

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 3 日 (03.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/00782 A1

- (51) 国際特許分類: **C08L 27/12, C08K 5/053**
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/05492
- (22) 国際出願日: 2001 年 6 月 27 日 (27.06.2001)
- (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2000-194642 2000 年 6 月 28 日 (28.06.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 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): 富橋 信
- (74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 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 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, 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: WATER-BASED COMPOSITION FOR FLUORORUBBER VULCANIZATION AND FLUORORUBBER-COATED ARTICLE

(54) 発明の名称: フッ素ゴム加硫用水性組成物およびフッ素ゴム被覆物品

(57) Abstract: A water-based composition for fluororubber vulcanization which comprises a fluororubber, a multi-segment fluoropolymer having at least one elastomeric fluoropolymer chain segment and at least one nonelastomeric fluoropolymer chain segment, a vulcanizing agent, and water. The composition gives a coating film having all of heat resistance, wearing resistance, and flexibility.

(57) 要約:

フッ素ゴム、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマー、加硫剤、および水を含んでなるフッ素ゴム加硫用水性組成物。この組成物から得られる皮膜は、耐熱性、耐摩耗性と柔軟性を兼ね備えている。

WO 02/00782 A1

明 細 書

フッ素ゴム加硫用水性組成物およびフッ素ゴム被覆物品

技術分野

- 5 本発明は、フッ素ゴム加硫用水性組成物およびフッ素ゴム被覆物品に関し、さらに詳しくは、特定の含フッ素多元セグメント化ポリマーを含むフッ素ゴム加硫用水性組成物およびそのような組成物から形成した被覆層を有する物品に関する。

背景技術

- 10 フッ素ゴム加硫用水性組成物は、フッ素ゴムの優れた柔軟性、耐熱性、耐候性、耐油性、耐溶剤性および耐薬品性を利用し、例えば織物、繊維、金属、プラスチック、ゴムその他種々の基材に塗布または含浸されて、工業用材料として広く用いられている。

- 15 このような特長を生かして、フッ素ゴム加硫用水性組成物はオフィスオートメーション（OA）機器（例えば、複写機、プリンターなど）に使用されるロールの表面被覆材料として用いられることが多い。しかし、ここ数年、OA機器の高速化あるいはカラー化が進み、従来のフッ素ゴム加硫用水性組成物から被覆されるロールは、耐熱性や耐摩耗性の点で十分なものとは言えない。

- 20 耐久性に優れたロールとしてはPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）チューブを被覆したロールが知られているが、これは柔軟性に乏しいという欠点があり、特にカラートナーを十分に溶融、発色させることが困難であった。

- 25 一方、フッ素ゴム加硫用水性組成物から形成した被膜の耐久性を改善し、表面に非粘着性を付与するために、フッ素樹脂や末端変性パーフルオロポリエーテル（末端基が $-NH_2$ 、 $-CH_2OH$ 等のフッ素ゴムと反応し得る官能基であるパーフルオロポリエーテル化合物）などを配合することが提案されている（例えば、特開昭57-135871号公報、特開平6-264021号公報など）。

しかしながら、フッ素ゴム自体の耐熱性、耐摩耗性がフッ素樹脂等に比べておとっているため、組成物全体の耐熱性、耐摩耗性を向上させるためにフッ素樹脂

を多量に配合すると、柔軟性が損なわれてしまう。

また、フッ素ゴムに末端変性パーフルオロポリエーテルなどを配合した組成物は、非粘着性は良好となるが、耐熱性や耐摩耗性の改善が十分とは言えない。

5 発明の開示

本発明の目的は、得られる皮膜が耐熱性、耐摩耗性と柔軟性を兼ね備えるフッ素ゴム加硫用水性組成物を提供することである。

10 本発明の別の目的は、従来のフッ素ゴム加硫用水性組成物から形成された皮膜を有する物品、さらには従来のOA機器用ロールが有する上記の欠点を解消したフッ素ゴム被覆物品を提供することである。

本発明によれば、上記課題は、フッ素ゴム、
エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAと非エラストマー性含フッ素
ポリマー鎖セグメントBを有する含フッ素多元セグメント化ポリマー、
加硫剤、および

15 水

を含んでなるフッ素ゴム加硫用水性組成物、およびこのフッ素ゴム加硫用水性組成物から形成した被覆層により表面の少なくとも一部が被覆された物品により解決される。

20 好ましい態様では、上記含フッ素多元セグメント化ポリマーにおいて、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントAは、含フッ素多元セグメント化ポリマー全体に柔軟性を与えるものであり、かつ、その構成単位の少なくとも90モル%がパーフルオロオレフィン単位である。

以下、本発明の組成物に含まれる各成分を具体的に説明する。

(I) フッ素ゴム

25 フッ素ゴムは通常水性ディスパーションとして供給される。

フッ素ゴム水性ディスパーションとは、フッ素ゴムをポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルキルスルホン酸塩などの界面活性剤の存在下に、10～75重量%の濃度で水中に分散させたものである。

フッ素ゴムとは、主鎖に $-\text{CH}_2-$ で示される繰り返し単位を含む含フッ素共重合体である。その代表例はビニリデンフルオライドを含む弾性状含フッ素共重合体であり、具体的には、主鎖が以下の構造の繰り返し単位を含む共重合体である。

- 5 $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、および $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
 から選択される少なくとも1種の繰り返し単位、並びに、
 $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 、および $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{OR}_f)-$
 (式中、 R_f は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である。)
 から選択される少なくとも1種の繰り返し単位。

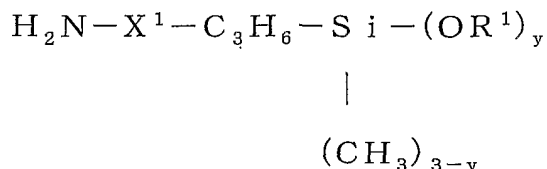
- 10 より具体的には、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、ビニリデンフルオライドとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、エチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレンとプロピレンの共重合体などである。中でも、架橋性の点でビニリデンフルオライド系共重合体が好ましい。

- 15 本発明の組成物に含まれるフッ素ゴムの量は、水100重量部に対し1～500重量部、好ましくは5～300重量部、より好ましくは10～150重量部である。

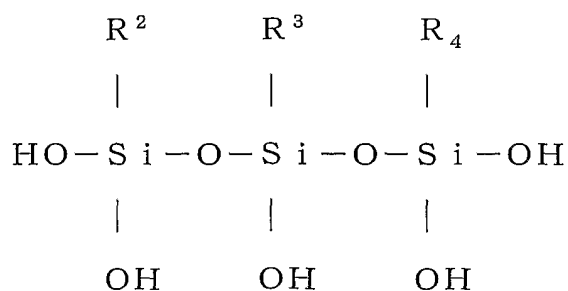
(II) 加硫剤および加硫促進剤

- 20 本発明のフッ素ゴム加硫用水性組成物に用いる加硫剤は、従来公知のポリアミン系加硫剤およびポリオール系加硫剤のいずれでもよいが、より柔軟性に優れた皮膜を得るにはポリオール系加硫剤の方が好ましい。

ポリアミン系加硫剤としては、式：



- 25 (式中、 R^1 はメチル基またはエチル基、 X^1 は単結合、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、または $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-\text{NH}-$ であり、 y は2または3である。)
 で表されるアミノシラン化合物、またはその部分もしくは完全加水分解物や、



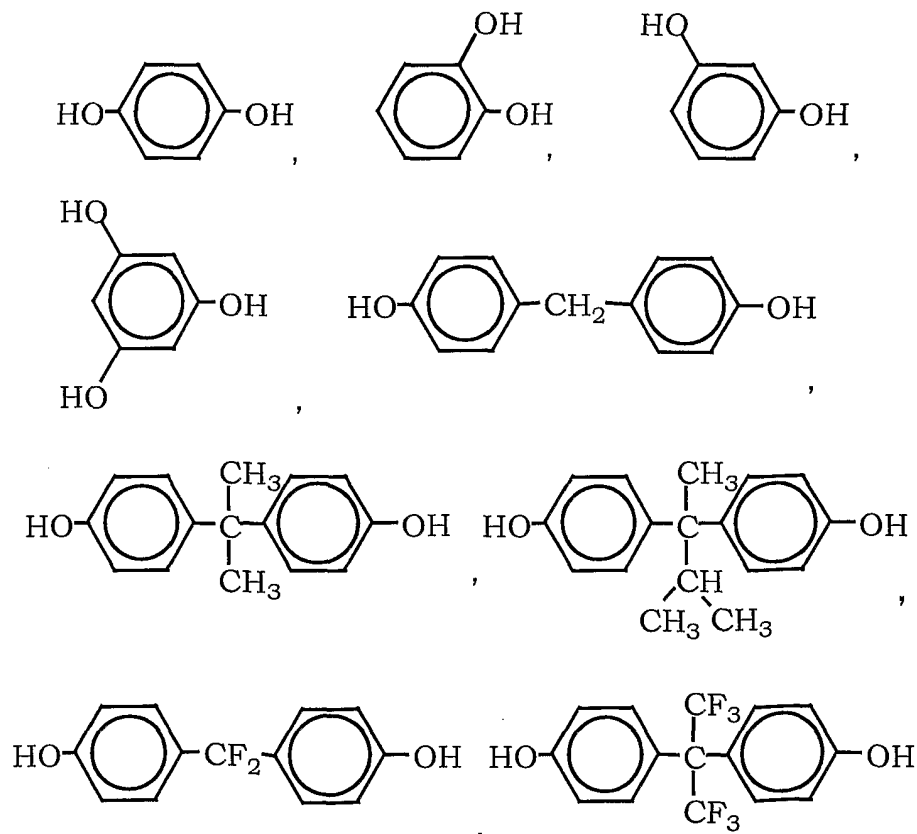
5

(式中、 R^2 、 R^3 および R^4 は同一または相異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、アミノ基、ポリアミノ基、または少なくとも1つの水素原子がアミノ基ないしポリアミノ基で置換された炭素数1～6のアルキル基を表す。ただし、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも2つにアミノ基が存在するか、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも1つにポリアミノ基が存在する。)

10

で表されるポリアミノシロキサン化合物などが挙げられる。

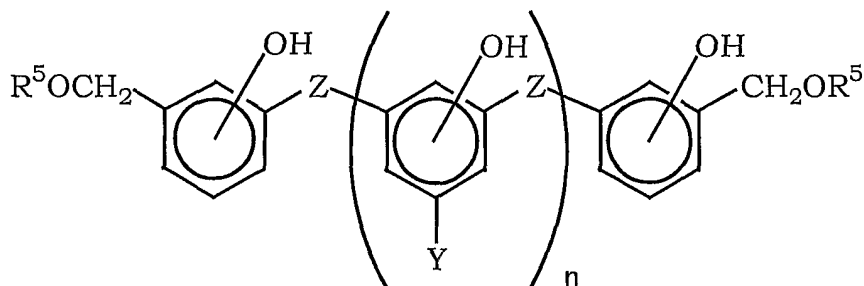
ポリオール系加硫剤としては水酸基、特にフェノール性水酸基を分子内に少なくとも2個有する化合物および高分子化合物であって、加硫性能を有するものが挙げられる。例えば、



15

などのフェノール化合物や、

式：



(式中、Yは水素原子、ハロゲン原子、 R^5 、 CH_2OR^5 または OR^5 、Zは $-CH_2-$ または $-CH_2OCH_2-$ 、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基、nは0～100の整数を表す。)で示されるフェノール樹脂と塩基性化合物との塩が挙げられる。

塩基性化合物としては、アンモニウム塩、第3級アミン、ホスホニウム塩、アルカリ金属およびアルカリ土類金属などが挙げられる。

アンモニウム塩の具体例としては、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、ジメチルデシルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、ミリスチルベンジルジメチルアンモニウム、ドデシルトリメチルアンモニウム、ジメチルテトラデシルベンジルアンモニウム、トリメチルテトラデシルアンモニウム、ココナットトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、1,4-フェニレンジメチレンビストリメチルアンモニウム、1,4-フェニレンジメチレンビストリエチルアンモニウム、エチレンビストリエチルアンモニウムなどが挙げられる。

第3級アミンの具体例としては、1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、8-プロピル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、8-ドデシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、8-エイコシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、8-テトラコシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、8-ベンジル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、8-フェネチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、8-(3-フェニルプロピル)-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、

トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチル-n-プロピルアミン、ジメチル-n-ブチルアミン、ジメチルイソブチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチル-sec-ブチルアミン、ジメチル-tert-ブチルアミン、トリアリルアミン、ジアリルメチルアミン、アリルジメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、N-アリルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-ブチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-シクロヘキシルピロリジン、N-n-ブチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-ベンジルピロリジン、2,4,6-トリメチルピリジンなどが挙げられる。

ホスホニウム塩の具体例としては、ベンジルトリフェニルホスホニウム、メチルトリフェニルホスホニウム、2,4-ジクロロベンジルトリフェニルホスホニウム、4-メチルベンジルトリフェニルホスホニウム、4-クロロベンジルトリフェニルホスホニウム、m-トリフルオロメチルベンジルトリフェニルホスホニウム、2-シアノベンジルトリフェニルホスホニウム、 α -カルベトキシベンジルトリフェニルホスホニウム、ジフェニルメチルトリフェニルホスホニウム、1-ナフチルメチルトリフェニルホスホニウム、カルベトキシメチルトリフェニルホスホニウム、メトキシメチルトリフェニルホスホニウム、アリロキシメチルトリフェニルホスホニウム、1-カルベトキシエチルトリフェニルホスホニウム、イソブチルトリフェニルホスホニウム、4-シアノブチルトリフェニルホスホニウム、2-ペンチルトリフェニルホスホニウム、アリルトリフェニルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、メチルトリオクチルホスホニウム、ベンジルトリオクチルホスホニウム、メトキシエトキシエチルトリオクチルホスホニウム、ブチルトリオクチルホスホニウム、m-トリフルオロメチルベンジルトリオクチルホスホニウム、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルトリオクチルホスホニウム、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルトリオクチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウムなどが挙げられる。

アルカリ金属の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。

アルカリ土類金属の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、

バリウムなどが挙げられる。

中でも、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、レゾール型フェノール樹脂とアンモニウム塩もしくは第3級アミンとの塩が皮膜物性の点で好ましい。ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、レゾール型フェノール樹脂は加硫性能が特に優れ、また、アンモニウム塩や第3級アミンはアルカリ金属やアルカリ土類金属と異なり皮膜中に分解残渣を残さない。

ポリオール系加硫剤を用いる場合には、任意成分である加硫促進剤として以下のような化合物を配合することができる。

(a) 第4級アンモニウム塩

10 式： NR^6_4X または $\text{R}^6_3\text{N}-\text{R}^7-\text{NR}^6_3\cdot 2\text{Y}$

(式中、 R^6 は同一または相異なる炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基を表し、また2つ以上の R^6 が共同で炭素環または複素環を形成してもよい。 R^7 は炭素数2～21のアルキレン基または炭素数8～12のフェニレンジアルキレン基を表す。 Y は酸基または水酸基を表す。)

15 で示される第4級アンモニウム塩。

前記酸基の具体例としては、ハライド、サルフェート、サルファイト、ビスサルファイト、チオサルフェート、サイファイド、ポリサルファイド、ハイドロジェンサイファイド、チオシアネート、カーボネート、ビカーボネート、ナイトレート、カーボキシレート、ボレート、ホスフェート、ビホスフェート、ホスファイト、パークロレート、ビフルオライド、アルセネート、フェリシアナイド、フェロシアナイド、モリブデート、セレネート、セレナイト、ウラネート、タングステートなどが挙げられる。

第4級アンモニウム塩の具体例としては、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、ジメチルデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、ミリスチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルテトラデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ココナットトリメチルアンモニウ

25

ムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、1,4-フェニレンジメチレンビストリメチルアンモニウムジクロライド、1,4-フェニレンジメチレンビストリエチルアンモニウムジクロライド、エチレンビストリエチルアンモニウムジブロマイドなどのアルキルおよびアラルキル第4級アンモニウム塩、8-メチル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム-メチルサルフェート、8-メチル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド、8-プロピル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド、8-ドデシル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ドデシル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-エイコシル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-テトラコシル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-フェネチル-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-(3-フェニルプロピル)-1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライドなどの第4級1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム塩などが挙げられる。

(b) 第3級アミンの無機または有機酸との第4級塩

式： NR_3^6 または $\text{R}_2^6\text{N}-\text{R}^7-\text{NR}_2^6$

(式中、 R^6 および R^7 は前記と同意義である。)

で示される第3級アミン。

第3級アミンの具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチル-n-プロピルアミン、ジメチル-n-ブチルアミン、ジメチルイソブチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチル-sec-ブチルアミン、ジメチル-tert-ブチルアミン、トリアリルアミン、ジ

アリルメチルアミン、アリルジメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、N-アリルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-ブチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-シクロヘキシルピロリジン、N-n-ブチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-ベンジルピロリジン、2,4,6-トリメチルピリジンなどが挙げられる。

第4級塩を形成する無機または有機酸の具体例としては、

式：

HCl、HBr、HF、 $(C_2H_5)_3NH^+Cl^-$ 、 $(C_2H_5)_3NH^+NO_3^-$ 、 $2(C_2H_5)_3NH^+SO_4^{2-}$ 、 $2(C_2H_5)_3NH^+CO_3^{2-}$ 、 $(C_2H_5)_3NH^+R^8O^-$ 、 $(C_2H_5)_3NH^+R^8COO^-$ 、 $(C_4H_9)_3NH^+Cl^-$ 、 $(C_4H_9)_3NH^+NO_3^-$ 、 $2(C_4H_9)_3NH^+SO_4^{2-}$ 、 $2(C_4H_9)_3NH^+CO_3^{2-}$ 、 $(C_4H_9)_3NH^+R^8O^-$ 、または $(C_4H_9)_3NH^+R^8COO^-$

(式中、 R^8 は炭素数1～20のアルキル基またはアルケニル基、炭素数6～20のアリール基を表す。)

などが挙げられる。

なお、第1級または第2級アミンは、ポリオール加硫以外の反応が起こるので好ましくない。

(c) 第4級ホスホニウム塩

式： PR^6_4X または $R^6_3P-R^7-PR^6_3 \cdot 2Y$

(式中、 R^6 、 R^7 および Y は前記と同意義である。)

で示される第4級ホスホニウム塩。

第4級ホスホニウム塩の具体例としては、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムメチルメタンホスホネート、ビス(ベンジルジフェニルホスフィン)イミニウムクロライド、2,4-ジクロロベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、4-メチルベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、4-クロロベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、m-トリフルオロメチルベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、2-シアノベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、 α -カルベトキシベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ジフェニルメチルトリフェニルホスホニウムクロライド、1-ナフチルメチルトリフェニルホスホニウムクロライド、カルベトキシメチルトリフェニルホスホニウム

ムプロマイド、メトキシメチルトリフェニルホスホニウムクロライド、アリロキシメチルトリフェニルホスホニウムクロライド、1-カルベトキシエチルトリフェニルホスホニウムクロライド、イソブチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、4-シアノブチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、2-ペンチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、アリルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、メチルトリオクチルホスホニウムクロライド、メチルトリオクチルホスホニウムテトラフルオロボレート、メチルトリオクチルホスホニウムアセテート、メチルトリオクチルホスホニウムジメチルホスフェート、ベンジルトリオクチルホスホニウムクロライド、ベンジルトリオクチルホスホニウムプロマイド、メトキシエトキシエチルトリオクチルホスホニウムクロライド、ブチルトリオクチルホスホニウムプロマイド、m-トリフルオロメチルベンジルトリオクチルホスホニウムクロライド、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルトリオクチルホスホニウムクロライド、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルトリオクチルホスホニウムクロライド、テトラオクチルホスホニウムプロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムプロマイドなどが挙げられる。

(d) 有機酸

本発明において、さらに保存安定性向上を目的として組成物に有機酸を添加することができる。有機酸としては炭素数1～12の有機酸、好ましくは炭素数1～4の有機酸が用いられる。炭素数が12を越える有機酸は皮膜中に残存することがあるので好ましくない。より好ましい有機酸は蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸などのジカルボン酸である。

有機酸は、貯蔵中、組成物に含まれる含フッ素共重合体のポリオール加硫を抑制する。しかし、組成物を塗布、乾燥、焼成すると、有機酸が蒸発または熱分解され、上記塩基性化合物が加硫反応を促進するので、本発明では有機酸も「加硫促進剤」に含める。

本発明の組成物における各成分の配合割合は、ポリアミン加硫系の場合、フッ素ゴム100重量部に対し、アミン化合物0.01～50重量部、好ましくは0.1～20重量部である。ポリオール加硫系の場合、フッ素ゴム100重量部に対し、塩基性ポリ

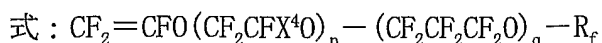
オール系加硫剤0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部、加硫促進剤0～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。加硫促進剤の量が上記下限よりも少なくなると加硫が起こりにくくなり、一方、上限を超えると加硫制御が困難になることがある。なお、ポリアミン系加硫剤とポリオール系加硫剤を併用してもよい。

5 (Ⅲ) 含フッ素多元セグメント化ポリマー

本発明の組成物に含まれる含フッ素多元セグメント化ポリマーは、1分子中にエラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントA（以下、単に「エラストマー性セグメントA」という。）と非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントB（以下、単に「非エラストマー性セグメントB」という。）がブロックまたはグラフトの形態で結合したものをいう。

このような含フッ素多元セグメント化ポリマーを配合したフッ素ゴム加硫用水性組成物から得られる皮膜は、十分な柔軟性を保持しながらも耐熱性、耐摩耗性、非粘着性を兼ね備えたものである。これに比較して、エラストマー性含フッ素重合体と非エラストマー性含フッ素重合体との単なる混合物を配合したフッ素ゴム加硫用水性組成物からなる皮膜は、混合するそれぞれの重合体の種類、混合性、相溶性などによっても異なるが、一般に機械的特性、耐摩耗性、柔軟性などの点で劣る。

エラストマー性セグメントAとはガラス転移点が25℃以下であるセグメントを示し、一般に非晶性である。エラストマー性セグメントAの構成単位となる単量体の具体例としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル（アルキル基の炭素数は1～6）や、



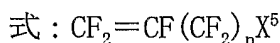
（式中、 X^4 はフッ素原子または CF_3 、 R_f は炭素数1～6のパーフルオロアルキル基、 p は0～5の整数、 q は0～5の整数、ただし $p+q \geq 1$ である。）

で表されるパーフルオロビニルエーテル類などが挙げられ、これらのうちからエラストマー性を有する組み合わせと組成のものが使用できる。なお、ポリアミン加硫、ポリオール加硫のために硬化部位を与える単量体や他材との接着性などの機能を付与する官能基含有単量体を10モル%以下で導入してもよい。

好ましい態様において、エラストマー性セグメントAは、テトラフルオロエチレン50～85モル%およびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)15～50モル%からなる弾性ポリマー鎖である。

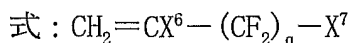
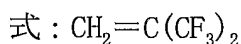
5 エラストマー性セグメントAは、フッ素ゴムの製造法として公知のヨウ素移動重合法で得ることができる。例えば、実質的に無酸素下において、水媒体中でヨウ素化合物、好ましくはジヨウ素化合物とラジカル開始剤の存在下に乳化重合を行う方法が挙げられる。

非エラストマー性セグメントBは結晶融点が150℃以上であることが好ましい。非エラストマー性セグメントBを構成しうる単量体のうち、含フッ素単量体の具体例としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロ



(式中、 p は1～10の整数、 X^5 はフッ素原子または塩素原子を表す。)

で表される化合物やパーフルオロ-2-ブテンなどのパーハロオレフィン類；ビ



(式中、 X^6 および X^7 は、それぞれ水素原子またはフッ素原子、 q は1～10の整数を表す。)

20 で示される部分フッ素化オレフィン類などが挙げられる。

また、これらと共重合可能な単量体、例えば、エチレン、プロピレン、ビニリデンクロライド、ビニルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類やアクリル類なども共重合成分として使用することができる。

1つの好ましい態様において、非エラストマー性セグメントBは、テトラフル



(式中、 R_f^1 は、トリフルオロメチル基または式： OR_f^2 (ここで、 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。))で示される基を表す。)

で示される化合物0から15モル%未満からなるポリマー鎖である。

また、別の好ましい態様において、非エラストマー性セグメントBは、テトラフルオロエチレン85～99.7モル%、および上記式(I)の化合物0.3～1.5モル%からなるポリマー鎖である。

5 以上のうち、主成分として用いる単量体としては、耐熱性や耐摩耗性の点から、含フッ素オレフィン単独、含フッ素オレフィン同士の組み合わせ、エチレンとテトラフルオロエチレンの組み合わせやエチレンとクロロトリフルオロエチレンの組み合わせが好ましく、特にパーハロオレフィン単独またはパーハロオレフィン同士の組み合わせが好ましい。

10 非エラストマー性セグメントBのブロックないしグラフト化は、エラストマー性セグメントAの乳化重合に引き続き、上記単量体を非エラストマー性セグメントBへ重合することにより達成することができる。

15 かくして得られる含フッ素多元セグメント化ポリマーは、エラストマー性セグメントAの両端に非エラストマー性セグメントBが結合したポリマー分子(B-A-B)とエラストマー性セグメントAの一端に非エラストマー性セグメントBが結合したポリマー分子(A-B)を主体とするものである。非エラストマー性セグメントBが結合していないエラストマー性セグメントAのみのポリマー分子が多い場合には、得られる皮膜の機械的物性や耐摩耗性が低下する傾向にある。

20 本発明の含フッ素多元セグメント化ポリマー中のエラストマー性セグメントAと非エラストマー性セグメントBの存在比率は、用途、要求特性および各セグメントの組成により異なるが、「エラストマー性セグメントA／非エラストマー性セグメントB（重量比）」が5／95～98／2、好ましくは20／80～95／5である。エラストマー性セグメントAの存在比率が少ない場合には柔軟性が不足することがあり、非エラストマー性セグメントBの存在比率が少ない場合には耐熱性、耐摩耗性、機械的物性が不足することがある。

25 含フッ素多元セグメント化ポリマーは、分散性の点から、水性ディスパーションの形態で用いることが好ましく、フッ素ゴム100重量部に対して5～900重量部の割合で配合する。

(IV) フッ素樹脂および末端変性パーフルオロポリエーテル

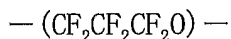
得られる皮膜の耐熱性や耐摩耗性をさらに向上させたり、あるいは柔軟性など

の諸物性を調整するために、本発明の組成物にフッ素樹脂および／または末端変性パーフルオロポリエーテルを配合することができる。

フッ素樹脂の具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、エチレンーテトラフル
 5 オロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチ
 レンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合
 体（E P A）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体
 （F E P）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共
 重合体（P F A）、ポリテトラフルオロエチレン、末端変性E P A、末端変性F
 E P、末端変性P F Aなどが挙げられ、これらのうちの1種以上を用いることが
 10 できる。中でも、テトラフルオロエチレン系重合体が非粘着性の点で好ましい。

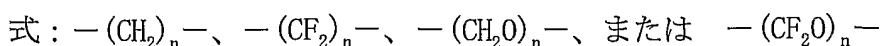
フッ素樹脂は分散性の点から水性ディスパーションの形態で用いることが好ま
 しい。

本発明で用いられる末端変性パーフルオロポリエーテルは、主鎖に、
 式： $-(CF(CF_3)CF_2O)-$ 、 $-(CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF_2O)-$ および



で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも1種の繰り返し単
 位を含んでなり、その繰り返し単位の和は1～1000の範囲にある。

パーフルオロポリエーテルの分子末端を変性する官能基としては、Cl、Br、I、
 NR^9R^{10} （式中、 R^9 および R^{10} は独立に水素原子、アリール基、 $C_1\sim C_{10}$ のアルキル基、
 20 またはシクロアルキル基を表す。）、SH、NCO、 NO_2 、COOH、 PO_2H 、 SO_3H 、OH、グ
 リシジル基またはヒドロキシフェニル基を挙げることができる。これらの官能基
 はパーフルオロアルキル基の主鎖あるいは側鎖いずれの末端にあってもよい。こ
 れらの官能基は上式で表されるパーフルオロポリエーテルの繰り返し単位よりな
 る主鎖に直接結合するか、あるいは、



（式中、 $1\leq n<100$ ）

を介して結合する。

（V）各種添加剤

本発明の組成物には上記のものに加え、導電性付与剤やフッ素ゴム組成物に通

常添加される各種添化剤、例えば充填材、着色剤、受酸剤などを配合することができる。

導電性付与剤としては、カーボンブラック（ケッチェン、アセチレンなど）

類；PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、膨張化黒鉛粉砕品などのカーボン類；

- 5 これらカーボン類を完全または部分的にフッ素化したフッ化カーボン類；Ag、Ni、Cu、黄銅、銀メッキ銅、Zn、Al、ステンレススチールなどの金属（粉末状、フレーク状、繊維状など）類； SnO_2 （Sbドープ）、 In_2O_3 （Snドープ）、 ZnO （Alドープ）などの微粒子状の金属酸化物類；フェライト類；チタン酸バリウムなどの高誘電体などが挙げられる。導電性付与剤の添加量は、その種類あるいは目的とする表面抵抗値や体積抵抗値によって適宜選択されるが、フッ素ゴム加硫用水性組成物 100 重量部に対して 0～40 重量部の割合で配合する。
- 10

充填材としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウムや、ガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト繊維、チタン酸カリウム繊維などの繊維状の充填剤が挙げられる。

着色剤としては、無機顔料、複合酸化物顔料などが挙げられる。

- 15 受酸剤としては酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛、炭酸鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイトなどの複塩が挙げられるが、水酸化カルシウムなどの活性の高いものはゲル化を起こしやすく、好ましくない。また、前記塩基性化合物のpKaよりも小さいpKaを有する化合物が好ましい。受酸剤のpKaが大きいと、組成物がゲル化を起こしやすくなる。通常、受酸剤はその活性度に応じて含フッ素共重合体 100 重量部に対し、1～40 重量部配合できる。
- 20

本発明の組成物は、従来の含フッ素共重合体の加硫用組成物と同様の方法で塗布し、加硫させることができる。すなわち組成物の性状に応じてハケ塗り、スプレーコーティング、浸漬塗布、フローコーティング、ディスペンサーコーティング、スクリーンコーティングなどにより被塗物に塗布し、十分に乾燥させた後に

25 150～300℃で10～120分間焼成する。

本発明のフッ素ゴム加硫用水性組成物は、得られる皮膜が耐熱性、耐摩耗性と柔軟性を兼ね備えることができる。

本発明の組成物から形成した被覆層の上に、さらに表面層を形成してもよい。表面層は、前記の含フッ素多元セグメント化ポリマー、フッ素樹脂、末端変性パ

一フルオロポリエーテルの1種以上から常套の方法で形成することができる。

物品基材（被塗物）の表面は、組成物を塗布する前に、十分脱脂、洗浄しておくのが好ましい。また、物品基材と組成物との接着性を向上させるため、シラン系プライマー、シリコーン系プライマーなどによりプライマー層を被塗物表面に形成するのが望ましい。

本発明の組成物により被覆する物品基材としては、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、真鍮などの金属類；ガラス板、ガラス繊維の織布及び不織布などのガラス製品；ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどの汎用および耐熱性樹脂の成形品および被覆物；SBR、ブチルゴム、NBR、EPDMなどの汎用ゴム、およびシリコーンゴム、フッ素ゴムなどの耐熱性ゴムの成形品および被覆物；天然繊維および合成繊維の織布および不織布；などを使用することができる。

本発明の組成物から形成される被覆は、耐熱性、耐溶剤性、潤滑性、非粘着性が要求される分野で使用でき、具体的な用途としては、複写機、プリンター、ファクシミリなどのOA機器用のロールやベルト（例えば、定着ロール、圧着ロール、定着ベルト）および搬送ベルト；シートおよびベルト；O-リング、ダイヤフラム、耐薬品性チューブ、燃料ホース、バルブシール、化学プラント用ガスケット、エンジンガスケットなどが挙げられる。

実施例

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

フッ素ゴムディスパージョンAの調製：

乳化重合によりビニリデンフルオリド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（モノマー組成：65／18／17（モル比））を製造し、得られた水性分散体を界面活性剤（日本油脂（株）製EAD-13の20重量%水溶液および同社製EAD-15の20重量%水溶液：いずれも主成分は、 $C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_nH$ ）により濃縮して、固形分濃度を60重量%とした。これを「フッ素

ゴムディスパージョンA」という。

含フッ素多元セグメント化ポリマーディスパージョンAの調製：

WO 99/33891の実施例3に記載の手順により得られた半透明の水性分散体を界面活性剤（EAD-13の20重量%水溶液およびEAD-15の20重量%水溶液）により濃縮して、固形分濃度を45重量%とした。これを「含フッ素多元セグメント化ポリマーディスパージョンA」という。

なお、上記水性分散体に含まれる含フッ素多元セグメント化ポリマー中の非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの組成は、TFE/PMVE=99.0/1.0（モル比）であり、エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントの組成は、TFE/PMVE=60/40（モル比）であった。

PigmentペーストAの調製：

充填剤（チタン工業(株)製 タロックスR-516L）3重量部および受酸剤（協和化学工業(株)製DHT-4A）5重量部を、界面活性剤（EAD-13の20重量%水溶液）2重量部とともに純水46重量部に分散させてペーストを調製した。これを「PigmentペーストA」という。

塗料Aの調製：

フッ素ゴムディスパージョンA 38重量部、含フッ素多元セグメント化ポリマーディスパージョンA 52重量部、PigmentペーストA 12重量部を混合して十分に分散させた。この水性分散液100重量部にポリアミン系加硫剤（ダイキン工業(株)製GLS-223 B液）5重量部を加え、塗料を調製した。これを「塗料A」という。

皮膜の調製および引張物性の測定：

塗料Aをアルミ箔上にスプレーコーティングし、80～100℃で十分に乾燥させ、330℃で15分間焼成した。アルミ箔を塩酸で溶解し、得られた皮膜をJIS4号ダンベル形状に打ち抜き、引張速度500mm/minにて引張試験を行った。

実施例2

塗料の調製において、ポリアミン系加硫剤に代えてポリオール系加硫剤（ビスフェノールAFアンモニウム塩の10重量%水溶液）7重量部および加硫促進剤

(サンアプロ(株)製 SA610-50) 0.8重量部を用いたこと以外は、実施例1の手順を繰り返した。

実施例3

フッ素樹脂ディスパージョンAの調製：

- 5 乳化重合によりテトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（モノマー組成：95／5（重量比））を製造し、得られた水性分散体を界面活性剤（EAD-13の20重量%水溶液およびEAD-15の20重量%水溶液）により濃縮して、固形分濃度を48重量%とした。これを「フッ素樹脂ディスパージョンA」という。

- 10 塗料Bの調製：

フッ素ゴムディスパージョンA 38重量部、含フッ素多元セグメント化ポリマーディスパージョンA 26重量部、フッ素樹脂ディスパージョンA 26重量部、PigmentペーストA 12重量部を混合して十分に分散させた。この水性分散液100重量部にポリアミン系加硫剤（GLS-223 B液）5重量部を加え、塗料を調製した。これを「塗料B」という。

皮膜の調製および引張物性の測定：

- 20 塗料Bをアルミ箔上にスプレーコーティングし、80～100℃で十分に乾燥させ、330℃で15分間焼成した。アルミ箔を塩酸で溶解し、得られた皮膜をJIS4号ダンベル形状に打ち抜き、引張速度500mm/minにて引張試験を行った。

実施例4

塗料の調製において、ポリアミン系加硫剤に代えてポリオール系加硫剤（ビスフェノールAFアンモニウム塩の10重量%水溶液）7重量部および加硫促進剤（SA610-50）0.8重量部を用いたこと以外は、実施例3を繰り返した。

- 25 比較例1

塗料Cの調製：

フッ素ゴムディスパージョンA 38重量部、フッ素樹脂ディスパージョンA 52重量部、PigmentペーストA 12重量部を混合して十分に分散させた。この水性分散液100重量部にポリアミン系加硫剤（GLS-223 B液）5重量部を加え、

塗料を調製した。これを「塗料C」という。

皮膜の調製および引張物性の測定：

塗料Cをアルミ箔上にスプレーコーティングし、80～100℃で十分に乾燥させ、330℃で15分間焼成した。アルミ箔を塩酸で溶解し、得られた皮膜を
 5 J I S 4号ダンベル形状に打ち抜き、引張速度500mm/minにて引張試験を行った。

比較例 2

塗料の調製において、ポリアミン系加硫剤に代えてポリオール系加硫剤（ビスフェノールAFアンモニウム塩の10重量%水溶液）7重量部および加硫促進剤
 10 (SA610-50) 0.8重量部を用いたこと以外は、比較例1を繰り返した。

比較例 3

塗料Dの調製：

含フッ素多元セグメント化ポリマーディスパージョンA50重量部、エチレングリコール5重量部、ジエタノールアミン1重量部を混合して十分に分散させた。
 15 これを「塗料D」という。

皮膜の調製および引張物性の測定：

塗料Dをアルミ箔上にスプレーコーティングし、80～100℃で十分に乾燥させ、330℃で15分間焼成した。アルミ箔を塩酸で溶解し、得られた皮膜を
 20 J I S 4号ダンベル形状に打ち抜き、引張速度500mm/minにて引張試験を行った。

以上の結果を表1および表2に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
加硫系	ポリアミン	ポリオール	ポリアミン	ポリオール
引張物性				
・100%引張応力 (kgf/cm ²)	37	29	44	36
・破断時強度 (kgf/cm ²)	76	52	79	58
・破断時伸び (%)	270	420	220	380

表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
加硫系	ポリアミン	ポリオール	——
引張物性			
・ 100%引張応力 (kgf/cm ²)	51	42	88
・ 破断時強度 (kgf/cm ²)	86	60	110
・ 破断時伸び (%)	220	370	150

請 求 の 範 囲

1. フッ素ゴム、

エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントを有する含フッ素多元セグメント化ポリマー、

5 加硫剤、および

水

を含んでなるフッ素ゴム加硫用水性組成物。

2. エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、含フッ素多元セグメント化ポリマー全体に柔軟性を与えるものであり、その構成単位の少なくとも90モル%がパーフルオロオレフィン単位である請求項1に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

3. 該エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、テトラフルオロエチレン50～85モル%およびパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)15～50モル%からなる弾性ポリマー鎖である請求項1または2に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

4. 該非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、テトラフルオロエチレン85モル%を超え100モル%まで、および式(I)：



(式中、 R_f^1 は、トリフルオロメチル基または式： OR_f^2 (ここで、 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。) で示される基を表す。)

で示される化合物0から15モル%未満からなるポリマー鎖である請求項1に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

5. 該非エラストマー性含フッ素ポリマー鎖セグメントは、テトラフルオロエチレン85～99.7モル%、および式(I)：



(式中、 R_f^1 は、トリフルオロメチル基または式： OR_f^2 (ここで、 R_f^2 は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。) で示される基を表す。)

で示される化合物0.3～15モル%からなるポリマー鎖である請求項1に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

6. さらに、フッ素樹脂および／または末端変性パーフルオロポリエーテルを含む請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

7. 加硫剤がポリオール加硫剤である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

5 8. 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物から形成した被覆層により表面の少なくとも一部が被覆された物品。

9. オフィスオートメーション機器用ロールまたはベルトである請求項 8 に記載の物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/05492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L27/12, C08K5/053

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L27/12-27/20

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)
WPIL Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-068363 A (Daikin Industries, Ltd.), 18 April, 1984 (18.04.84), Claims; working example & EP 105433 A1 Claims; working example	1-9
P, A	JP 2000-351882 A (Daikin Industries, Ltd.), 19 December, 2000 (19.12.00), Claims; working example (Family: none)	1-9
P, A	WO 01/00697 A (Daikin Industries, Ltd.), 04 January, 2001 (04.01.01), Claims; working example (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
03 September, 2001 (03.09.01)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2001 (18.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
IntCl⁷ C08L27/12, C08K5/053

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))
IntCl⁷ C08L27/12-27/20

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

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)
WPIL Derwent

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	JP 59-068363 A (ダイキン工業株式会社) 18. 4 月. 1984 (18. 04. 84) 特許請求の範囲、実施例 & EP 105433 A1 特許請求の範囲、実施例	1-9
P, A	JP 2000-351882 A (ダイキン工業株式会社) 1 9. 12月. 2000 (19. 12. 00) 特許請求の範囲、実施 例 (ファミリーなし)	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

03. 09. 01

国際調査報告の発送日

18.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

関 政立

4 J

9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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
P, A	WO 01/00697 A (ダイキン工業株式会社) 4. 1月. 2001 (04. 01. 01) 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9