



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 6 C08F 14/26, 2/06, 114/26	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/08580 (43) 国際公開日 1995年3月30日 (30.03.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/01558 (22) 国際出願日 1994年9月22日 (22. 09. 94) (30) 優先権データ 特願平5/237774 1993年9月24日 (24. 09. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 井原清彦 (IHARA, Kiyohiko) [JP/JP] 中井和弘 (NAKAI, Kazuhiro) [JP/JP] 丸谷由輝 (MARUYA, Yoshiki) [JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 保, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) .	添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING LOW-MOLECULAR-WEIGHT POLYTETRAFLUOROETHYLENE (54) 発明の名称 低分子量ポリテトラフルオロエチレンの製造方法 (57) Abstract A process for producing a low-molecular-weight polytetrafluoroethylene (PTFE) having a melting point in the range of 250 to 325 °C, which comprises polymerizing tetrafluoroethylene in a solvent selected from the group consisting of hydrochlorofluorocarbons, hydrofluorocarbons and perfluorocarbons, each having a boiling point in the range of -10 to 70 °C, and additionally feeding the monomer to carry out the polymerization under a constant pressure. This process enables low-molecular-weight PTFE useful as additives for various uses to be produced in a solvent which has a low ozone depletion potential or does not deplete the ozone layer under an economically advantageous low pressure in a safely controllable range.		

(57) 要約

テトラフルオロエチレンの重合反応において、沸点が -10°C から 70°C の範囲にあるハイドロクロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボンおよびパーフルオロカーボンからなる群より選択される一つの化合物を重合溶媒として用い、テトラフルオロエチレンを追加仕込みすることによって一定圧力で重合せしめることを特徴とする、 250°C から 325°C の融点を有する低分子量ポリテトラフルオロエチレンの製造方法。該方法によればオゾン破壊係数の低いあるいは破壊しない溶媒中で、経済的に有利な低圧で安全に制御できる範囲で、各種の添加剤として有用な低分子量PTFEを製造できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

明細書

低分子量ポリテトラフルオロエチレンの製造方法

技術分野

本発明は低分子量のポリテトラフルオロエチレン（以下、低分子量PTFEという。）の製造方法に関する。

従来の技術

低分子量PTFEは分子量が数千から数十万（ 60×10^4 以下）のPTFEで機械的強度が非常に低く、成形品として使用されることはないが、基本的にはPTFEの持つ潤滑性、撥水性などの機能は保持しており、他のプラスチック、ゴム、塗料、グリース等に添加され、それらの材料の表面性質に潤滑性、撥水性などの機能を付与するために利用されている。その場合の低分子量PTFEの形態としては粒径が数マイクロメートルから数十マイクロメートルの微粉末状あるいは各種の溶媒分散液などがあげられる。

これらの低分子量PTFEの製造方法として従来重合法、高分子量PTFEの熱分解による方法、あるいは放射線による分解法などが知られている。現在まで重合法としては溶媒中でのテトラフルオロエチレンのテロメリゼーションによるものと、乳化重合法によるものが知られている。

溶媒中でのテトラフルオロエチレンのテロメリゼーションに関する技術としては米国特許第3,067,262号が公知技術として知られているのみであり、基本的にテトラフルオロエチレンをトリクロロトリフルオロエタンに溶解した活性テロゲンおよびフリーラジカル発生剤の存在下に重合させるものであり、テトラフルオロエチレン1モルに対して1.7モルから15モルのトリクロロトリフルオロエタン、0.01モルから0.6モルの活性テロゲンおよびテトラフルオロエチレンに対して0.05から

3重量%のフリーラジカル発生剤の存在下に重合させるものであり温度は75℃から200℃の範囲で、圧力は200から600 p. s. i. gとされている。

上記技術で知られている重合溶媒トリクロロトリフルオロエタンは現在オゾン層破壊の問題から1995年末で生産中止の方向であり代替可能な溶媒の選択が必要となっている。

また上記条件下で重合を行う場合、バッチ反応ではテトラフルオロエチレン濃度のもっとも高い重合反応初期においては特に急速な重合のために温度制御が非常に困難であり、経済的観点から望ましい通常温水で制御可能な100℃以下の比較的低温での重合は特に困難であった。

また連続的に反応生成物を系外に抜き出すと同時にテトラフルオロエチレンを含む必要成分を追加することによって一定圧力を保つ方法も示されているがこの場合は重合圧力が400から600 p. s. i. gと非常に高く安全操業上の問題があった。

発明の概要

本発明は以上のような従来技術の課題を解決し、オゾン破壊係数の低いあるいは破壊しないトリクロロトリフルオロエタンの代替溶媒中で、経済的に有利な低圧で安全に制御できる範囲でテトラフルオロエチレンを重合させて、低分子量PTFEを得る方法を提供するものである。

本発明はテトラフルオロエチレンの重合反応において、沸点が-10℃から70℃の範囲にあるハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボンおよびパーフルオロカーボンからなる群より選択される少なくとも一つの化合物を重合溶媒として用い、テトラフルオロエチレンを追加仕込みすることによって一定圧力で重合せしめることを特徴とする、250℃から325℃の融点を有する低分子量ポリテトラフルオロエチレン

の製造方法を要旨とする。

発明の詳細な記述

本発明においては重合溶媒として沸点が -10°C から 70°C の範囲にあるハイドロクロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボンおよびパーフルオロカーボンからなる群より選択される少なくとも一つの化合物を用いる。

重合溶媒は基本的にテトラフルオロエチレンの良溶媒であることが必要である。また連鎖移動反応が起こらないか、あるいは小さいことが好ましく、あまりに連鎖移動定数が多い場合には得られる生成物の分子量が低すぎたり、重合反応が非常に遅くなる。この為テトラフルオロエチレンの溶媒に対するモル組成比を高くする必要が生じ結果的に非常に高圧を必要とすることになり本発明の目的である低圧反応では不可能となる。

種々の検討の結果、ハイドロカーボン類は連鎖移動定数があまりに大きく採用は困難であり、ハイドロクロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボンあるいはパーフルオロカーボンが適当であることが見いだされた。またこれら化合物はオゾン破壊係数の低いあるいは破壊しないものであることが知られており、地球環境保護の観点からも好ましいものである。これらの化合物の中でも重合を低圧で行なうためには可能な限り蒸気圧が低いことが望ましく、一方後に説明する他の溶媒との置換を行う為には逆に低沸点であることが好ましいという点から沸点が -10°C から 70°C までの化合物が望ましく、これらにあたるものとしてパーフルオロシクロブタン、パーフルオロブタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、1,4-ジヒドロオクタフルオロブタン、パーフルオロヘキサン等があげられ特に好ましいものとしてジクロロフルオロエタンがあげられる。

重合溶媒のモノマーに対する使用量は限定的ではないが、重合系におけるモノマー（テトラフルオロエチレン）濃度が好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは1～5重量%の範囲となるような量使用する。

また重合溶媒は使用する反応釜の内容積に応じて決定されるものであり、通常内容積に対して50%から70%の容積となるように仕込まれる。

本発明の方法においてはテローゲンを加えてもよい。テローゲンとしては上記米国特許第3,067,262号に記載の化合物を用いることができる。特に好ましい例として、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンがあげられる。重合圧力を低く設定した場合はあえて添加する必要の無い場合もある。

テローゲンの使用量はテローゲンの連鎖移動反応性と得たい低分子量PTFEの分子量からテトラフルオロエチレン濃度との比で定められるものであり、通常はテトラフルオロエチレン1モルに対し、0～0.5モル、より好ましくは0～0.2モルの範囲である。

重合開始剤としてはラジカル重合開始剤を用いる。好ましいものは有機パーオキシド系のものであり、ジアシルパーオキシド類、パーオキシエステル類、パーオキシジカーボネート類などがあげられるが特にジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートが好適な例としてあげられる。

重合開始剤の使用量は特に限定されるものではないが、好ましくはテトラフルオロエチレンに対して0.05～5重量%の範囲である。存在するテトラフルオロエチレンに対して多量過ぎると分子量が低くなり過ぎる傾向があり、また少量に過ぎると長時間の反応を要するようになる。

重合は例えば以下のようにして行う。先ず重合溶媒を攪拌機を備えた耐圧反応釜に仕込んだ後に、テトラフルオロエチレンを所定量、及び場合に

よりテローゲンを所定量仕込み、その後重合開始剤を添加し重合を開始させる。重合開始剤を添加する時期は内部温度を所定温度に設定する前か、あるいは所定温度に設定した後に添加するいずれかの方法をとる。重合開始した後は内部温度を設定温度に保つように制御する。重合が開始した後は重合反応の進行にともなって内部圧力が低下してくるので一定圧力に保つようにテトラフルオロエチレンを追加仕込みする。必要に応じてテローゲン及び重合開始剤を追加し所定のテトラフルオロエチレンを仕込んだところで重合を中止する。場合によっては所定のテトラフルオロエチレンを仕込んだ後内部圧力が所定圧力に降下するまで重合を継続することもできる。その後内部を冷却し低分子量PTFEの溶媒分散液をとりだす。

重合温度としては温度制御が温水で可能な範囲が好ましく、そのために100℃以下が選択され、特に好ましい範囲としては50℃以上、80℃以下があげられる。

重合圧力はテトラフルオロエチレンを連続的に追加する上から取り扱いの安全性上15kg/cm²G以下の圧力が好ましい範囲であり、特に好ましい範囲として10kg/cm²G以下があげられる。

こうして得られた低分子量PTFEの溶媒分散液は分散安定性が良く、高濃度のものとして得ることができ、そのまま使用することも可能である。一方こうして得た低分子量PTFEの溶媒分散液を使用上好ましい他の高沸点有機溶媒分散液にしたいという場合には、重合で得られた低分子量PTFEの重合溶媒分散液に置換したい有機溶媒を加えたのちに重合に使用した溶媒を留去することによって達成できる。この場合有機溶媒としては炭化水素類、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等があげられる。

また重合溶媒分散液から固形の低分子量 P T F E を分離したい場合には重合に使用した溶媒を留去することによって達成できるが、一般に凝集のため粒径が大きくなるので溶媒除去後これを粉碎することによって微粉にすることができる。工程を簡略にするために有利な方法としてスプレー乾燥によって直接微粉を得ることもできる。

さらに低分子量 P T F E の末端基を安定化する必要がある場合には重合溶媒を除去した後に微粉末をフッ素ガスに接触させることによって安定化させることも可能である。

またカーボネート末端、あるいはカルボン酸あるいはカルボニルハライド末端の場合はアンモニアによるアミド化、あるいはアルコールによるエステル化による安定化処理も可能である。

本発明の方法により得られる P T F E は低分子量であり、250℃から325℃の範囲の融点を有する。なお本発明において融点とは、重合によって得た分散液から溶媒を蒸発させて得られた固形分10ミリグラムを示差走査熱量計（D S C）により毎分10℃で昇温した時の吸熱ピーク温度をいう。

実施例

以下、本発明を実施例でさらに具体的に説明するが、本発明が実施例により限定されるものでないことはもちろんである。

実施例 1

攪拌機を備えた内容積3 L のステンレス製耐圧反応釜にジクロロフルオロエタンを2,000 g 仕込んだ後に、攪拌下テトラフルオロエチレンを70 g、及びシクロヘキサンを3.4 g 仕込み、さらにジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートを1.3 g 添加した。その後内温を60℃迄あげた。その時圧力は4 kg/cm² Gであった。重合の進行にともなって圧

力が降下してくるためテトラフルオロエチレンを連続的に追加して圧力を保った。また内温は60℃に保った。重合を5時間継続した時、追加したテトラフルオロエチレンが210gとなった。この時点で内温を20℃まで冷却した後、未反応のテトラフルオロエチレンを放出し重合を終了した。内容物は均一な分散液であり固形分濃度は10.7重量%であった。また固形分の融点は309.5℃であった。

前記したように本発明において融点とは、重合によって得た分散液から溶媒を蒸発させて得られた固形分10ミリグラムを示差走査熱量計(DSC)により毎分10℃で昇温した時の吸熱ピーク温度をいう。

実施例2

実施例1においてシクロヘキサンを添加しないことを除いてはまったく同様に重合を行った。重合を5時間継続した時、追加したテトラフルオロエチレンが264gとなりこの時点で内温を20℃まで冷却した後未反応のテトラフルオロエチレンを放出し重合を終了した。内容物は均一な分散液であり固形分濃度は14.7重量%であった。また固形分の融点は321.3℃であった。

実施例3

実施例1と同様に攪拌下テトラフルオロエチレンを150g、及びシクロヘキサンを7.3g仕込んだ後にジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートを1.3g添加した。その後内温を60℃迄あげた。その時圧力は8kg/cm²Gであった。重合の進行にともなって圧力が降下してくるためテトラフルオロエチレンを連続的に追加して圧力を保った。また内温は60℃に保った。重合を5時間継続した時、追加したテトラフルオロエチレンが350gとなった。この時点で内温を20℃まで冷却した後未反応のテトラフルオロエチレンを放出し重合を終了した。内容物は均一な分散

液であり固形分濃度は18.7重量%であった。また固形分の融点は311.2℃であった。

実施例 4

実施例1においてジクロロフルオロエタンの代わりにパーフルオロシクロブタンを用い、圧力を10kg/cm²Gに保ち重合を5時間継続した以外は同様に実験した。この場合、溶媒の沸点が0℃以下である為、反応釜から溶媒の分散液の形で安定して取り出すことが困難なため重合終了後反応釜にエタノールを2,000g追加したのち未反応のテトラフルオロエチレン及びパーフルオロシクロブタンを蒸発させエタノール分散液をえた。固形分濃度は9.7重量%であった。また固形分の融点は313.5℃であった。

実施例 5

実施例1で得られた分散液を攪拌機及び蒸留塔を備えたガラス製フラスコに800g仕込み、さらにそのうえにトルエンを900g加えた。攪拌下に加熱しジクロロフルオロエタンを蒸留により除き、均一なトルエン分散液を得た。固形分濃度は8.1重量%であった。

比較例 1

攪拌機を備えた内容積80Lのステンレス製耐圧反応釜にトリクロロトリフルオロエタンを70kg仕込んだ後に、0℃に冷却したのち攪拌下テトラフルオロエチレンを15kg、及び1,4-ジオキサンを0.65kg仕込み、その後アゾビスイソブチロニトリルを80g添加した。その時圧力は2kg/cm²Gであった。その後内温をジャケットにスチームを通じ130℃迄あげた。その時圧力は20kg/cm²Gであった。重合の進行にともなって圧力が低下してくる。重合を0.5時間継続した時、圧力は5kg/cm²Gまで低下する。この時点で内温を20℃まで冷却した後未反応のテトラフル

オロエチレンを放出し重合を終了した。内容物は均一な分散液であり固形分濃度は7重量%であった。また固形分の融点は309.3℃であった。

比較例2

実施例1においてジクロロフルオロエタンの代わりに塩化メチレンを2,150gにすること及び最初に仕込むテトラフルオロエチレンを95gにすることシクロヘキサンを添加しないこと以外は同様に重合を行った。重合圧力は6kg/cm²Gであり、重合を5時間継続しこの間にテトラフルオロエチレンを392g追加し重合を終了した。内容物は白濁しており固形分濃度は16.0重量%であった。また固形分の融点は295℃であった。得られた分散液は、実施例1、2および3で得られた分散液が半透明であるのとは対照的に、白濁していると同時に固形分が沈降しやすく静置後1時間後には約50%の上澄みが生じた。一方ジクロロフルオロエタンを用いた場合はそのようなことはなかった。

分散安定性の評価

実施例1および比較例1、2で得られた分散液、および市販の低分子量PTFE粉末（ダイキン工業（株）製）L-5）をメチルエチルケトンに固形分濃度が5重量%になるように添加し、攪拌により、分散させたのち固形分が沈降する様子を観察し、分散安定性を評価した。攪拌による分散後静置10分経過時点での、上澄み液量の全体量に対する比率で比較した結果は下記の表に示す通りであり、ジクロロフルオロエタン溶媒は従来のトリクロロトリフルオロエタン溶媒と同等以上の安定性を示した。

分散液	溶媒	上澄み比率(%)
実施例 1	ジクロロフルオロエタン	1 8
比較例 1	トリクロロトリフルオロエタン	2 3
比較例 2	塩化メチレン	8 0
市販品	無し	9 0

本発明によればオゾン破壊係数の低いあるいは破壊しない溶媒中で、経済的に有利な低圧で安全に制御できる範囲で、各種の添加剤として有用な低分子量 P T F E を製造できる。

請求の範囲

1. テトラフルオロエチレンの重合反応において、沸点が -10°C から 70°C の範囲にあるハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボンおよびパーフルオロカーボンからなる群より選択される少なくとも一つの化合物を重合溶媒として用い、テトラフルオロエチレンを追加仕込みすることによって一定圧力で重合せしめることを特徴とする、 250°C から 325°C の融点を有する低分子量ポリテトラフルオロエチレンの製造方法。
2. 重合溶媒がパーフルオロシクロブタン、パーフルオロブタン、ジクロロトリフルオロエタン、ジクロロフルオロエタン、1,4-ジヒドロオクタフルオロブタンまたはパーフルオロヘキサンであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。
3. 重合溶媒がジクロロフルオロエタンであることを特徴とする請求の範囲第2項に記載の方法。
4. 重合開始剤として有機パーオキシドを用いることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。
5. 重合をテローゲン存在下に行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。
6. テローゲンがシクロヘキサンおよび／またはメチルシクロヘキサンであることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の方法。
7. 重合温度が 100°C 以下であり、重合圧力が $15\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の方法。
8. 請求の範囲第1～6項のいずれかの方法で得られた低分子量ポリテトラフルオロエチレンの重合溶媒分散液に、重合溶媒より高い沸点を有する有機溶媒を加えた後に重合溶媒を蒸発除去することにより溶媒を置換して

ポリテトラフルオロエチレン有機溶媒分散液を得る方法。

9. 請求の範囲第1～6項のいずれかの方法で得られた低分子量ポリテトラフルオロエチレンの重合溶媒分散液から重合溶媒を蒸発除去することによって固体状の低分子量ポリテトラフルオロエチレンを得る方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F14/26, C08F2/06, C08F114/26

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. Cl⁵ C08F14/00-14/28, C08F114/00-114/28, C08F214/00-214/28,
C08F2/00-2/60

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1994
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1994
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1994

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, A, 6-157617 (Asahi Glass Co., Ltd.), June 7, 1994 (07. 06. 94), Claim, (Family: none)	1-9
PA	JP, A, 6-157675 (Asahi Glass Co., Ltd.), June 7, 1994 (07. 06. 94), Claim, (Family: none)	1-9
PA	JP, A, 6-211933 (Daikin Industries, Ltd.), August 2, 1994 (02. 08. 94), Claim, line 33, right column, page 3 & WO, A1, 9417109	1-9
EA	JP, A, 6-271607 (Asahi Glass Co., Ltd.), September 27, 1994 (27. 09. 94), Claim, line 46, right column, page 3 to line 11, left column, page 4, (Family: none)	1-9
A	JP, B2, 52-24556 (Asahi Glass Co., Ltd.), July 1, 1977 (01. 07. 77), Claim, (Family: none)	1-9

☒ 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

November 30, 1994 (30. 11. 94)

Date of mailing of the international search report

December 20, 1994 (20. 12. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01558

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, B2, 57-22043 (Daikin Industries, Ltd.), May 11, 1982 (11. 05. 82), Claim, (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁶ C08F14/26, C08F2/06, C08F114/26		
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. ⁵ C08F14/00-14/28, C08F114/00-114/28, C08F214/00-214/28, C08F2/00-2/60		
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 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年 日本国登録実用新案公報 1994-1994年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, A, 6-157617 (旭硝子株式会社), 7. 6月. 1994 (07. 06. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP, A, 6-157675 (旭硝子株式会社), 7. 6月. 1994 (07. 06. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP, A, 6-211933 (ダイキン工業株式会社),	1-9
☒ 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、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
30. 11. 94	20. 12. 94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 藤井 彰 印	4 J 9 1 6 6
電話番号 03-3581-1101 内線		3458

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
	2. 8月. 1994 (02. 08. 94), 特許請求の範囲, 第3頁右欄第33行 &WO, A1, 9417109	
EA	JP, A, 6-271607 (旭硝子株式会社), 27. 9月. 1994 (27. 09. 94), 特許請求の範囲, 第3頁右欄第46行-第4頁左欄第11行 (ファミリーなし)	1-9
A	JP, B2, 52-24556 (旭硝子株式会社), 1. 7月. 1977 (01. 07. 77), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP, B2, 57-22043 (ダイキン工業株式会社), 11. 5月. 1982 (11. 05. 82), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9