

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年8月7日 (07.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/093436 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 214/22 (2006.01) C08L 27/16 (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01) C08L 19/00 (2006.01)城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社
社内 Ibaraki (JP). 金賀 淳 (KANEGA, Jun) [JP/JP]; 〒
3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユ
ニマテック株式会社社内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058592

(22) 国際出願日: 2007年4月20日 (20.04.2007)

(74) 代理人: 吉田 俊夫, 外(YOSHIDA, Toshio et al.); 〒
1410021 東京都品川区上大崎一丁目 1 - 4 ミルム
白金台 4 0 1 吉田特許事務所 Tokyo (JP).

(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2007-017295 2007年1月29日 (29.01.2007) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, 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, 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.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニマ
テック株式会社 (UNIMATEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
1058585 東京都港区芝大門一丁目 1 2 - 1 5 Tokyo
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 満 (MAEDA,
Mitsuru) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上
相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社社内 Ibaraki (JP).
榎田 貴司 (ENOKIDA, Takashi) [JP/JP]; 〒3191544 茨
城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック
株式会社社内 Ibaraki (JP). 小金 敬介 (KOKIN, Keisuke)
[JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田
8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社社内 Ibaraki (JP). 齊
藤 智 (SAITO, Satoru) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: FLUOROELASTOMER AND COMPOSITION THEREOF

(54) 発明の名称: 含フッ素エラストマーおよびその組成物

(57) Abstract: A fluoroelastomer with a copolymer formulation consisting of 50 to 85 mol% vinylidene fluoride (a), 0 to 25 mol% tetrafluoroethylene (b), 7 to 20 mol% perfluoro(methyl vinyl ether) (c), 2.5 to 15 mol% CF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)O]nCF₃ (n: 2 to 6) (d), 0.1 to 2 mol% CF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)O]mCF₂CF₃ (m: 2 to 6) (e) and 0.1 to 2 mol% RfX (Rf: C₂-C₈ unsaturated fluorohydrocarbon group wherein at least one ether bond may be contained, and X: bromine or iodine) (f). A fluoroelastomer composition is provided by loading 100 parts by weight of the above fluoroelastomer with 0.1 to 10 parts by weight of organic peroxide, 0.1 to 10 parts by weight of polyfunctional unsaturated compound and 2 parts by weight or more of acid trapping agent. This composition gives a vulcanization product excelling in elongation at high temperature rupture at, for example, 100°C and compression set resisting performance at low temperature, such as 0°C.(57) 要約: その共重合組成が(a)フッ化ビニリデン 50~85モル%、(b)テトラフルオロエチレン 0~25モル%、(c)パーフルオロ(メチルビニルエーテル) 7~20モル%、(d)CF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)O]nCF₃(n: 2~6) 2.5~15モル%、(e)CF₂=CFO[CF₂CF(CF₃)O]mCF₂CF₃(m: 2~6) 0.1~2モル%および(f)RfX(Rf: 炭素数2~8の不飽和フルオロ炭化水素基、基中に1個以上のエーテル結合を有していてもよく、X: 臭素またはヨウ素) 0.1~2モル%である含フッ素エラストマー。この含フッ素エラストマーは、その100重量部当り0.1~10重量部の有機過酸化物、0.1~10重量部の多官能性不飽和化合物および2重量部以上の受酸剤を添加することにより、含フッ素エラストマー組成物を形成させる。この組成物は、例えば100°Cといった高温破断時の伸びおよび0°Cといった低温における耐圧縮永久歪特性にすぐれた加硫物を与える。

WO 2008/093436 A1

明 細 書

含フッ素エラストマーおよびその組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、含フッ素エラストマーおよびその組成物に関する。更に詳しくは、成形加工性、低温特性および耐溶剤性にすぐれた加硫物を与え得る含フッ素エラストマーおよびその組成物に関する。

背景技術

- [0002] フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(メチルビニルエーテル)を主構成単位とする含フッ素エラストマーは、含フッ素エラストマー特有のすぐれた耐熱性や耐溶剤性を有するばかりではなく、良好な低温特性をも有することから、自動車産業を始め種々の産業分野で用いられている。しかしながら、近年の技術進歩に伴う対応の面では、このような含フッ素エラストマーでは対応が困難な場合が多くみられ、特に低温特性およびメタノール等のアルコール性溶剤に対する耐性が厳しく求められるようになってきている。また、近年の排ガス規制等に伴ない、含フッ素エラストマーに対するさらなる耐熱性、耐溶剤性、低温特性が求められている。
- [0003] このような課題を解決するために、上記含フッ素エラストマーにおいて、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)の代りに側鎖に複数のエーテル結合を有する単量体を共重合させることが提案されている。この場合、得られる共重合体をエラストマー状にするためには、この単量体を多量に共重合させなければならず、これの共重合割合が少ないと半樹脂状となり、低温特性が損われるようになる。実際には、その共重合割合は12～50モル%とされ、下記特許文献1の各実施例では25～32モル%の共重合組成とされている。しかしながら、このような単量体を多量に含む含フッ素エラストマーは、機械的強度が劣る上、例えば成形時に発泡が生じ易いなど成形加工性もよくないという問題もみられる。

特許文献1：特公平5-13961号公報

- [0004] また、自動車燃料用シール材には、完璧な耐燃料油性が求められるため、現在は市販のフッ素ゴムを中心に使用されているが、自動車燃料としては一般に使用され

ているガソリン以外に、燃焼効率などの面からエーテルやアルコール等の含酸素燃料も使用されるようになってきている。含酸素燃料に対しては、フッ素ゴム中のフッ素含有量を増加させることで対応可能であるが、フッ素含有量を増加させると耐寒性が悪化し、冬季寒冷地で燃料漏れを生ずるおそれがある。逆に、フッ素含有量を減少させると、耐寒性は良好になるが含酸素燃料に対しての耐性がなくなり、これら両者を同時に満足させるのは非常に困難な状況にある。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本出願人は先に、含フッ素エラストマーが本来有する成形加工性および耐圧縮永久歪特性を損うことなく、低温特性および耐溶剤性にすぐれた加硫物を与え得る含フッ素エラストマーとして、その共重合組成が

(a) フッ化ビニリデン	50～85モル%
(b) テトラフルオロエチレン	0～25モル%
(c) パーフルオロ(メチルビニルエーテル)	7～20モル%
(d) $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_3$	3～15モル%
(ただし、nは2～6の整数である)	
(e) RfX (Rfは炭素数2～8の不飽和フルオロ炭化水素基であり、 基中に1個以上のエーテル結合を有していてもよく、 Xは臭素またはヨウ素である)	0.1～2モル%

である含フッ素エラストマーを提案している。

特許文献2: 特開2004-346087号公報

[0006] かかる含フッ素エラストマーは、前記の如き所望の特性を満足させ、特に(d)成分においてnが4～6の整数であるものを用いた場合には、nが2～3のものと比べて、同じ共重合割合であればよりすぐれた低温特性が示され、またより少ない共重合割合で同等の低温特性を付与することができるという特性を示している。

[0007] このような特性を示す含フッ素エラストマーは、その加硫物が自動車燃料用シール材等として有効に用いられるが、寒冷地でのエンジンルーム内はエンジンの停止時には低温となり、一方運転時には高温となり、このような厳しい使用環境下での使用

に耐えるためには、なお一層の超耐寒性含フッ素エラストマーが求められている。

[0008] 本発明の目的は、例えば100℃といった高温破断時の伸びおよび0℃といった低温における耐圧縮永久歪特性にすぐれた加硫物を与え得る含フッ素エラストマーおよびその組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] かかる本発明の目的は、その共重合組成が

- | | |
|--|-----------|
| (a) フッ化ビニリデン | 50～85モル% |
| (b) テトラフルオロエチレン | 0～25モル% |
| (c) パーフルオロ(メチルビニルエーテル) | 7～20モル% |
| (d) $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_3$ | 2.5～15モル% |
| (ただし、nは2～6の整数である) | |
| (e) $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 0.1～2モル% |
| (ただし、mは2～6の整数である) | |
| (f) RfX (Rfは炭素数2～8の不飽和フルオロ炭化水素基であり、
基中に1個以上のエーテル結合を有していてもよく、
Xは臭素またはヨウ素である) | 0.1～2モル% |

である含フッ素エラストマーによって達成される。この含フッ素エラストマーは、好ましくは一般式 $\text{R}(\text{Br})_n(\text{I})_m$ (ここで、Rは炭素数2～6の飽和フルオロ炭化水素基または飽和クロロフルオロ炭化水素基であり、nおよびmは0、1または2であり、 $m+n$ は2である) で表わされる含臭素および/またはヨウ素化合物の存在下で共重合して得られる。

[0010] また、この含フッ素エラストマーは、その100重量部当り0.1～10重量部の有機過酸化物、0.1～10重量部の多官能性不飽和化合物および2重量部以上の受酸剤を添加することにより、含フッ素エラストマー組成物を形成させる。

発明の効果

[0011] 本発明に係る含フッ素エラストマーは、それが本来有する耐熱性、成形加工性および耐圧縮永久歪特性に加えて、低温特性(ガラス転移温度)および耐溶剤性(耐メタール性)にすぐれた加硫物を形成し得るので、Oリング、オイルシール、燃料ホース等の成形材料として有効に用いることができる。

[0012] 特に、この含フッ素エラストマーを過酸化物架橋したものは、例えば100℃といった高温破断時の伸びおよび0℃といった低温圧縮永久歪特性にすぐれているので、これを自動車燃料用シール材として用いたとき、寒冷地での使用、より具体的には寒冷地ではエンジンルーム内はエンジンの停止時には低温となり、一方運転時には高温となるような厳しい使用環境下での使用に耐え得るシール材として有効に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

[0013] 含フッ素エラストマーの共重合組成比は、(a)フッ化ビニリデンが50～85モル%、好ましくは60～85モル%、(b)テトラフルオロエチレンが0～25モル%、好ましくは0～20モル%、(c)パーフルオロ(メチルビニルエーテル)が7～20モル%、好ましくは7～15モル%、(d)前記一般式で表わされる末端 CF_3 基含有パーフルオロビニルエーテルが2.5～15モル%、好ましくは3～10モル%、(e)前記一般式で表わされる末端 CF_2CF_3 基含有パーフルオロビニルエーテルが0.1～2モル%、好ましくは0.5～1モル%および(f)前記一般式で表わされる含臭素またはヨウ素不飽和化合物が0.1～2モル%、好ましくは0.3～1.5モル%であり、これらの組成比は所望の低温特性および耐溶剤性を有する加硫物を与え得る範囲として選択されたものである。また、(e)成分の共重合割合がこれよりも少ないと、所望の耐寒性の改善が達成されず、一方これ以上の割合で共重合させると高温伸びが低下するようになる。

[0014] (a)成分のフッ化ビニリデンには、下記(b)～(f)成分がそれぞれ共重合される。

(b)成分のテトラフルオロエチレンをさらに共重合させた場合には、耐溶剤性を著しく改善することができる。ただし、(b)成分の組成比率が大きすぎると低温特性が損われるので、その割合は25モル%以下、好ましくは20モル%以下とするのがよい。また、(b)成分の共重合は、メタノール・ガソリン混合燃料、エタノール・ガソリン混合燃料等の酸素含有化合物混合燃料やメタノール、エタノール等のアルコール燃料に対する耐性を著しく改善させる。

(c)成分のパーフルオロ(メチルビニルエーテル)は、得られる共重合体に柔軟性を付与し、低温特性、特にTR試験における TR_{70} 値を改善するための必須成分である。

(d)成分の末端 CF_3 基含有パーフルオロビニルエーテルは、その一般式で表わされ

る化合物の単一成分を用いてもよいし、あるいは種々の n 値を有する2種以上の混合物を用いてもよい。これに類似したパーフルオロビニルエーテルとしては、一般式 $\text{CF}_2=\text{CFO}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_p\text{Rf}$ ($\text{Rf}: \text{C}_{1\sim3}$ のパーフルオロアルキル基、 $p: 1\sim3$ の整数)が知られているが、 Rf 基の中で特に好ましいとされているパーフルオロプロピル基を用いた場合、この単量体の共重合は低温特性を付与するが、分子量の低下、成形時の発泡等の成形加工性の低下、機械的強度の低下などが認められる。ただし、所望の性質を損わない範囲内、例えば1モル%以下の割合でこの化合物を共重合させることはできる。

特許文献3:特開2002-37813号公報

[0015] 前記一般式で表わされる(d)成分の末端 CF_3 基含有パーフルオロビニルエーテルは、フッ化セシウム触媒、ジグライム溶剤等の存在下に $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ とヘキサフルオロプロペンオキシドとを反応させ、次いで無水炭酸カリウムとの反応および熱分解反応を行うことによって得られ、生成物は $n=2\sim6$ の混合物であるが、それを分留することによって種々の n 値を有するパーフルオロビニルエーテルを分離し、それを単独で用いることができる。特に、低温特性の点からは $n=4\sim6$ であることが好ましい。あるいは、それらを分離することなく、混合物としても用いることができる。

(e)成分の末端 CF_2CF_3 基含有パーフルオロビニルエーテルは、その一般式で表わされる化合物の単一成分を用いてもよいし、あるいは種々の n 値を有する2種類以上の混合物を用いてもよい。かかるパーフルオロビニルエーテルは、フッ化セシウム触媒、ジグライム溶剤等の存在下に $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ とヘキサフルオロプロペンオキシドとを反応させ、次いで無水炭酸カリウムとの反応および熱分解反応を行うことによって得られ、生成物は $n=2\sim6$ の混合物であるが、それを分留することによって種々の n 値を有するパーフルオロビニルエーテルを分離し、それを単独で用いることができる。特に、低温特性の点からは $n=4\sim6$ であることが好ましい。あるいは、それらを分離することなく、混合物としても用いられる。

(f)成分の含臭素またはヨウ素化合物としては、例えば $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHBr}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHI}$ 等の Rf 基が炭素数2～8の不飽和フルオロ炭化水素基であり、基中に1個以上のエーテル結合を

有していてもよいものも用いられ(後記特許文献4参照)、好ましくは $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFI}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHI}$ が用いられる。

- [0016] また、本発明に係る含フッ素エラストマー共重合体の分子量を調節する目的であるいは成形加工性を改善する目的、特に硬化段階での発泡を抑制する目的で、一般式 $\text{R}(\text{Br})_n(\text{I})_m$ で表わされる含臭素および／またはヨウ素化合物の存在下で共重合反応を行うことは非常に有効である。

特許文献4:特公昭54-1585号公報

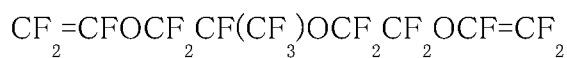
- [0017] かかる化合物としては、例えば $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ 、 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 等が用いられ、特に $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ は硬化特性等の面からみて好適である。他の例は、下記特許文献5～6等に記載されている。

特許文献5:特公昭63-308008号公報

特許文献6:特公昭58-4728号公報

- [0018] これらの化合物は連鎖移動剤として作用し、生成する共重合体の分子量を調節する働きをする。また、連鎖移動反応の結果として、分子末端に臭素および／またはヨウ素原子が結合した共重合体を得られ、これらの部位は加硫成形段階において硬化部位として働く。ただし、重合工程でのその使用割合が多いと、最終成形品の機械的強度を低下させるので、その使用割合は全単量体重量に対して約1重量%以下、好ましくは約0.5～0.01重量%とされる。

- [0019] さらに、加硫成形品の耐圧縮永久歪特性を改善するために、下記の如きパーフルオロジビニルエーテルを共重合させてもよい。その使用割合は、成形品の機械的物性の点から、全単量体重量に対して約1重量%以下、好ましくは約0.5～0.1重量%とされる。

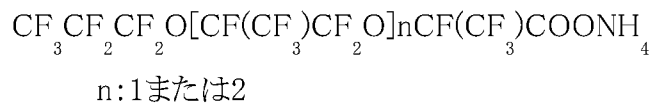


- [0020] また、本発明の含フッ素エラストマーに求められる所望の性質を損わない範囲内において、他の単量体、例えばトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペン、クロトリフルオロエチレン等の含フッ素単量体をさらに共重合させてもよい。

- [0021] 本発明の含フッ素エラストマーは、水性乳化重合法または水性けん濁重合法によって製造することができる。水性乳化重合法では、水溶性過酸化物を単独であるい

はそれと水溶性還元性物質とを組合せたレドックス系のいずれをも反応開始剤系として用いることができる。水溶性過酸化物としては例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等が、また水溶性還元性物質としては例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等が用いられる。この際、水性乳化液の安定化剤として、pH調節剤(緩衝剤)、例えばリン酸一水素ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素カリウム、リン酸二水素カリウム等も用いられる。

[0022] 乳化重合法に用いられる乳化剤としては、一般にフッ素化カルボン酸塩が用いられ(前記特許文献1参照)、好ましくは



が用いられる。これらの乳化剤は、約1～30重量%、好ましくは約5～20重量%の水溶液として用いられる。乳化剤量がこれよりも少ないと、モノマーおよび生成共重合体を水性媒体中に均一に分散させることができず、多すぎると経済的に不利となる。

[0023] 共重合反応は、約20～80℃、好ましくは、約25～60℃の温度で行われる。重合温度が高すぎると、成形加工時に発泡などの問題が発生し、また加硫成形品の耐圧縮永久歪特性も悪化する。また、重合圧力は、一般に約5MPa以下で行われる。

[0024] このようにして得られる含フッ素エラストマーは、-30～-45℃のガラス転移温度T_gを有する。また、得られる共重合体の分子量は特に限定されないが、数平均分子量M_n(GPC法、テトラヒドロフラン溶媒)が約10000～1000000、好ましくは約50000～300000であることが望ましい。また、分子量の指標としての溶液粘度η_{sp/c}(35℃、1重量%メチルエチルケトン溶液)は、約0.1～2dl/g、好ましくは約0.2～1dl/gであることが望ましい。

[0025] このような性状の含フッ素エラストマーは、従来公知の種々の加硫方法、例えばパーオキサイド加硫法、ポリアミン加硫法、ポリオール加硫法あるいは放射線、電子線などの照射法によって硬化させることができるが、有機過酸化物を用いるパーオキサイド加硫法は、機械的強度にすぐれ、また架橋点の構造が安定した炭素-炭素結合を形成するため耐薬品性、耐摩耗性、耐溶剤性などにすぐれた加硫物を与えるので、特に好ましく用いられる。

- [0026] パーオキサイド加硫法に用いられる有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ第3ブチルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、第3ブチルパーオキシベンゼン、1,1-ビス(第3ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキサイド、 α, α' -ビス(第3ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。
- [0027] これらの有機過酸化物が用いられるパーオキサイド加硫法では、共架橋剤として多官能性不飽和化合物、例えばトリ(メタ)アリルイソシアヌレート、トリ(メタ)アリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート等を併用することが好ましい。これらの共架橋剤を併用することにより、よりすぐれた加硫特性、機械的強度、耐圧縮永久歪特性など有する加硫物を得ることができる。
- [0028] さらに、受酸剤としてハイドロタルサイト化合物や2価金属の酸化物または水酸化物、例えばカルシウム、マグネシウム、鉛、亜鉛などの酸化物または水酸化物を用いることもできる。
- [0029] パーオキサイド加硫系に配合される以上の各成分は、含フッ素エラストマー100重量部当り、有機過酸化物が約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で、また必要に応じて共架橋剤が約0.1～10重量部、好ましくは約0.5～5重量部の割合で、さらに受酸剤は約2重量部以上、好ましくは約3～20重量部の割合でそれぞれ用いられる。受酸剤の使用割合がこれよりも少ないと、金属に対する耐腐食性が損われるようになる。
- [0030] 加硫に際しては、上記各成分に加えて、従来公知の充填剤、補強剤、可塑剤、滑剤、加工助剤、顔料などを適宜配合することもできる。充填剤または補強剤としてカーボンブラックを用いる場合、一般には含フッ素エラストマー100重量部当り約10～50

重量部程度の割合で用いられる。

[0031] さらに、瀝青質微粉末の添加は耐圧縮永久歪特性を改善させ、耐熱性の向上によるシール材等の長寿命化を図ることができ、また扁平状充填剤の添加は燃料油遮断性を改善させ、シール対象とされる自動車燃料等の蒸散を一層抑制することを可能とする。

[0032] 瀝青質微粉末としては、石炭等の瀝青質物質を粉碎し、平均粒径を約 $10\mu\text{m}$ 以下、一般には約 $1\sim 10\mu\text{m}$ であって、好ましくは約 $3\sim 8\mu\text{m}$ の大きさに微粉末化したものが用いられる。これ以上の平均粒径のものをを用いると、ゴムの破断強度や破断伸びが低下し、強度面での実用性が損われるようになる。実際には、Keystone Filler & Mfg社製Mineral Black 325BA等の市販品がそのまま用いられる。これらの瀝青質微粉末は、含フッ素エラストマー100重量部当り約40重量部以下、好ましくは約5～30重量部の割合で用いられる。これ以上の割合で用いられると、組成物の粘度が高くなりすぎ、混練時や成形時に支障を来すようになる。

[0033] また、扁平状充填剤としては、例えばクレー、マイカ、グラファイト、二硫化モリブデン等の少くとも一種であって、平均粒子径が約 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは約 $5\sim 30\mu\text{m}$ で、アスペクト比が3以上、好ましくは5～30のものが用いられる。平均粒子径またはアスペクト比がこれ以下のものをを用いると、燃料遮蔽性の向上がみられない。一方、これ以上の平均粒子径のものをを用いると、ゴムの破断強度や破断伸びが低下して、強度面での実用性が損われるようになる。これらの扁平状充填剤は、含フッ素エラストマー100重量部当り約40重量部以下、好ましくは約5～30重量部の割合で用いられる。これ以上の割合で用いられると、組成物の粘度が上昇して混練できなくなり、さらに架橋後のシール材が非常に硬くなってシール性が損われるようになる。

[0034] 以上の各成分は、ロール混合、ニーダ混合、バンバリー混合、溶液混合など一般に用いられる混合法によって混練され、混練された混練物は、一般に約 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ で約1～60分間程度行われるプレス加硫によって加硫され、好ましくはさらに約 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ で約30時間以内のオープン加硫(二次加硫)が行われる。

[0035] 得られた含フッ素エラストマーは、有機過酸化物架橋後に以下に示される低温特性を発現する加硫物を与える。

$$-43^{\circ}\text{C} \leq \text{TR}_{10} < -30^{\circ}\text{C} < \text{TR}_{70} \leq -20^{\circ}\text{C}$$

ここで TR_{10} 、 TR_{70} 値は、TRテストでサンプルを50%伸長し、ガラス転移温度 T_g 以下としてガラス化させた後、徐々に温度を上げていくと歪みが緩和し、初期伸長に対して10%または70%回復した温度を示している。

- [0036] また、前記 TR_{10} 、 TR_{70} についての条件を満足させるためには、前記(c)成分のパーフルオロ(メチルビニルエーテル)と(d)成分、(e)成分のパーフルオロビニルエーテルとの組成合計量が10モル%以上、好ましくは15モル%以上、特に好ましくは15～37モル%とすることが望ましい。これらの各成分組成合計量が10モル%以下では、得られる共重合体が半樹脂状になったり、低温特性、特に TR_{70} 値が悪化するようになる。

実施例

- [0037] 次に、実施例について本発明を説明する。

- [0038] 参考例1

攪拌機を備えた容量10Lのステンレス鋼製オートクレーブ中に、フッ化セシウム36g、ジグライム360gおよび $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 4.18kgを仕込み、一夜攪拌した後 -10°C に冷却し、そこにヘキサフルオロプロペンオキシド12.0kgを150g/時間の供給速度で仕込んだ。供給終了後、この温度を保ちながら2時間攪拌を継続した後室温に戻し、攪拌を停止して静置した。その後、オートクレーブの下部取出口より、フルオロカーボン相のみを注意深く抜き取った。得られたフルオロカーボン相15.9kgを、ガスクロマトグラフィー(GC)により分析した結果、下記の組成を有していた。



<u>n</u>	<u>GC(%)</u>
2	1
3	27
4	50
5	20
6	2

- [0039] 得られたフルオロカーボン相の1.2kgおよび無水炭酸カリウム1.2kgを、攪拌機を備えた容量10Lのガラス製反応容器に仕込み、 130°C に加熱した。炭酸ガスの発生が終

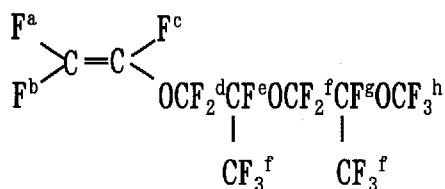
了した後、内部を1Torr迄減圧し、未反応のフルオロカーボン混合物および極く少量のジグライム(合計30g)を回収した。その後、反応器内部を常圧に戻し、200～270℃で10時間反応させ、下記化合物を得た。生成した液体は、コールドトラップにより回収した。得られた生成物1.0kgをGCにより分析した結果、以下の組成を有していた。ビニル化反応は、ほぼ定量的(90%以上)に進行するため、反応の前後で組成は殆ど変化しない。



<u>n</u>	<u>GC(%)</u>
2	1
3	27
4	50
5	20
6	2

[0040] 得られたビニルエーテル化合物を蒸留し、それぞれのn値を有する化合物を単離した。各化合物の同定は、 ^{19}F -NMR(ケミカルシフトは CFCl_3 基準)によって行われた。

(n=2)MPr₂VE



δ /ppm

F^{a} -114.2

F^{b} -121.6

F^{c} -135.2

F^{d} -83.5

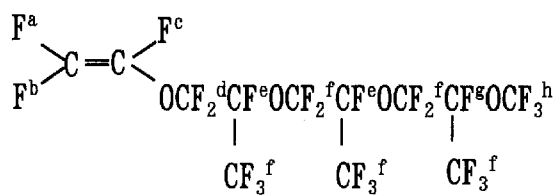
F^{e} -143.3

F^{f} -78.9

F^{g} -144.4

F^h -52.8

(n=3)MPr₃ VE



δ /ppm

F^a -114.2

F^b -121.6

F^c -135.3

F^d -83.5

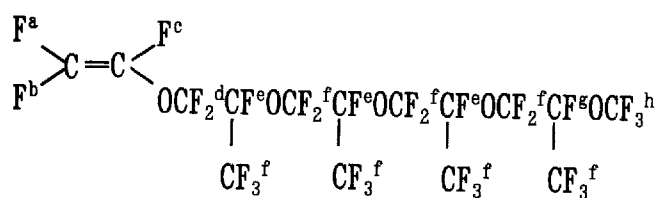
F^e -143.2

F^f -78.9

F^g -144.5

F^h -52.9

(n=4)MPr₄ VE



δ /ppm

F^a -114.2

F^b -121.6

F^c -135.3

F^d -83.4

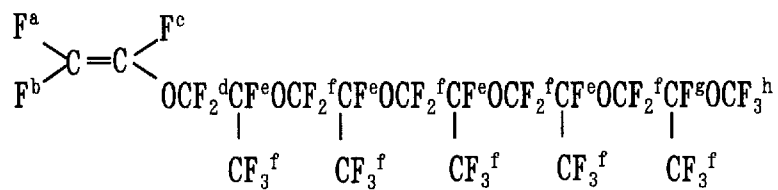
F^e -143.1

F^f -78.8

F^g -144.5

F^h -52.9

(n=5)MPr₅ VE



δ /ppm

F^a -114.1

F^b -121.7

F^c -135.3

F^d -83.5

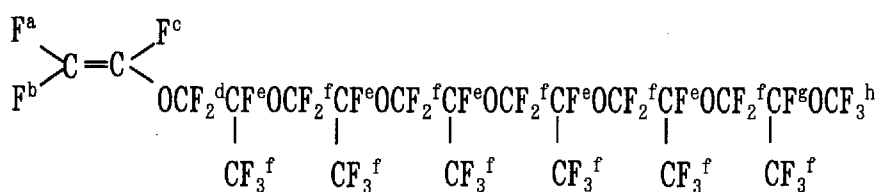
F^e -143.1

F^f -78.9

F^g -144.5

F^h -52.9

(n=6)MPr₆ VE



δ /ppm

F^a -114.1

F^b -121.6

F^c -135.3

F^d -83.5

F^e -143.1

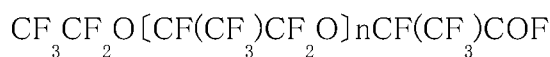
F^f -78.8

F^g -144.5

$$F^h \quad -52.9$$

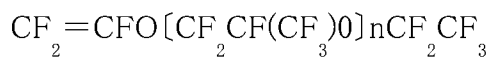
[0041] 参考例2

攪拌機を備えた容量10Lのステンレス鋼製オートクレーブ中に、フッ化セシウム36g、ジグライム360gおよび $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COF}$ 4.5kgを仕込み、一夜攪拌した後 -10°C に冷却し、そこにヘキサフルオロプロペンオキシド12.0kgを150g/時間の供給速度で仕込んだ。供給終了後、この温度を保ちながら2時間攪拌を継続した後室温に戻し、攪拌を停止して静置した。その後、オートクレーブの下部取出口より、フルオロカーボン相のみを注意深く抜き取った。得られたフルオロカーボン相11.8kgを、ガスクロマトグラフィー(GC)により分析した結果、下記の組成を有していた。



<u>n</u>	<u>GC(%)</u>
2	2
3	28
4	51
5	17
6	2

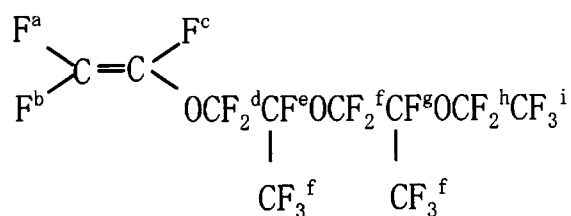
[0042] 得られたフルオロカーボン相の1.3kgおよび無水炭酸カリウム1.3kgを、攪拌機を備えた容量10Lのガラス製反応容器に仕込み、 130°C に加熱した。炭酸ガスの発生が終了した後、内部を1Torr迄減圧し、未反応のフルオロカーボン混合物および極く少量のジグライム(合計42g)を回収した。その後、反応器内部を常圧に戻し、 $200\sim 270^\circ\text{C}$ で10時間反応させ、下記化合物を得た。生成した液体は、コールドトラップにより回収した。得られた生成物1.0kgをGCにより分析した結果、以下の組成を有していた。ビニル化反応は、ほぼ定量的(90%以上)に進行するため、反応の前後で組成は殆ど変化しない。



<u>n</u>	<u>GC (%)</u>
2	2
3	29
4	52
5	16
6	1

[0043] 得られたビニルエーテル化合物を蒸留し、それぞれのn値を有する化合物を単離した。各化合物の同定は、 ^{19}F -NMR(ケミカルシフトは CFCl_3 基準)によって行われた。

(n=2)EPr₂ VE



δ /ppm

F^{a} -114.2

F^{b} -121.6

F^{c} -135.1

F^{d} -83.5

F^{e} -143.4

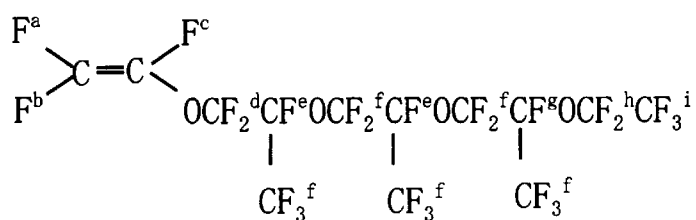
F^{f} -78.9

F^{g} -144.4

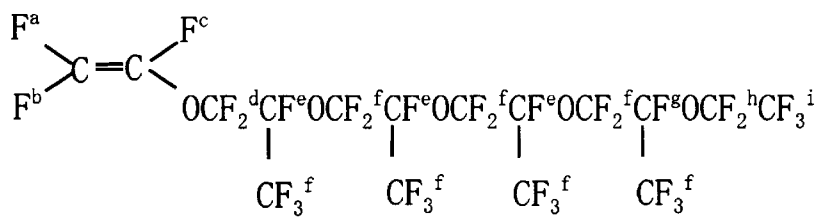
F^{h} -53.0

F^{i} -86.9

(n=3)EPr₃ VE

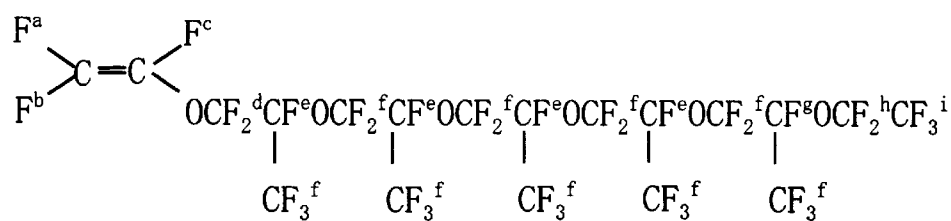


	δ /ppm
F ^a	-114.2
F ^b	-121.6
F ^c	-135.2
F ^d	-83.5
F ^e	-143.4
F ^f	-78.9
F ^g	-144.4
F ^h	-53.0
F ⁱ	-86.9

(n=4)EPr₄ VE

	δ /ppm
F ^a	-114.1
F ^b	-121.5
F ^c	-135.2
F ^d	-83.6
F ^e	-143.3
F ^f	-78.9
F ^g	-144.4
F ^h	-52.9
F ⁱ	-86.9

(n=5)EPr₅ VE



δ /ppm

F^a -114.1

F^b -121.5

F^c -135.2

F^d -83.6

F^e -143.2

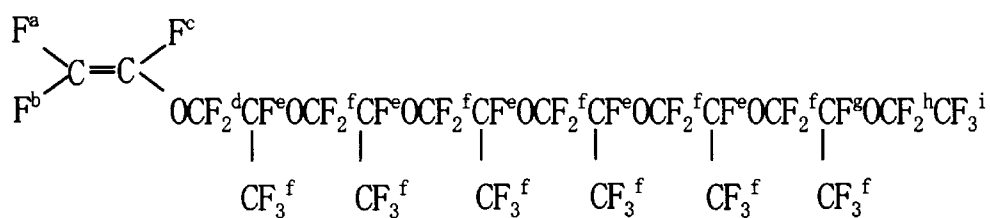
F^f -78.8

F^g -144.2

F^h -52.8

Fⁱ -87.0

(n=6)EPr₆ VE



δ /ppm

F^a -114.2

F^b -121.4

F^c -135.1

F^d -83.4

F^e -143.2

F^f -78.8

F^g -144.2

$$F^h \quad -52.8$$

$$F^i \quad -87.0$$

[0044] 実施例1

容量500mlのステンレス鋼製オートクレーブ内を窒素ガスで置換し、脱気後下記反応媒体を仕込んだ。

界面活性剤 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COONH}_4$	30g
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0.5g
イオン交換水	250ml

[0045] オートクレーブ内を再び窒素ガスで置換し、脱気後以下の反応原料を仕込んだ。

フッ化ビニリデン[VdF]	42g
パーフルオロ(メチルビニルエーテル)[FMVE]	28g
$\text{CF}_2=\text{CFO}[(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_4\text{CF}_3]$ [MPr ₄ VE]	39g
$\text{CF}_2=\text{CFO}[(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_4\text{CF}_2\text{CF}_3]$ [EPr ₄ VE]	5g
$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ [FBrVE]	2g
$\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ [DIOFB]	0.5g

[0046] 次いで、オートクレーブ内部の温度を50℃とし、そこに亜硫酸水素ナトリウム0.01gおよび過硫酸アンモニウム0.05gをそれぞれ0.3重量%水溶液として加え、重合反応を開始させた。2時間反応を行った後冷却し、残ガスを排出して乳化液を取出し、これに5重量%塩化カルシウム水溶液を加えて重合物を凝析させ、水洗、乾燥して、下記組成(¹⁹F-NMR法による)のエラストマー状共重合体($\eta_{\text{sp}}/c=0.41$ 、 $T_g=-38.7^\circ\text{C}$)を110g得た。

VdF	78モル%
FMVE	17モル%
MPr ₄ VE	3.7モル%
EPr ₄ VE	0.5モル%
FBrVE	0.8モル%

[0047] このエラストマー状共重合体100部(重量、以下同じ)に、

MTカーボンブラック(キャンキャブ製品サーマックスN990)	30部
トリアリルイソシアヌレート(日本化成製品TAIC M60)	6部
有機過酸化物(日本油脂製品パーヘキサ25B-40)	1.4部
ZnO	4部

を加え、2本ロールミルで混和し、得られた硬化性組成物を180℃で10分間圧縮成形して厚さ2mmのシートおよびOリング(P24)を得、さらに200℃で10時間の二次加硫(オープン加硫)を行った。

[0048] この加硫の際および加硫物について、次の各試験を行った。

硬化試験: モンサント・ディスク・レオメータを使用し、180℃での t_{10} , t_{90} , ML, MHの値を測定

常態物性: ASTM D412に対応するJIS K6251, 6253に準拠

熱時伸び: ASTM D412に対応するJIS K6251準拠(100℃)

圧縮永久歪: ASTM D395 Method Bに準拠して、P24 Oリングについて200℃、30℃または0℃/70時間の値を測定

低温特性: ASTM D1329に準拠して、 TR_{10} , TR_{70} 値を測定

メタノール膨潤試験: 25℃のメタノール中に70時間浸せき後の体積変化率を測定

[0049] 実施例2、比較例1～3

実施例1において、反応原料が下記表1の如くに変更された。この表1には、生成エラストマー共重合体の生成量、共重合体組成(MPr_4VE と EPr_4VE との合計量4.2モル%)、溶液粘度 η_{sp}/c およびガラス転移温度 T_g (SEIKO I SSC5200使用)が併記されている。

表 1

測定項目		実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
[反応原料]					
VdF	(g)	42	42	42	42
FMVE	(g)	28	28	28	28
MPr ₄ VE	(g)	34	44	16	—
EPr ₄ VE	(g)	10	—	28	44
FBrVE	(g)	2	2	2	2
DIOFB	(g)	0.5	0.5	0.5	0.5
[共重合体量]					
生成量	(g)	107	111	108	108
[共重合体組成]					
VdF	(モル%)	78	78	78	78
FMVE	(モル%)	17	17	17	17
MPr ₄ VE	(モル%)	3.2	4.2	1.5	—
EPr ₄ VE	(モル%)	1	—	2.7	4.2
FBrVE	(モル%)	0.8	0.8	0.8	0.8
[溶液粘度]					
η sp/c	(dl/g)	0.43	0.41	0.46	0.48
[ガラス転移温度]					
Tg	(°C)	-38.8	-38.6	-39.1	-39.3

[0050] また、実施例2および比較例1～3で得られたエラストマー状共重合体を用い、実施例1と同様に硬化性組成物の調製および加硫を行い、その加硫の際および加硫物について行われた各試験での測定結果は、実施例1における測定結果と共に、次の表2に示される。

表 2

測定項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
[硬化試験]					
t ₁₀ (分)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
t ₉₀ (分)	1.7	1.7	1.7	1.8	1.9
ML (dN・m)	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
MH (dN・m)	10.3	10.5	10.0	10.5	10.6
[常態物性]					
硬さ	67	67	67	68	68
100%モジュラス (MPa)	5.5	5.8	5.8	5.6	5.7
破断時強さ (MPa)	11.3	11.5	11.8	11.9	11.1
破断時伸び (%)	160	160	160	150	150
[熱時伸び]					
100℃ (%)	140	140	140	110	100
[圧縮永久歪]					
200℃、70時間 (%)	31	32	31	34	35
30℃、70時間 (%)	40	41	46	42	42
0℃、70時間 (%)	52	53	63	52	50
[低温特性]					
TR ₁₀ (℃)	-37.1	-37.1	-36.9	-37.1	-37.2
TR ₇₀ (℃)	-26.4	-26.5	-26.4	-26.6	-26.8
[メタノール膨潤試験]					
体積変化率 (%)	+32	+32	+32	+34	+33

[0051] 上記表2に示された結果から、本発明に係る含フッ素エラストマーの加硫物は、100℃といった高温破断時の伸びおよび0℃といった低温における耐圧縮永久歪特性にすぐれた値をそれぞれ示しているが、EPr₄VEが用いられていない比較例1は高温破断時伸びは満足させるが、低温圧縮永久歪の値に劣り、一方MPr₄VEに対してより多くのEPr₄VEが用いられた比較例2およびMPr₄VEが用いられていない比較例3では、低温圧縮永久歪の値は満足されるものの、高温破断時伸びの値が劣っていることが分かる。

請求の範囲

[1] その共重合組成が

- | | |
|---|-----------|
| (a) フッ化ビニリデン | 50～85モル% |
| (b) テトラフルオロエチレン | 0～25モル% |
| (c) パーフルオロ(メチルビニルエーテル) | 7～20モル% |
| (d) $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_3$ | 2.5～15モル% |
| (ただし、 n は2～6の整数である) | |
| (e) $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_m\text{CF}_2\text{CF}_3$ | 0.1～2モル% |
| (ただし、 m は2～6の整数である) | |
| (f) RfX (Rf は炭素数2～8の不飽和フルオロ炭化水素基であり、
基中に1個以上のエーテル結合を有していてもよく、
X は臭素またはヨウ素である) | 0.1～2モル% |

である含フッ素エラストマー。

- [2] n が4～6の整数である(d)成分が用いられた請求項1記載の含フッ素エラストマー。
- [3] m が4～6の整数である(e)成分が用いられた請求項1記載の含フッ素エラストマー。
- [4] n が4である(d)成分および m が4である(e)成分がそれぞれ用いられた請求項1記載の含フッ素エラストマー。
- [5] 溶液粘度 η_{sp}/c (35℃、1重量%メチルエチルケトン溶液)が0.1～2dl/gである請求項1記載の含フッ素エラストマー。
- [6] 一般式 $\text{R}(\text{Br})_n(\text{I})_m$ (ここで、 R は炭素数2～6の飽和フルオロ炭化水素基または飽和クロロフルオロ炭化水素基であり、 n および m は0、1または2であり、 $m+n$ は2である)で表わされる含臭素および/またはヨウ素化合物の存在下で共重合反応させて得られた請求項1記載の含フッ素エラストマー。
- [7] -30～-45℃のガラス転移温度 T_g を有する請求項1記載の含フッ素エラストマー。
- [8] (c)成分、(d)成分および(e)成分の合計共重合量が10モル%以上である請求項1記載の含フッ素エラストマー。
- [9] (f)成分化合物が $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_2\text{Br}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_2\text{I}$ または $\text{CF}_2=\text{CF}[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}]_n\text{CF}_2\text{CH}_3$ である請求項1記載の含フッ素エラストマー。

- [10] 含臭素および/またはヨウ素化合物が $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ である請求項6記載の含フッ素エラストマー。
- [11] 有機過酸化物架橋後に以下に示される低温特性(ASTM D1329準拠)を発現する加硫物を与える請求項1記載の含フッ素エラストマー。
- $$-43^{\circ}\text{C} \leq \text{TR}_{10} < -30^{\circ}\text{C} < \text{TR}_{70} \leq -20^{\circ}\text{C}$$
- [12] 請求項1記載の含フッ素エラストマー100重量部当り0.1～10重量部の有機過酸化物、0.1～10重量部の多官能性不飽和化合物および2重量部以上の受酸剤を添加してなる含フッ素エラストマー組成物。
- [13] 請求項12記載の含フッ素エラストマー組成物を架橋成形して得られたフッ素ゴム系シール材。
- [14] 自動車燃料用シール材として用いられる請求項13記載のフッ素ゴム系シール材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F214/22(2006.01)i, C08F216/12(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i,
C08L19/00(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)

C08F214/22, C08F216/12, C08L27/16, C08L19/00

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.
A	JP 2004-346087 A (UNIMATEC CO., LTD.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 63-223007 A (Daikin Industries, Ltd.), 03 October, 1986 (03.10.86), Claims; page 2, lower left column, line 19 to lower right column, line 1; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2005-320499 A (Daikin Industries, Ltd.), 17 November, 2005 (17.11.05), Claims; Par. Nos. [0014] to [0020], [0028]; examples & WO 2005/097846 A1 & EP 1736487 A1	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2007 (02.05.07)

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/JP2007/058592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-521453 A (3M Innovative Properties Co.), 21 September, 2006 (21.09.06), Claims; Par. Nos. [0020] to [0023], [0036] to [0038]; examples & WO 2004/094491 A1 & EP 1462465 A1 & US 2004/0192868 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F214/22(2006.01)i, C08F216/12(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i, C08L19/00(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（I P C）） Int.Cl. C08F214/22, C08F216/12, C08L27/16, C08L19/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007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	
A	J P 2 0 0 4 - 3 4 6 0 8 7 A（ユニマテック株式会社）2004.12.09, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-14	
A	J P 6 3 - 2 2 3 0 0 7 A（ダイキン工業株式会社）1986.10.03, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第19行～右下欄第1行、実施例（ファミリーなし）	1-14	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 02.05.2007		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（I S A / 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 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3972

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
A	JP 2005-320499 A (ダイキン工業株式会社) 2005.11.17, 特許請求の範囲、【0014】～【0020】、【0028】、実施例 & WO 2005/097846 A1 & EP 1736487 A1	1-14
A	JP 2006-521453 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2006.09.21, 特許請求の範囲、【0020】～【0023】、【0036】～【0038】、実施例 & WO 2004/094491 A1 & EP 1462465 A1 & US 2004/0192868 A1	1-14