

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/119829

発行日 平成21年8月27日(2009.8.27)

(43) 国際公開日 平成19年10月25日(2007.10.25)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8F 114/26	(2006.01)	CO8F 114/26	4FO71
CO8J 5/18	(2006.01)	CO8J 5/18 CEW	4J100

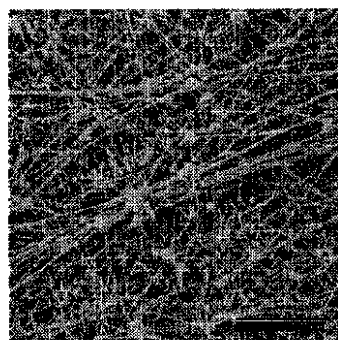
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

出願番号	特願2008-511009 (P2008-511009)	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(21) 国際出願番号	PCT/JP2007/058189	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(22) 国際出願日	平成19年4月13日(2007.4.13)	(74) 代理人	100117112 弁理士 秋山 文男
(31) 優先権主張番号	特願2006-111156 (P2006-111156)	(74) 代理人	100154519 弁理士 坂本 波
(32) 優先日	平成18年4月13日(2006.4.13)	(74) 代理人	100151655 弁理士 兼本 伸昭
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	笠井 俊二 日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テトラフルオロエチレン重合体及びその水性分散液

(57) 【要約】

本発明は、膜均質性に優れた延伸体を与えることが可能なTFE重合体を提供する。本発明は、延伸性及び非溶融加工性を有し標準比重が $2.140 \sim 2.165$ であるテトラフルオロエチレン重合体であって、上記テトラフルオロエチレン重合体は、 300 以上の温度に加熱した履歴がない測定用未焼成重合体について示差走査熱量計により昇温速度 2 /分にて得られる融解熱曲線において、極大点を示す温度 T_p (但し、 $340 < T_p < 345$) から 2.5 低い温度 T_0 以上、 350 以下における吸熱量 S_2 mJ/mg と 320 以上、上記 T_0 以下の吸熱量 S_1 mJ/mg との比 $\{S_2/S_1\}$ が 0.90 以上であることを特徴とするテトラフルオロエチレン重合体である。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

延伸性及び非溶融加工性を有し標準比重が 2.140 ~ 2.165 であるテトラフルオロエチレン重合体であって、

前記テトラフルオロエチレン重合体は、300 以上の温度に加熱した履歴がない測定用未焼成重合体について示差走査熱量計により昇温速度 2 /分にて得られる融解熱曲線において、極小点を示す温度 T_p (但し、 $340 < T_p < 345$) から 2.5 低い温度 T_0 以上、350 以下における吸熱量 S_2 mJ/mg と 320 以上、前記 T_0 以下の吸熱量 S_1 mJ/mg との比 $[S_2/S_1]$ が 0.90 以上であることを特徴とするテトラフルオロエチレン重合体。

10

【請求項 2】

比 $[S_2/S_1]$ は、0.95 以上である請求項 1 記載のテトラフルオロエチレン重合体。

【請求項 3】

比 $[S_2/S_1]$ は、1.00 以上である請求項 1 記載のテトラフルオロエチレン重合体。

【請求項 4】

テトラフルオロエチレン重合体は、乳化重合により得られるファインパウダーを構成する請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のテトラフルオロエチレン重合体。

【請求項 5】

テトラフルオロエチレン重合体が水性媒体に分散してなるテトラフルオロエチレン重合体水性分散液であって、

前記テトラフルオロエチレン重合体は、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のテトラフルオロエチレン重合体である

ことを特徴とするテトラフルオロエチレン重合体水性分散液。

20

【請求項 6】

テトラフルオロエチレン重合体を用いて得られる延伸体であって、

前記テトラフルオロエチレン重合体は、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のテトラフルオロエチレン重合体である

ことを特徴とする延伸体。

30

【請求項 7】

延伸体を含む物品であって、

前記延伸体は、請求項 6 記載の延伸体である

ことを特徴とする物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、テトラフルオロエチレン重合体、その水性分散液、上記テトラフルオロエチレン重合体からなる延伸体及び該延伸体からなる物品に関する。

【背景技術】

40

【0002】

非溶融加工性のテトラフルオロエチレン (TFE) 重合体は、従来より、種々の用途に使用されている。例えば、該 TFE 重合体を押出成形したのち延伸して得られる多孔体は、通気性等に優れ、衣類、テント、工業用精密フィルター等として用いられている。

【0003】

TFE 重合体を、多孔体、特に工業用フィルターとして用いる場合、高度な膜均質性が求められるが、高度な膜均質性だけでなく圧力損失が低いものへの要求が高くなっている。このため、高度な膜均質性を有する TFE 重合体の開発が検討されている。

【0004】

ペースト押出成形後の延伸操作に好適に使用できる強度に優れたポリテトラフルオロエチ

50

レン〔PTFE〕の提供を目的として、例えば、標準比重2.160以下であり、引張り破断強度が32.0～49.0NであるPTFEが提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、膜均質性が得られにくい2軸延伸における膜均質性については記載されていない。

【0005】

【特許文献1】特開2002-201217号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記現状に鑑み、膜均質性に優れた延伸体を与えることが可能なTFE重合体の提供にある。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、延伸性及び非溶融加工性を有し標準比重が2.140～2.165であるテトラフルオロエチレン〔TFE〕重合体であって、上記TFE重合体は、300以上の温度に加熱した履歴がない測定用未焼成重合体について示差走査熱量計により昇温速度2/分にて得られる融解熱曲線において、極小点を示す温度 T_p （但し、 $340 < T_p < 345$ ）から2.5低い温度 T_0 以上、350以下における吸熱量 S_2 mJ/mgと320以上、上記 T_0 以下の吸熱量 S_1 mJ/mgとの比〔 S_2/S_1 〕が0.90以上であることを特徴とするTFE重合体である。

20

【0008】

本発明は、TFE重合体が水性媒体に分散してなるTFE重合体水性分散液であって、上記TFE重合体は、上述の本発明のTFE重合体であることを特徴とするTFE重合体水性分散液である。

【0009】

本発明は、TFE重合体を用いて得られる延伸体であって、上記TFE重合体は、上述の本発明のTFE重合体であることを特徴とする延伸体である。

本発明は、延伸体を含む物品であって、上記延伸体は、上述の本発明の延伸体であることを特徴とする物品である。

以下に本発明を詳細に説明する。

30

【0010】

本発明のテトラフルオロエチレン〔TFE〕重合体は、延伸性及び非溶融加工性を有するものである。

上記「延伸性」とは、該TFE重合体について得られる未焼成成形体が延伸加工性を有することを意味する。

【0011】

上記「未焼成成形体」とは、後述の融解熱曲線における極小点を示す温度 T_p 以上の温度に加熱した履歴がない未焼成重合体から構成される成形体を意味する。

本明細書において、「非溶融加工性」とは、高い溶融粘度を有するため、溶融状態において容易に流動せず、溶融加工することが困難であることを意味する。本発明のTFE重合体は、380における溶融粘度が 1×10^8 Pa·S以上であることが好ましい。

40

【0012】

本発明のTFE重合体は、標準比重〔SSG〕が、2.140以上、2.165以下である。

上記SSGは、延伸性の点で、好ましい上限が2.160である。

上記TFE重合体は、SSGが上記範囲内にあるものなので、高い延伸倍率で延伸加工しても、破断強度が高い多孔体を得ることができる。

【0013】

上記SSGは、平均分子量の指標とされ、一般に、その値が低いほど平均分子量は高い。本明細書において、上記SSGは、ASTM D 4895に準拠して測定したものであ

50

る。

【0014】

上記本発明のTFE重合体は、通常、ポリテトラフルオロエチレン〔PTFE〕である。該PTFEとしては、テトラフルオロエチレン〔TFE〕単独重合体であってもよいし、変性PTFEであってもよい。

本明細書において、上記「変性PTFE」とは、TFE単独重合体の性質を大きく損なわない範囲内で、TFEとともに微量のTFE以外の単量体をも重合に供することにより得られるTFE共重合体である。

【0015】

上記TFE以外の単量体としては、例えば、エチレン性不飽和基を有する含フッ素単量体が挙げられる。

上記エチレン性不飽和基を有する含フッ素単量体としては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕、クロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕、（パーフルオロメチル）エチレン、（パーフルオロブチル）エチレン、パーフルオロブテン-1、パーフルオロヘキセン-1、パーフルオロノン-1等が挙げられる。

上記PAVEとしては、例えば、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔PMVE〕、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）〔PEVE〕、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）〔PPVE〕等が挙げられる。

上記TFE以外の単量体は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0016】

上記TFE以外の単量体に基づく繰り返し単位の合計量は、本発明のTFE重合体を形成する全単量体に基づく繰り返し単位の総量の1質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以下である。

【0017】

本発明のTFE重合体は、300以上の温度に加熱した履歴がない測定用未焼成重合体について示差走査熱量計により昇温速度2 /分にて得られる融解熱曲線において、極小点を示す温度 T_p （但し、 $340 < T_p < 345$ ）から2.5低い温度 T_0 以上、350以下における吸熱量 S_2 mJ/mgと320以上、上記 T_0 以下の吸熱量 S_1 mJ/mgとの比〔 S_2 / S_1 〕が0.90以上であることを特徴とする。

【0018】

上記「測定用未焼成重合体」は、本発明のTFE重合体であって、300以上の温度に加熱した履歴がないものである。

上記測定用未焼成重合体は、上記融解熱曲線における極小点（ピークトップ）が340未満であると、成膜性に劣る傾向があり、延伸加工が困難となる場合がある。

【0019】

上記融解熱曲線のチャートにおいて、上記温度 T_0 以上、350以下における吸熱量 S_2 mJ/mgは、該融解熱曲線と、そのベースラインとが形成する領域のうち、上記温度範囲における面積に相当する。同様に、320以上、上記温度 T_0 以下の吸熱量 S_1 mJ/mgは、該融解熱曲線と、そのベースラインとが形成する領域のうち、該温度範囲における面積に相当する。

【0020】

上記温度 T_0 は、上記吸熱量 S_2 及び吸熱量 S_1 を求める際の境界温度とすることにより、用いる示差走査熱量計の機種の違いによるピーク位置等の融解熱曲線上の差異による影響を抑えるとともに、比〔 S_2 / S_1 〕における差異がしやすい。

【0021】

本発明のTFE重合体は、上記吸熱量 S_2 mJ/mgと、上記吸熱量 S_1 mJ/mgとの比〔 S_2 / S_1 〕が0.90以上であるものである。

上記 S_2 と上記 S_1 とを比較すると、上記 S_2 は、示差走査熱量計の測定対象である上記測定用未焼成重合体全体のうち、比較的高分子量の重合体の存在比率を表し、上記 S_1 は

10

20

30

40

50

、上記測定用未焼成重合体全体のうち、比較的分子量の重合体の存在比率を表すといえる。

【0022】

本発明のTFE重合体は、上記比 $[S_2/S_1]$ が0.90以上であるので、高分子量体が比較的多く、且つ、例えば融解熱曲線において融解熱が低い低分子量体を低減したものであるといえる。

【0023】

TFE重合体は、ポリマー分子鎖の短いものが混在すると、延伸時等の剪断力を受ける際、ポリマー分子鎖間の絡みがほどけやすいと考えられるが、本発明のTFE重合体は、このようなポリマー分子鎖の短いものが少なく、一方、ポリマー分子鎖の長いものが多く、しかも分子量分布の幅が比較的狭いので、剪断力を受けても、ポリマー分子間の絡みが維持され、膜均質性に優れた延伸体を得ることができるものと考えられる。本発明のTFE重合体を用いて得られる延伸体の膜均質性は、例えば2軸延伸により得られる延伸体について、顕微鏡でポリマー鎖の主に延伸により生じる繊維1本1本を観察することによっても確認することができるほど優れたものである。

10

【0024】

従来、PTFEの延伸体の膜均質性向上を目的として、高分子量化する方向で開発されてきたが、従来品は、上記低分子量体をも含むものであり、延伸等の剪断力をかけると、繊維間に欠陥を生じやすく、得られる延伸体は、依然として膜均質性に劣るものであった。特に、2軸延伸体においては、その傾向が顕著であった。

20

【0025】

上記比 $[S_2/S_1]$ は、好ましくは0.95以上、より好ましくは1.0以上であり、上記範囲内であれば1.1以下であってもよい。

本発明のTFE重合体は、上記比 $[S_2/S_1]$ が上記範囲内にあるものであるもので、延伸加工して得られる延伸体の膜均質性に優れている。

【0026】

本発明のTFE重合体は、例えば、乳化重合により得ることができる。

上記乳化重合は、一般に、TFE、又は、TFEとその他の共重合体とを、分散剤及び重合開始剤を含有する水性媒体中で行うことができる。

上記乳化重合において、重合温度は、一般に20~100、好ましくは50~85であり、重合圧力は、一般に0.5~3.0MPaである。

30

【0027】

上記乳化重合における分散剤としては、連鎖移動性が少ない点で、アニオン界面活性剤が好ましく、パーフルオロカーボン系のアニオン界面活性剤がより好ましい。

【0028】

上記アニオン界面活性剤としては、例えば、 $C_5F_{11}COONH_4$ 、 $C_6F_{13}COONH_4$ 、 $C_7F_{15}COONH_4$ 、 $C_8F_{17}COONH_4$ 、 $C_9F_{19}COONH_4$ 等が挙げられる。

上記分散剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】

上記分散剤の量は、使用する水性媒体の質量の250~5000ppmに相当する量が好ましい。この範囲にすることにより、水性分散液の安定性が向上し、破断強度が高いTFE重合体を得ることができる。

上記分散剤は、水性分散液の安定性を更に向上させる点で、重合中に追加添加することが好ましい。

40

【0030】

上記乳化重合における重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、レドックス系重合開始剤等が好ましい。

上記重合開始剤の量は、少ないほど、延伸体の均質性を損なう低分子量のTFE重合体の生成を抑制し、SSGが低く、かつ、比 $[S_2/S_1]$ が高いTFE重合体を得ることが

50

できる点で好ましいが、あまりに少ないと重合速度が小さくなり過ぎる傾向があり、あまりに多いと、SSGが高く、かつ、比〔 S_2 / S_1 〕が低いTFE重合体が生成する傾向がある。

【0031】

上記ラジカル重合開始剤としては、例えば、水溶性有機過酸化物が挙げられ、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩が好ましく、過硫酸アンモニウムがより好ましい。これらは、1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0032】

上記ラジカル重合開始剤は、使用される水性媒体の質量の1～100ppmに相当する量が好ましく、1～10ppmに相当する量がより好ましい。

10

上記重合開始剤としてラジカル重合開始剤を使用する場合、重合中にラジカル捕捉剤を添加することにより、SSGが低いTFE重合体を容易に得ることができる。

【0033】

上記ラジカル捕捉剤としては、例えば、非置換フェノール、多価フェノール、芳香族ヒドロキシ化合物、芳香族アミン類、キノン化合物等が挙げられるが、なかでもヒドロキノンが好ましい。

【0034】

上記ラジカル捕捉剤は、延伸体の均質性を損なう低分子量のTFE重合体の生成を抑制し、SSGが低く、かつ、比〔 S_2 / S_1 〕が高いPTFEを得る点で、重合反応に消費される全TFEの50質量%が重合される前に添加することが好ましく、該TFEの35質量%が重合される前に添加することがより好ましく、該TFEの30質量%が重合される前に添加することが更に好ましい。

20

上記ラジカル捕捉剤は、一般に使用される水性媒体の質量の0.1～10ppmに相当する量が好ましい。

【0035】

上記レドックス系重合開始剤としては、過硫酸塩、臭素酸塩等の水溶性酸化剤と、亜硫酸塩、ジイミン等の還元剤との組合せが挙げられる。

上記重合開始剤としてレドックス系重合開始剤を使用する場合、SSGが低く、破断強度が高いTFE重合体が得ることができる。

【0036】

30

上記レドックス系重合開始剤は、使用される水性媒体の質量の1～100ppmに相当する量が好ましく、1～10ppmに相当する量がより好ましい。

上記レドックス系重合開始剤は、延伸体の均質性を損なう低分子量のTFE重合体の生成を抑制し、SSGが低く、かつ、比〔 S_2 / S_1 〕が高いPTFEを得る点で、上記酸化剤又は還元剤の何れか、好ましくは酸化剤の添加を重合途中で中止することが好ましく、該添加中止時期としては、重合反応に消費される全TFEの50質量%が重合される前が好ましく、該TFEの30質量%が重合される前がより好ましい。

【0037】

上記レドックス系開始剤を使用する場合、延伸体の均質性を損なう低分子量のTFE重合体の生成を抑制し、SSGがより低く、かつ、比〔 S_2 / S_1 〕が高いTFE重合体を得ることができる点で、比較的低温で重合反応を行うことが好ましく、50～70で反応を行うことが好ましく、50～65がより好ましい。

40

【0038】

上記乳化重合は、1種又は2種以上の安定化剤の存在下に行うことが好ましい。

上記安定化剤としては、パラフィンワックス、フッ素系オイル、フッ素系化合物、シリコンオイル等が好ましく、なかでも、パラフィンワックスが好ましい。

上記パラフィンワックスとしては、融点が40～65であるものが好ましく、融点が50～65であるものがより好ましい。

上記パラフィンワックスの使用量は、上記水性媒体の0.1～12質量%に相当する量が好ましく、0.1～8質量%に相当する量がより好ましい。

50

【0039】

上記乳化重合は、一般に、上述のTFE、TFE以外の単量体、分散剤及び重合開始剤を水性媒体中に混合し、生成したTFE重合体微粒子が凝集しないよう設定した攪拌条件下に、穏やかに攪拌して行う。

【0040】

上記乳化重合は、一般に、水性分散液中のTFE重合体微粒子の濃度が15～40質量%になるまで行うことができるが、延伸体の均質性を損なう低分子量のTFE重合体の生成を抑制し、SSGが低く、かつ、比 $[S_2/S_1]$ が高いTFE重合体を得ることができる点で、上記濃度が、好ましくは30質量%以上、より好ましくは33質量%以上となるまで行う。

10

【0041】

上記乳化重合を、上記ラジカル重合開始剤とラジカル補足剤とを用いて行う場合において、上記ラジカル捕捉剤をTFEが一定量消費される前に添加し、かつ、上記乳化重合を水性分散液中のTFE重合体微粒子の濃度が特定濃度以上となるまで行うことにより、延伸膜の均一性を阻害する低分子量の重合体が生成せず、膜均質性に優れた延伸体を与えることが可能なTFE重合体を得ることができる。

【0042】

上記乳化重合を、レドックス系開始剤を用いて行う場合において、比較的低温に反応を維持し、かつ、上記酸化剤の添加をTFEが一定量消費される前に中止し、かつ、上記乳化重合を水性分散液中のTFE重合体微粒子の濃度が特定濃度以上となるまで行うことにより、延伸膜の均一性を阻害する低分子量の重合体が生成せず、膜均質性に優れた延伸体を与えることが可能なTFE重合体を得ることができる。

20

【0043】

上述の本発明のTFE重合体が水性媒体に分散してなるTFE重合体水性分散液もまた、本発明の1つである。

本発明のTFE重合体水性分散液は、一般に、上記TFE重合体微粒子が水性媒体中に上述の分散剤の存在下に分散してなるものである。

【0044】

上記TFE重合体水性分散液は、上述の本発明のTFE重合体を含有するものであれば特に限定されず、上述の乳化重合により得られるものであって後処理を經ていないもの、即ち重合上がりの水性分散液であってもよいし、上述の乳化重合の後で濃縮、希釈等の後処理を行ったものであってもよい。

30

上記TFE重合体水性分散液において、TFE重合体及び分散剤の各濃度は、その用途に応じて適宜選択することができる。

【0045】

本発明のTFE重合体は、乳化重合により得られるファインパウダーを構成するものであってもよい。

上記ファインパウダーは、上述の乳化重合により得られるTFE重合体水性分散液からTFE重合体微粒子を回収し、凝集したのち乾燥させることにより得ることができる。

【0046】

上記凝集は、凝析剤を添加して水性分散液を攪拌することにより行うことができるが、凝析剤を添加せず水性分散液を高速攪拌することによって行うことが好ましい。

40

上記凝析剤としては、硝酸、塩酸、炭酸アンモニウム、アルコールが好ましく、なかでも炭酸アンモニウムがより好ましい。

上記凝集後に行う乾燥は、特に限定されないが、好ましくは100～250、より好ましくは130～200の温度下で行う。

【0047】

本発明のTFE重合体からなるファンパウダーは、平均一次粒径が、通常0.1～0.5 μm であり、好ましくは0.1～0.4 μm である。

本明細書において、「一次粒子」とは、上記凝集前におけるTFE重合体からなる粒子で

50

あって、重合反応後に T F E 重合体の融点以上の温度で熱処理を行った履歴がないものを意味する。

【 0 0 4 8 】

上記「平均一次粒径」とは、上記「一次粒子」の数平均粒径を意味する。

上記「平均一次粒径」は、固形分濃度を 0 . 1 5 質量%とした T F E 重合体水性分散液について、単位長さに対する 5 5 0 n m の投射光の透過率と電子顕微鏡写真により決定された平均粒径との検量線を作成し、測定対象である T F E 重合体水性分散液について、上記透過率を測定し、上記検量線を基に間接的に求められる値である。

【 0 0 4 9 】

上記ファインパウダーは、平均粒径が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 μ m であることが好ましく、4 0 0 ~ 6 0 0 μ m であることがより好ましい。

上記平均粒径は、A S T M D 1 4 5 7 に準拠して測定したものである。

【 0 0 5 0 】

本発明の T F E 重合体からなるファインパウダーは、押出加工性が良く、例えば、2 0 M P a 以下の押出圧力でペースト押出することができる。

本明細書において、上記押出圧力は、リダクションレシオ 1 0 0、押出速度 5 1 c m / 分、2 5 の条件で、オリフィス（直径 2 . 5 c m、ランド長 1 . 1 c m、導入角 3 0 °）を通してペースト押出を行う際に測定したものである。

【 0 0 5 1 】

本発明の T F E 重合体は、延伸性及び非熔融加工性を有し、延伸することにより膜均質性、破断強度等に優れた延伸体を得ることができる。

【 0 0 5 2 】

上述の本発明の T F E 重合体を用いて得られる延伸体もまた、本発明の 1 つである。

本発明の延伸体は、後述のペースト押出し成形、圧延及び延伸を行うことにより得られたものであってもよいし、該延伸を行った後に焼成して得られるものであってもよい。

上記延伸体は、上記シート、チューブ、電線等、何れの形状のものであってもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明の延伸体は、上述の本発明の T F E 重合体からなるものであるので、上述したように、膜均質性、破断強度等に優れている。

上記延伸体は、例えば、総延伸倍率が面積基準で 1 0 0 倍であっても、膜外観が均一である。

【 0 0 5 4 】

上記延伸体は、例えば、破断強度を、2 0 ~ 4 0 N、好ましくは 2 5 ~ 4 0 N とすることができる。

上記延伸体は、応力緩和時間を 5 0 0 ~ 9 0 0 秒、好ましくは 6 0 0 秒以上、より好ましくは 7 0 0 秒以上とすることもできる。

【 0 0 5 5 】

本明細書において、上記破断強度は、引張試験機（商品名：A G S - 5 0 0 D、島津製作所社製）を用いて、室温で 3 0 0 m m / 分の速度で測定して得られる値であり、上記応力緩和時間は、上記延伸体を 3 9 0 の温度下のオープン中に負荷をかけた状態で放置した時から破断するまでに要する時間として求めるものである。

【 0 0 5 6 】

本発明の延伸体は、例えば、上記 T F E 重合体からなるファインパウダーをペースト押出し成形した後、圧延を行い、更に延伸することにより得ることができる。

上記ペースト押出し成形は、一般に、上記ファインパウダーと押出助剤（潤滑剤）とを混合したのち、予備成形を行い、押出しするものである。

上記押出助剤は、特に限定されず従来公知のものを使用することができるが、ナフサ等、沸点が 1 5 0 以上である石油系炭化水素が好ましい。

【 0 0 5 7 】

上記押出助剤の添加量は、上記ファインパウダーと押出助剤との合計質量の 1 0 ~ 4 0 質

10

20

30

40

50

量%に相当する量であればよい。

上記予備成形及び押出しは、従来公知の方法で行うことができ、適宜条件を選択することができる。

【0058】

上記圧延は、直径300～700mmのロールを用いて行うことができる。上記圧延により得られるシートは、厚みが50～500 μ mであることが好ましく、100～300 μ mであることがより好ましい。

上記延伸は、100～300の温度下で行うことができる。

【0059】

上記延伸は、所望の製品に応じて、延伸速度及び延伸倍率を適宜選択することができ、一般に10～1000%/秒の速度で、延伸倍率3倍(300%)以上の条件下で行うことができる。

10

上記延伸した後に焼成を行う場合、焼成温度は360～390であることが好ましい。

【0060】

上述の本発明の延伸体を含む物品もまた、本発明の1つである。

本発明の物品は、上記延伸体を含むものであれば、その形状は特に限定されず、フィルム、チューブ、電線等、種々の形状にすることができる。

【0061】

上記物品は、上記延伸体を含むものであるので、膜均質性、破断強度等に優れている。

上記物品としては、例えば、衣類、テント、工業用精密フィルター等が挙げられる。

20

【発明の効果】

【0062】

本発明のTFE重合体は、上述の構成よりなるので、膜均質性等に優れた延伸体を与えることができる。本発明のTFE重合体から得られる延伸体は、膜均質性等に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0063】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

なお、実施例における各データは、下記測定方法で得られたものである。

【0064】

30

1. SSG

ASTM D 4895に準拠して測定した。

【0065】

2. 融点及び比 $[S_2/S_1]$ の測定

(1) 示差走査熱測定(DSC)は、事前に標準サンプルとして、インジウム、鉛を用いて温度校正したRDC220(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)を用い、テトラフルオロエチレン(TFE)重合体のファインパウダー約3mgをアルミ製パン(クランプ容器)に入れ、200ml/分のエアークリウドで、270～370の温度領域を2/分で昇温させて行った。なお、標準サンプルとして、インジウム、鉛、スズを用いて熱量を校正し、測定リファレンスには、空の上記アルミ製パンをシールして用いた。

40

【0066】

(2) 得られた融解熱曲線は、Muse標準解析ソフト(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製)を用いて、サンプル量が3.0mgになるよう規格化した上で、融解熱曲線の融解熱量を求める解析範囲を305～355に規定した。本解析範囲において融解熱量の極小点を示す温度を融点 T_p とした。更に、本解析範囲において、融解熱曲線を(i)320、(ii) $T_0 (= T_p - 2.5)$ 、(iii)350で垂直分割し、更に(3)320～ T_0 の吸熱量 S_1 (mJ/mg)と、 T_0 ～350の吸熱量 S_2 (mJ/mg)とを計算して、各計算値に基づき S_1 と S_2 との比 $[S_2/S_1]$ を求めた。

【0067】

3. 押出圧力

50

室温で2時間以上放置したTFE重合体のファインパウダー100gと、潤滑剤（商品名：アイソパーH（登録商標）、エクソン社製）21.7gとを、容量900ccのガラス瓶に入れ、3分間混合し、2時間、25の恒温槽に放置した後、リダクションレシオ100、押出速度51cm/分、25の条件で、オリフィス（直径2.5cm、ランド長1.1cm、導入角30°）を通して、ペースト押出を行い、ビード（押出成形体）を得る。このペースト押出において、押出負荷が平衡状態になったときの負荷について、使用したシリンダーの面積で除した値を押出圧力とした。

【0068】

4. 破断強度

上記3.記載の方法により作成したビード（押出成形体）を適当な長さに切断し、クランプ間隔51mmとなるよう各末端を固定し、空気循環炉中で300に加熱し、次いでクランプを総延伸率24倍となるまで延伸速度100%/秒で延伸することにより作成した延伸体a1について、引張試験機（商品名：AGS-500D、島津製作所社製）を用いて、室温で300mm/分の速度で引っ張った際における破断時の強度として測定した。

10

【0069】

5. 応力緩和時間

上記3.記載の方法により作成したビード（押出成形体）を適当な長さに切断し、クランプ間が38mmとなるよう各末端を固定し、空気循環炉中で300に加熱し、次いでクランプを総延伸率24倍（2400%）となるまで延伸速度1000%/秒で延伸することにより、延伸体a2を作成した。更に、延伸体a2（全長25cm）をぴんと引っ張った状態で固定具に固定し、390の温度下のオープン中に放置した時から破断するまでに要する時間を、応力緩和時間として求めた。固定具における延伸体a2は、オープンの側部にある（覆われた）スロットを通してオープンに挿入されるので、延伸体a2をオープンに配置する間に温度は下降することがなく、それゆえに米国特許第4,576,869号に開示されたように回復にしばしの時間を必要としない。

20

【0070】

6. 膜外観の評価

下記(1)の方法で作成したTFE重合体シートを、下記(2)の方法で縦10倍×横10倍に延伸し、得られた延伸シートについて外観を目視して評価した。

【0071】

30

(1) TFE重合体シートの作成

TFE重合体ファインパウダー3kgと、押出助剤（製品名：アイソパーM、エクソン社製）960gとを15Lポリ瓶に投入し、100rpmで20分間混合し、40の炉に12時間静置して、押出助剤を十分に浸透させる。

次に100mmの予備成形機に上記押出助剤を混合したTFE重合体ファインパウダーを投入し、圧力3MPaに到達した後、10分間保持し、プレフォームを得る。続いて、予め内径11mmのダイスを50にセットした内径100mmの押出機に、上記プレフォームを入れて押出す。更に60に加熱した400mm圧延ロールで圧延して、100μmの厚さのシートを作る。得られたシートを180に加熱して押出助剤を完全に除去する。

40

【0072】

(2) 延伸方法

図1の複数のロール[3]を備えた延伸装置[4]を用い、上記TFE重合体シート[1]を繰り出し速度2.5m/分、最終の巻取り速度25m/分、温度250の条件で、縦方向に10倍に延伸する。

得られた10倍延伸シート[2]を長さ10cm、幅5cmの短冊状とし、2軸延伸装置（井元製作所社製）を用いて、250の温度下で幅方向（未延伸方向）に更に10倍延伸する。

【0073】

(3) 走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察

50

上記(2)の方法で縦10倍×横10倍に延伸して得られた延伸シートについて、日立製作所製の走査型電子顕微鏡S-4000を用い、サンプル試料上に白金パラジウムを蒸着し、5000倍の倍率で撮影を行った。

【0074】

実施例1

50Lの重合槽に、超純水30kg、パラフィンワックス1.2kg及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム45gを仕込み、窒素パージによる脱気を行い、70℃まで昇温した。重合槽内の温度が安定したのち、テトラフルオロエチレン(TFE)ガスを導入し、0.8MPaの圧力とした。

【0075】

内容物を攪拌しながら、過硫酸アンモニウム0.15gを溶解した水溶液を添加し、重合槽内の圧力が0.8MPaに一定になるよう、TFEを連続的に供給し、重合槽内の温度を70±2℃に制御した。TFE消費量が4.5kgの時点で、ヒドロキノン(キシダ化学社製)90mgを溶解させた水溶液を添加した。TFE消費量が16.0kgの時点で、攪拌及びTFE供給を停止して、重合槽内のTFEをパージして、ついで気相を窒素で置換して、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)水性分散液(固形分34.8質量%)を得た。

【0076】

上記PTFE水性分散液について、凝析剤を用いず凝析を行い、湿潤状態のPTFEを分離し、160℃で18時間乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。

得られたPTFEファインパウダーについて、SSG、吸熱ピーク比、ペースト押出時の押出圧力、破断強度、応力緩和時間及び膜外観を測定した。

【0077】

実施例2

50Lの重合槽に、超純水30kg、パラフィンワックス1.2kg及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム45gを仕込み、窒素パージによる脱気を行い、70℃まで昇温した。重合槽内の温度が安定したのち、TFEガスを導入し、0.8MPaの圧力とした。

【0078】

内容物を攪拌しながら、過硫酸アンモニウム0.10gを溶解した水溶液を添加し、重合槽内の圧力が0.8MPaに一定になるよう、TFEを連続的に供給し、重合槽内の温度を70±2℃に制御した。TFE消費量が4.5kgの時点で、ヒドロキノン(キシダ化学社製)90mgを溶解させた水溶液を添加した。TFE消費量が14.9kgの時点で、攪拌及びTFE供給を停止して、重合槽内のTFEをパージして、ついで気相を窒素で置換して、PTFE水性分散液(固形分33.2質量%)を得た。

【0079】

上記PTFE水性分散液について、凝析剤を用いず凝析を行い、湿潤状態のPTFEを分離し、160℃で18時間乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。

得られたPTFEファインパウダーについて、実施例1と同様に各種測定を行った。

【0080】

実施例3

50Lの重合槽に、超純水30kg、パラフィンワックス1.2kg及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム45gを仕込み、窒素パージによる脱気を行い、70℃まで昇温した。重合槽内の温度が安定したのち、TFEガスを導入し、0.8MPaの圧力とした。

【0081】

内容物を攪拌しながら、過硫酸アンモニウム0.15gを溶解した水溶液を添加し、重合槽内の圧力が0.8MPaに一定になるよう、TFEを連続的に供給し、重合槽内の温度を70±2℃に制御した。TFE消費量が3.3kgの時点で、ヒドロキノン(キシダ化学社製)90mgを溶解させた水溶液を添加した。TFE消費量が12.9kgの時点で、攪拌及びTFE供給を停止して、重合槽内のTFEをパージして、ついで気相を窒素で置換して、PTFE水性分散液(固形分30.5質量%)を得た。

10

20

30

40

50

【0082】

上記PTFE水性分散液について、凝析剤を用いず凝析を行い、湿潤状態のPTFEを分離し、160 で18時間乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。

得られたPTFEファインパウダーについて、実施例1と同様に各種測定を行った。

【0083】

実施例4

50Lの重合槽に、超純水30kg、パラフィンワックス1.5kg及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム45gを仕込み、窒素パージによる脱気を行い、70 まで昇温した。重合槽内の温度が安定したのち、TFEガスを導入し、2.7MPaの圧力とした。

【0084】

内容物を攪拌しながら、過硫酸アンモニウム90mgを溶解した水溶液を添加し、重合槽内の圧力が2.7MPaに一定になるよう、TFEを連続的に供給し、重合槽内の温度を 70 ± 2 に制御した。TFE消費量が3.3kgの時点で、ヒドロキノン(キシダ化学社製)60mgを溶解させた水溶液を添加した。TFE消費量が13.0kgの時点で、攪拌及びTFE供給を停止して、重合槽内のTFEをパージして、ついで気相を窒素で置換して、PTFE水性分散液(固形分30.2質量%)を得た。

10

【0085】

上記PTFE水性分散液について、凝析剤を用いず凝析を行い、湿潤状態のPTFEを分離し、160 で18時間乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。

得られたPTFEファインパウダーについて、実施例1と同様に各種測定を行った。

20

【0086】

実施例5

50Lの重合槽に、超純水30kg、パラフィンワックス1.2kg及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム45g、コハク酸3g、シュウ酸210mgを仕込み、窒素パージによる脱気を行い、55 まで昇温した。重合槽内の温度が安定したのち、TFEガスを導入し、2.7MPaの圧力とした。

【0087】

内容物を攪拌しながら、過マンガン酸カリウム39mgを溶解した超純水を一定速度で連続的に添加し、重合槽内の圧力が2.7MPaに一定になるよう、TFEを連続的に供給し、重合槽内の温度を 55 ± 2 に制御した。TFE消費量が5.3kgの時点で、上記過マンガン酸カリウム39mgを溶解した超純水全量を添加した。TFE消費量が13.7kgの時点で、攪拌及びTFE供給を停止して、重合槽内のTFEをパージして、ついで気相を窒素で置換して、PTFE水性分散液(固形分31.4質量%)を得た。

30

【0088】

上記PTFE水性分散液について、凝析剤を用いず凝析を行い、湿潤状態のPTFEを分離し、160 で18時間乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。

得られたPTFEファインパウダーについて、実施例1と同様に各種測定を行った。

【0089】

比較例1

特公昭58-39443号公報の実施例4に準拠して、重合を実施した。

40

得られたPTFE水性分散液(固形分23.0質量%)を、凝析剤を添加せずに凝析して、湿潤状態のPTFEを分離し、160 で18時間乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。

得られたPTFEファインパウダーについて、実施例1と同様に各種測定を行った。

【0090】

比較例2

50Lの重合槽に、超純水30kg、パラフィンワックス1.5kg及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム45g、シュウ酸210mgを仕込み、窒素パージによる脱気を行い、70 まで昇温した。重合槽内の温度が安定したのち、TFEガスを導入し、2.7MPaの圧力とした。

50

【0091】

内容物を攪拌しながら、過マンガン酸カリウム39mgを溶解した超純水を一定速度で連続的に添加し、重合槽内の圧力が2.7MPaに一定になるよう、TFEを連続的に供給し、重合槽内の温度を 70 ± 2 に制御した。TFE消費量が5.3kgの時点で、上記過マンガン酸カリウム39mgを溶解した超純水全量を添加した。TFE消費量が10.0kgの時点で、攪拌及びTFE供給を停止して、重合槽内のTFEをパージして、ついで気相を窒素で置換して、PTFE水性分散液(固形分25.0質量%)を得た。

【0092】

上記PTFE水性分散液について、凝析剤を用いず凝析を行い、湿潤状態のPTFEを分離し、160で18時間乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。

得られたPTFEファインパウダーについて、実施例1と同様に各種測定を行った。

【0093】

比較例3

50Lの重合槽に、超純水30kg、パラフィンワックス1.5kg及びパーフルオロオクタン酸アンモニウム45g、シュウ酸210mgを仕込み、窒素パージによる脱気を行い、70まで昇温した。重合槽内の温度が安定したのち、TFEガスを導入し、2.7MPaの圧力とした。

【0094】

内容物を攪拌しながら、過マンガン酸カリウム108mgを溶解した超純水を一定速度で連続的に添加し、重合槽内の圧力が2.7MPaに一定になるよう、TFEを連続的に供給し、重合槽内の温度を 70 ± 2 に制御した。TFE消費量が5.3kgの時点で、上記過マンガン酸カリウム108mgを溶解した超純水全量を添加した。TFE消費量が14.9kgの時点で、攪拌及びTFE供給を停止して、重合槽内のTFEをパージして、ついで気相を窒素で置換して、PTFE水性分散液(固形分33.2質量%)を得た。

【0095】

上記PTFE水性分散液について、凝析剤を用いず凝析を行い、湿潤状態のPTFEを分離し、160で18時間乾燥して、PTFEファインパウダーを得た。

得られたPTFEファインパウダーについて、実施例1と同様に各種測定を行った。

【0096】

各実施例及び各比較例の結果を表1に示す。

【0097】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
SSG	2.151	2.153	2.158	2.157	2.160	2.173	2.175	2.155
To(°C)	340.4	340.1	339.9	340.4	339.9	339.9	340.0	340.4
吸熱ピーク比S2/S1	1.09	1.01	0.95	1.05	0.91	0.65	0.55	0.73
押出圧力(MPa)	18.8	17.5	16.2	17.0	19.4	15.5	17.0	17.5
破断強度(N)	31.0	28.5	24.5	29.0	27.0	22.0	17.2	34.0
応力緩和時間(秒)	740	650	600	680	650	280	200	550
膜外観	◎	◎	○	◎	○	△	×	△

$T_o = T_p - 2.5(^{\circ}\text{C})$

◎:非常に均質 ○:均質 △:膜がムラ多い ×:延伸時に破断する

【0098】

表1に示す結果から明らかなように、SSG及び吸熱ピーク比 $[S_2/S_1]$ が本願範囲内にある実施例1~5では、何れも、押出圧力が低く、破断強度及び膜外観に優れ、応力緩和時間が長かった。一方、SSG及び比 $[S_2/S_1]$ が本願範囲外である比較例1~

3 は、何れも膜外観に劣り、応力緩和時間も短かった。なかでも、比較例 1 ~ 2 では破断強度も低かった。

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明の T F E 重合体は、上述の構成よりなるので、膜均質性等に優れた延伸体を与えることができ、延伸加工用 T F E 重合体として好適に使用できる。本発明の T F E 重合体から得られる延伸体は、膜均質性等に優れている。

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図 1】膜外観の評価時に使用する 2 軸延伸装置の概略図を表す。

10

【図 2】実施例 1 の P T F E ファインパウダーから得られた延伸シートの S E M 写真である。

【図 3】実施例 2 の P T F E ファインパウダーから得られた延伸シートの S E M 写真である。

【図 4】実施例 3 の P T F E ファインパウダーから得られた延伸シートの S E M 写真である。

【図 5】実施例 4 の P T F E ファインパウダーから得られた延伸シートの S E M 写真である。

【図 6】実施例 5 の P T F E ファインパウダーから得られた延伸シートの S E M 写真である。

20

【図 7】比較例 1 の P T F E ファインパウダーから得られた延伸シートの S E M 写真である。

【図 8】比較例 3 の P T F E ファインパウダーから得られた延伸シートの S E M 写真である。

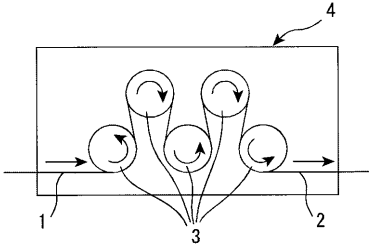
【符号の説明】

【0101】

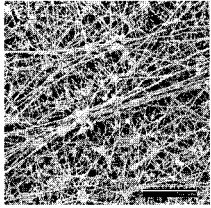
- 1 . T F E 重合体シート
- 2 . 延伸シート
- 3 . ロール
- 4 . 延伸装置

30

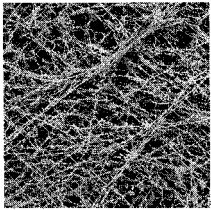
【 図 1 】



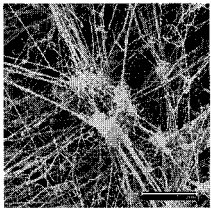
【 図 2 】



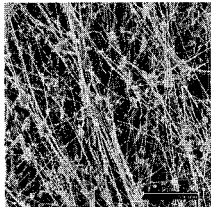
【 図 3 】



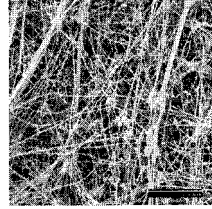
【 図 7 】



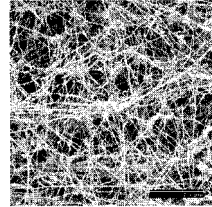
【 図 8 】



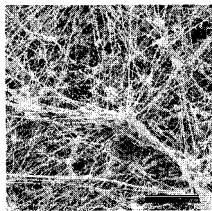
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/058189
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F14/26(2006.01) i, C08L27/18(2006.01) i 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) C08F14/26, C08L27/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 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	JP 2002-201218 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims; Par. Nos. [0008], [0015]; examples & EP 1201689 A1 & US 2002/161149 A1	1-7
X	JP 2002-201217 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims; examples & EP 1201689 A1 & US 2002/161149 A1	1-7
X	JP 10-053624 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 February, 1998 (24.02.98), Claims; Par. Nos. [0008], [0015], [0021]; examples & WO 1998/006762 A1 & EP 919575 A1	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 May, 2007 (07.05.07)		Date of mailing of the international search report 15 May, 2007 (15.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058189

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-143727 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims; examples & EP 1016679 A2 & US 6177533 B1	1-7

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/058189									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F14/26(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F14/26, C08L27/18											
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 <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>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007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	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
X	J P 2002-201218 A (旭硝子株式会社) 2002.07.19, 特許請求の範囲、【0008】、【0015】、実施例、 & E P 1201689 A1 & U S 2002/161149 A1	1-7									
X	J P 2002-201217 A (旭硝子株式会社) 2002.07.19, 特許請求の範囲、実施例 & E P 1201689 A1 & U S 2002/161149 A1	1-7									
<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。											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 07.05.2007		国際調査報告の発送日 15.05.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐々木 秀次	4 J 3972								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3457								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/058189
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
X	JP 10-053624 A (ダイキン工業株式会社) 1998.02.24, 特許請求の範囲、【0008】、【0015】、【0021】、 実施例 & WO 1998/006762 A1 & EP 919575 A1	1-7
X	JP 2000-143727 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2000.05.26, 特許請求 の範囲、実施例 & EP 1016679 A2 & US 6177533 B1	1-7

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 小野 真誠

日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 山中 拓

日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 澤田 又彦

日本国大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4F071 AA27 AE11 BA01 BB06 BB07 BC01

4J100 AC26P DA22 DA24 DA41 EA06 FA20

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。