを特徴とする請求項23に記載のゴム製品の製造方法。

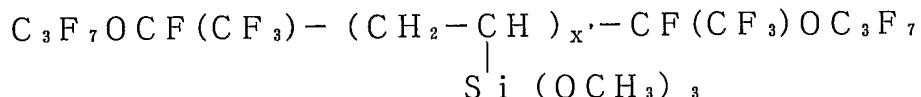
[27] 前記フッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R^1 で表される官能基がトリメトキシシリル基であることを特徴とする請求項23に記載のゴム製品の製造方法。

[28] 前記フッ素系化合物を示す上記一般式 (I) において、 R_F で表されるフルオロアルキル基を含有する基が、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-C_7F_{15}$ または $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_pOC_3F_7$ (式中、 p は0, 1もしくは2である) で表されることを特徴とする請求項23に記載のゴム製品の製造方法。

[29] 前記フッ素系化合物が、下記式 (1) で示される化合物であることを特徴

とする請求項23に記載のゴム製品の製造方法。

式(1)：

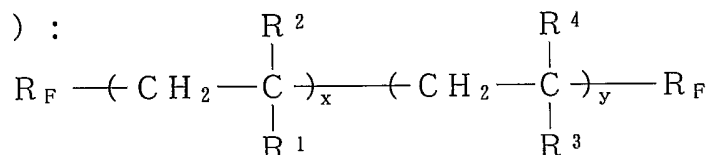


(式中、 x' は2または3である。)

[30] 前記シランカップリング剤の有する反応性有機官能基がメルカプト基またはビニル基であることを特徴とする請求項23に記載のゴム製品の製造方法。

[31] 原料ゴムと、架橋剤と、下記一般式(I)で示されるフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを含有することを特徴とするゴム組成物。

一般式(I)：



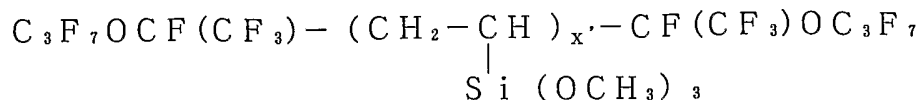
(式中、 R_F はフルオロアルキル基を含有する基、 R^1 は、加水分解性基との反応性を有する官能基、 R^2 は、水素原子またはアルキル基、 R^3 および R^4 は、同一または異なる、水素原子または1価の有機基を表す。 x は1~100の整数であり、 y は0~500の整数である。)

[32] 請求項31に記載のゴム組成物において、

上記一般式(I)の R^1 で表される官能基が、式： $-\text{Si}(\text{OR}^{11})_3$ (式中、 R^{11} はアルキル基またはアルコキシアルキル基を表す。)で表される基であることを特徴とするゴム組成物。

[33] 原料ゴムと、架橋剤と、下記式(1)で示されるフッ素系化合物と、シランカップリング剤とを含有することを特徴とするゴム組成物。

式(1)：



(式中、 x' は2または3である。)

[34] 請求項33に記載のゴム組成物において、

前記原料ゴム 100 質量部に対して前記フッ素系化合物を 1～10 質量部含有し、前記シランカップリング剤を 1～5 質量部含有することを特徴とするゴム組成物。

〔35〕請求項 33 に記載のゴム組成物において、

前記原料ゴム 100 質量部に対して前記フッ素系化合物を 1～5 質量部含有し、前記シランカップリング剤を 1～3 質量部含有することを特徴とするゴム組成物。

〔36〕原料ゴムと、架橋剤と、請求項 31 記載の一般式 (I) で示されるフッ素系化合物と、シランカップリング剤と、シリカとを含有することを特徴とするゴム組成物。

〔37〕原料ゴムと、架橋剤と、請求項 33 記載の式 (1) で示されるフッ素系化合物と、シランカップリング剤と、シリカとを含有することを特徴とするゴム組成物。

〔38〕請求項 37 に記載のゴム組成物において、

前記原料ゴム 100 質量部に対して前記フッ素系化合物を 1～10 質量部含有し、前記シランカップリング剤を 1～10 質量部含有し、前記シリカを 5～50 質量部含有することを特徴とするゴム組成物。

〔39〕請求項 37 に記載のゴム組成物において、

前記原料ゴム 100 質量部に対して前記フッ素系化合物を 1～5 質量部含有し、前記シランカップリング剤を 1～5 質量部含有し、前記シリカを 10～30 質量部含有することを特徴とするゴム組成物。

〔40〕請求項 1 乃至請求項 12 の何れかに記載の方法による表面処理が施されたゴム製品。

〔41〕請求項 13 乃至請求項 22 の何れかに記載の方法による表面処理が施されたゴム製品。

〔42〕請求項 23 乃至請求項 30 の何れかに記載の方法により得られるゴム製品

。

〔43〕請求項 3 1 乃至請求項 3 9 の何れかに記載のゴム組成物を成形加工することにより得られるゴム成形品。

〔44〕請求項 3 1 乃至請求項 3 9 の何れかに記載のゴム組成物を成形加工する工程を含むことを特徴とするゴム成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J7/04, 7/00, C08L21/00, 27/12, 33/20, C08K5/541,
C08C4/00, 19/00

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.Cl⁷ C08L21/00-02, 33/00-33/26, C08J7/04-7/06

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

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

CAS ONLINE (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-25457 A (NOF Corp.), 02 February, 1993 (02.02.93), Claims; Par. Nos. [0066], [0067], [0068] (Family: none)	1-44
Y	JP 11-246782 A (Reiko UDAGAWA), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims (Family: none)	1-44
Y	JP 2000-248114 A (Reiko UDAGAWA), 12 September, 2000 (12.09.00), Claims; Par. Nos. [0009], [0036] (Family: none)	1-44

 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
11 November, 2002 (11.11.02)Date of mailing of the international search report
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08116

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0547550 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 June, 1993 (23.06.93), Claims & JP 5-161844 A & US 5372851 A	1-44
Y	JP 2001-123117 A (NOK Kabushiki Kaisha), 08 May, 2001 (08.05.01), Claims (Family: none)	1-44
Y	JP 7-149512 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 June, 1995 (13.06.95), Claims (Family: none)	1-44

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl⁷ C08J7/04, 7/00, C08L21/00, 27/12, 33/20, C08K5/541, C08C4/00, 19/00</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))</p> <p>C08L21/00-02, 33/00-33/26, 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>													
<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>CAS ONLINE (STN)</p>													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%; padding: 5px;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%; padding: 5px;">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</th> <th style="width:20%; padding: 5px;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP 5-25457 A (日本油脂株式会社) 1993. 02. 02, 特許請求の範囲, 第66段落, 第67, 68段落 (ファミリー無し)</td> <td style="text-align:center; padding: 5px;">1-44</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP 11-246782 A (宇田川 礼子) 1999. 09. 14, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)</td> <td style="text-align:center; padding: 5px;">1-44</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">JP 2000-248114 A (宇田川 礼子) 2000. 09. 12, 特許請求の範囲, 第9段落, 第36段落 (ファミリー無し)</td> <td style="text-align:center; padding: 5px;">1-44</td> </tr> </tbody> </table>		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	Y	JP 5-25457 A (日本油脂株式会社) 1993. 02. 02, 特許請求の範囲, 第66段落, 第67, 68段落 (ファミリー無し)	1-44	Y	JP 11-246782 A (宇田川 礼子) 1999. 09. 14, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-44	Y	JP 2000-248114 A (宇田川 礼子) 2000. 09. 12, 特許請求の範囲, 第9段落, 第36段落 (ファミリー無し)	1-44
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											
Y	JP 5-25457 A (日本油脂株式会社) 1993. 02. 02, 特許請求の範囲, 第66段落, 第67, 68段落 (ファミリー無し)	1-44											
Y	JP 11-246782 A (宇田川 礼子) 1999. 09. 14, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-44											
Y	JP 2000-248114 A (宇田川 礼子) 2000. 09. 12, 特許請求の範囲, 第9段落, 第36段落 (ファミリー無し)	1-44											
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <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> <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> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <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</p> <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> <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> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>												
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: right;">11. 11. 02</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: right; font-size: 1.2em;">26.11.02</p>												
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align: center;">寺坂 真貴子</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p>4 J 9457</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3455</p>												

C (続き). 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
Y	EP 0547550 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL Co.,Ltd.) 1993.06.23, 特許請求の範囲 & JP 5-161844 A & US 5372851 A	1-44
Y	JP 2001-123117 A (エヌオーケー株式会社) 2001.05.08, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-44
Y	JP 7-149512 A (松下電器産業株式会社) 1995.06.13, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	1-44