

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年12月17日(17.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/250919 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/05 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) C09D 7/63 (2018.01)
C08L 27/18 (2006.01) C09D 127/18 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01)

Atsumi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP). 笠井 渉(KASAI Wataru); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022782

(22) 国際出願日: 2020年6月10日(10.06.2020)

(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 2019-110201 2019年6月13日(13.06.2019) JP
特願 2019-110202 2019年6月13日(13.06.2019) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 寺田 達也 (TERADA Tatsuya);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP). 細田 朋也(HOSODA Tomoya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C株式会社内 Tokyo (JP). 山邊 敦美(YAMABE

(74) 代理人: 駒井 慎二, 外 (KOMAI Shinji et al.);
〒1010061 東京都千代田区神田三崎町2-6-7 田中衡機ビル3階 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CONTAINER WITH CONTENT AND LIQUID COMPOSITION

(54) 発明の名称: 収容体の製造方法及び液状組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide: a container with content, wherein a liquid composition that is successfully suppressed in foaming is contained; and a liquid composition which exhibits an excellent antibacterial effect without being accompanied by the occurrence of quality change or unpleasant odor. [Solution] The present invention is a method for producing a container with content, wherein: a liquid composition containing a powder of a tetrafluoroethylene polymer, a surfactant and a liquid dispersion medium, said powder being dispersed in the form of particles, is contained in a container; and with respect to the liquid phase flow in the container, the gas phase temperature within the container is set to the clouding point of the surfactant or higher. A liquid composition according to the present invention contains a powder of a tetrafluoroethylene polymer, a water-soluble acidic fluorine-based surfactant and water, while having a pH of 5 or less, said powder being dispersed in the form of particles.

(57) 要約: 【課題】発泡が良好に抑制された液状組成物を収容した収容体の提供、及び、変質や不快な臭気の発生を伴うことなく、抗菌効果に優れる液状組成物の提供。【解決手段】本発明は、テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと界面活性剤と液状分散媒とを含む、前記パウダーが粒子状に分散した液状組成物が容器内に収容されてなる収容体の製造方法であって、前記容器内の液相流動において、前記容器内の気相温度を前記界面活性剤の曇点以上にする。また、本発明の液状組成物は、テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと、酸性を示す水溶性のフッ素系界面活性剤と、水とを含み、前記パウダーが粒子状に分散しており、pHが5以下である。

WO 2020/250919 A1

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 収容体の製造方法及び液状組成物

技術分野

[0001] 本発明は、テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーを含む液状組成物が容器内に収容されてなる収容体の製造方法、及び、テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーを含む液状組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のテトラフルオロエチレン系ポリマーは、耐薬品性、撥水撥油性、耐熱性、電気特性等の物性に優れており、その物性を活用して、種々の産業用途に利用されている。

中でも、テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと界面活性剤とを含む液状組成物は、各種基材の表面に塗布すれば、その表面にテトラフルオロエチレン系ポリマーに基づく物性を付与できるため、コーティング剤として有用である（特許文献1参照）。

また、かかる液状組成物は、雑菌等が繁殖しにくい衛生的な状態に保持されることが求められる。この要求を満たすべく、液状組成物にアミンを添加して、そのpHをアルカリ性領域に調整する方法が提案されている（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開2016/159102号

特許文献2：特開2019-52211号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと界面活性剤とを含む液状組成物の貯蔵安定性及びハンドリング性は、未だ充分でない。

かかる液状組成物は、界面活性剤の作用により、分散性が向上している反

面、発泡しやすい状態にある。そのため、液状組成物を移液する際（容器内へ充填する際）や、容器内で各成分を混合して液状組成物を調製する際の液相流動に伴う泡沫が、その作業効率を大幅に低下させるという課題がある。かかる課題を解決するために、液状組成物へ消泡剤を添加する方法も考えられるが、消泡剤が、液状組成物の物性を低下させる場合や、それから形成される層（塗膜）の物性を低下させる場合がある。

また、液状組成物をアルカリ性領域のpHに調整して保存すると、テトラフルオロエチレン系ポリマー自体や液状組成物に変質（着色等）したり、臭気が酷くなりやすいという課題がある。

[0005] 本発明者らは、鋭意検討した結果、容器内の液相流動において、容器内の気相温度を所定温度にすれば、液状組成物の発泡を効果的に抑制でき、液状組成物の移液や調製における作業効率が向上する点を知見した。

また、本発明者らは、鋭意検討した結果、まず、所定のフッ素系界面活性剤を使用すれば、酸性の液状組成物を調製でき、変質や不快な臭気の発生を伴うことなく抗菌効果が発現することを知見した。さらに、特定の防腐剤を併用すれば、上記抗菌効果が顕著に高まることをも知見した。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと界面活性剤と液状分散媒とを含む、前記パウダーが粒子状に分散した液状組成物が容器内に收容されてなる收容体の製造方法であって、前記容器内の液相流動において、前記容器内の気相温度を前記界面活性剤の曇点以上にする、收容体の製造方法。

[2] 前記液相流動が、前記液状組成物の前記容器内への充填に伴う流動、又は前記液状組成物の前記容器内での調製に伴う流動である、[1]の製造方法。

[3] 前記液相流動において、前記容器内の液相に外力を付与する、[1]又は[2]の製造方法。

[4] 前記液相流動において、前記容器内の液相温度を前記界面活性剤の曇点未満にする、[1]～[3]のいずれかの製造方法。

[5] 前記界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤である、[1]～[4]のいずれかの製造方法。

[6] 前記界面活性剤が、アルコール性水酸基又はポリオキシアルキレン基を有する界面活性剤である、[1]～[5]のいずれかの製造方法。

[7] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、官能基を有するテトラフルオロエチレン系ポリマーである、[1]～[6]のいずれかの製造方法。

[8] 前記液状組成物に占める前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの割合が、25～75質量%である、[1]～[7]のいずれかの製造方法。

[9] テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと、酸性を示す水溶性の界面活性剤と、水とを含み、前記パウダーが粒子状に分散した、pHが5以下である、液状組成物。

[10] 前記界面活性剤の25℃における100gの水への溶解度が10g以上である、[9]の液状組成物。

[11] 前記界面活性剤を10質量%で水に溶解させて水溶液を調製したとき、前記水溶液のpHが5以下である、[9]又は[10]の液状組成物。

[12] 前記界面活性剤が、ノニオン性化合物を含む、[9]～[11]のいずれかの液状組成物。

[13] 前記界面活性剤が、ポリフルオロアルキルアルコールのアルキレンオキシド付加物、若しくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基を有するモノマー及びオキシアルキレン基を有するモノマーの重合物を含む、[9]～[12]のいずれかの液状組成物。

[14] 前記界面活性剤が、式 $R^{f1}(OCH_2CH_2)_a(OCH_2CH(CH_3))_bOH$ で表される化合物を含む、[9]～[13]のいずれかの液

状組成物。

(式中、R^{f1}は、炭素原子数1～12のポリフルオロアルキル基であり、aは、1～12であり、bは、0～12である。)

[15] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、酸性官能基を有するテトラフルオロエチレン系ポリマーである、[9]～[14]のいずれかの液状組成物。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、発泡が良好に抑制された液状組成物を収容した収容体、及び、貯蔵安定性及びハンドリング性に優れた液状組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下の用語は、以下の意味を有する。

「ポリマーの溶融粘度」は、ASTM D1238に準拠し、フローテスター及び2φ-8Lのダイを用い、予め測定温度にて5分間加熱しておいたポリマーの試料(2g)を0.7MPaの荷重にて測定温度に保持して測定した値である。

「ポリマーの溶融温度(融点)」は、示差走査熱量測定(DSC)法で測定したポリマーの融解ピークの最大値に対応する温度である。

「パウダーの平均粒子径(D50)」は、レーザー回折・散乱法によって求められるパウダーの体積基準累積50%径である。すなわち、レーザー回折・散乱法によってパウダーの粒度分布を測定し、パウダーの粒子の集団の全体積を100%として累積カーブを求め、その累積カーブ上で累積体積が50%となる点の粒子径である。

「パウダーのD90」は、同様にして測定されるパウダーの体積基準累積90%径である。

パウダーのD50及びD90は、パウダーを水中に分散させ、レーザー回折・散乱式の粒度分布測定装置(堀場製作所社製、LA-920測定器)を用いて求められる。

「粘度」は、B型粘度計を用いて、室温下(25℃)で回転数が30rpm

mの条件下で測定される液の粘度である。測定を3回繰り返し、3回分の測定値の平均値とする。

「チキソ比」とは、回転数が30rpmの条件下で測定される液の粘度 η_1 を回転数が60rpmの条件下で測定される液の粘度 η_2 で除して算出される値(η_1/η_2)である。

ポリマーにおける「単位」は、重合反応によってモノマーから直接形成された原子団であってもよく、重合反応によって得られたポリマーを所定の方法で処理して、構造の一部が変換された原子団であってもよい。ポリマーに含まれる、モノマーAに基づく単位を、単に「モノマーA単位」とも記す。

「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとの総称である。

「防腐剤の熱分解開始温度」は、熱重量測定装置(TG)、熱重量示差熱分析装置(TG-DTA)を使用し、防腐剤(10mg)を、混合ガス(ヘリウム90体積%及び酸素10体積%)雰囲気下、10°C/分のペースにて昇温させた際に、その質量減少率が1質量%/分以上となる温度である。

[0009] 本発明の製造方法(本法)は、テトラフルオロエチレン系ポリマー(以下、「Fポリマー」とも記す。)のパウダーと界面活性剤と液状分散媒とを含む液状組成物が容器内に収容されてなる収容体を製造する方法であり、容器内の液相流動において、容器内の気相温度を界面活性剤の曇点以上にする方法である。なお、気相温度とは、容器内の空間(気相部分)の温度を意味する。液状組成物は、Fポリマーのパウダーが粒子状に分散した分散液(パウダー分散液)である。

ここで、界面活性剤の曇点とは、温度上昇に伴って界面活性剤の分子運動が激しくなり、界面活性剤同士の間及び界面活性剤と液状分散媒との間の相互作用(水素結合等)が急激に低下する温度である。すなわち、界面活性剤の曇点とは、界面活性剤の作用が消失又は極端に低下する温度とも言える。なお、界面活性剤と液状分散媒とを含む液体では、界面活性剤の曇点以上の温度で、界面活性剤が液状分散媒に溶解又はミセル形成できなくなり濁りを

生じる。

[0010] 室温程度の気相温度にある容器内で、界面活性剤を含む液相を流動させると、界面活性剤の作用により気液界面において泡（泡沫）が生じる。特に、Fポリマーのパウダーの分散に使用される界面活性剤は、界面活性作用が強いため、その程度が激しく、その消泡には長時間を要する。

本法では、容器内の液相流動において、気相温度を界面活性剤の曇点以上にするため、泡沫中の界面活性剤の作用が消失又は低下して、速やかに消泡するため、容器内に収容された液状組成物が効率よく得られたと考えられる。

以上のような効果は、後述する本発明の好ましい態様において、より顕著に発現する。

[0011] 本法における液相流動としては、液状組成物を容器内に充填又は分注する際の流動、液状組成物を容器内で調製する際の流動が挙げられる。本法は、これらの流動における操作（充填、調製）の効率（歩留まり）を特に高めやすい。

なお、液状組成物を容器内で調製する際の流動としては、容器内に収容された液状組成物中で沈降したパウダーを再分散させる際の流動、容器内に収容された液状組成物にさらに他の成分を溶解又は分散させる際の流動、容器内で液状組成物を製造する際の流動が挙げられる。最後者の流動は、容器内で液状分散媒と界面活性剤とを流動させ、さらにパウダーを逐次投入して行われるのが好ましい。

[0012] また、本法における液相流動においては、パウダーの容器内壁面への付着を抑制する観点から、容器内の液相に外力を付与するのが好ましい。この場合、液相がより発泡しやすくなるが、容器内の気相温度を界面活性剤の曇点以上にして消泡を促す本法の効果が顕著に作用しやすい。

[0013] なお、容器内の液相としては、液状組成物自体、液状組成物と混合される液体（例えば、樹脂ワニス）、液状分散媒が挙げられる。

また、容器内の液相に外力を付与する操作としては、液相の攪拌、液相に

対する高周波の照射、容器の振動又は揺動が挙げられる。

したがって、液相流動における具体的な操作としては、液状組成物を単に容器内に充填又は分注する操作、液状組成物を容器内に収容された樹脂ワニスに添加する操作及びその後に攪拌する操作、容器内で液状組成物の成分を混合及び攪拌して液状組成物を調製する操作、容器内に収容された液状組成物中で沈降したパウダーを攪拌、高周波照射、振動により再分散させる操作が挙げられる。

[0014] 本法における気相温度は、界面活性剤の曇点に応じて適宜設定され、好ましくは60～100℃、より好ましくは70～90℃である。かかる気相温度に設定すれば、泡沫をより確実に抑制でき、液状分散媒も揮発しにくい。

容器内の気相温度の調整は、容器内への熱風の供給、又は容器の天面（容器本体の上部開口を塞ぐ蓋体）の加熱により行うのが好ましい。このようにすれば、容器内の液相温度の上昇を抑制しつつ、気相温度を優先的に高められる。容器内に熱風を供給する場合、熱風を容器内の気液界面に向かって供給するのがより好ましい。この場合、仮に発泡が生じても、熱風の接触による消泡効果も期待できる。

本法における気相温度は、容器内で液相を流動させる際に、一貫（連続）して界面活性剤の曇点以上に保持してもよく、容器内で液相を流動させる際に、間欠的に界面活性剤の曇点以上に保持してもよい。例えば、熱風の供給により容器内の気相温度を調整する場合には、容器内の泡沫の状態を確認しつつ、間欠的に熱風を供給して気相温度を調整してもよい。

[0015] また、本法における液相流動においては、液相（液状組成物等）中の界面活性剤の作用を十分に発揮させる観点から、容器内の液相温度を界面活性剤の曇点未満にするのが好ましい。なお、液相温度とは、容器内の液体（液相部分）の温度を意味し、液相には、上記と同様に、液状組成物自体、液状組成物と混合される液体（例えば、樹脂ワニス）、液状分散媒が含まれる。

液相温度は、界面活性剤の曇点や液状分散媒の沸点に応じて適宜設定され、好ましくは0～50℃、より好ましくは5～40℃である。この場合、気

液界面における消泡効果と液相中での界面活性剤によるパウダーの分散効果とが良好なバランスで発揮されやすい。

本法における液相温度は、容器内で液相を流動させる際に、一貫（連続）して界面活性剤の曇点未満に保持してもよく、容器内で液相を流動させる際に、間欠的に界面活性剤の曇点未満に保持してもよい。

[0016] 本法におけるパウダーのD50は、0.01~10 μ mが好ましく、0.05~8 μ mがより好ましく、0.1~6 μ mがさらに好ましく、0.2~3 μ mが特に好ましい。また、パウダーのD90は、10 μ m以下が好ましく、8 μ m以下がより好ましく、6 μ m以下がさらに好ましい。このように小さい粒子径のパウダーは、全体としての表面積が大きくなり、かかるパウダーを含む液状組成物は、特に発泡しやすくなる。このため、液状組成物が収容された収容体を製造するに際して、本法を使用するのが好適である。また、上記範囲のD50及びD90において、パウダーの流動性と分散性とが良好となり、層（塗膜）の電気物性や耐熱性がより発現しやすい。

パウダーの疎充填嵩密度は、0.08~0.5g/mLが好ましい。パウダーの密充填嵩密度は、0.1~0.8g/mLが好ましい。疎充填嵩密度又は密充填嵩密度が上記範囲にある場合、パウダーのハンドリング性が優れる。

[0017] 本法におけるFポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）に基づく単位（TFE単位）を含むポリマーである。Fポリマーは、TFEのホモポリマーであってもよく、TFEと他のモノマーとのコポリマーであってもよい。また、Fポリマーは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

Fポリマーは、ポリマーを構成する全単位に対して、TFE単位を90~100モル%含むのが好ましい。また、Fポリマーのフッ素含有量は、70~76質量%が好ましく、72~76質量%がより好ましい。

[0018] Fポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、TFEとエチレンとのコポリマー（ETFE）、TFEとプロピレンとのコポリマ

一、TFEとペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）とのコポリマー（PFA）、TFEとヘキサフルオロプロピレン（HFP）とのコポリマー（FEP）、TFEとフルオロアルキルエチレン（FAE）とのコポリマー、TFEとクロロトリフルオロエチレン（CTFE）とのコポリマーが挙げられる。コポリマーは、さらに他のモノマーに基づく単位を含んでいてもよい。

なお、PTFEとしては、フィブリル性を有する高分子量PTFE、低分子量PTFE、変性PTFEが挙げられる。また、低分子量PTFE又は変性PTFEには、TFEと極微量のモノマー（HFP、PAVE、FAE等）とのコポリマーも包含される。

[0019] Fポリマーは、TFE単位及び官能基を有するFポリマーが好ましい。官能基は、カルボニル基含有基、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミド基、アミノ基又はイソシアネート基が好ましい。

官能基は、Fポリマー中の単位に含まれていてもよく、ポリマーの主鎖の末端基に含まれていてもよい。また、Fポリマーを、プラズマ処理や電離線処理して得られる、官能基を有するFポリマーも使用できる。

官能基を有するFポリマーは、液状組成物中におけるパウダーの分散性の観点から、TFE単位及び官能基を有する単位を有するFポリマーが好ましい。官能基を有する単位は、官能基を有するモノマーに基づく単位が好ましく、上述した官能基を有するモノマーに基づく単位がより好ましい。

[0020] 官能基を有するモノマーは、酸無水物残基を有するモノマーが好ましく、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（別称：無水ハイミック酸；以下、「NAH」とも記す。）又は無水マレイン酸がより好ましい。

官能基を有するFポリマーの好適な具体例としては、TFE単位と、HFP単位、PAVE単位又はFAE単位と、官能基を有する単位とを有するFポリマーが挙げられる。

PAVEとしては、 $CF_2=CFOCF_3$ （PMVE）、 $CF_2=CFOCF$

CF_3 、 $CF_2=CFOCF_2CF_2CF_3$ (PPVE) が挙げられる。

FAEとしては、 $CH_2=CH(CF_2)_2F$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_3F$ 、 $CH_2=CH(CF_2)_4F$ 、 $CH_2=CF(CF_2)_3H$ 、 $CH_2=CF(CF_2)_4H$ が挙げられる。

[0021] かかるFポリマーの具体例として、ポリマーを構成する全単位に対して、TFE単位を90～99モル%、HFPE単位、PAVE単位又はFAE単位を0.5～9.97モル%、官能基を有する単位を0.01～3モル%、それぞれ含有するFポリマーが挙げられる。かかるFポリマーの具体例としては、国際公開第2018/16644号に記載されるポリマーが挙げられる。

本法におけるFポリマーの380℃における溶融粘度は、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。

本法におけるFポリマーの溶融温度は、200～320℃が好ましく、260～320℃がより好ましい。かかるFポリマーを使用すれば、緻密かつ密着性に優れた層（塗膜）が形成されやすい。

[0022] 本法における界面活性剤は、曇点を有するノニオン性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤は、アルコール性水酸基又はポリオキシアルキレン基を有する化合物であるのが好ましく、アルコール性水酸基及びポリオキシアルキレン基を有する化合物であるのがより好ましい。

界面活性剤としては、Fポリマー及び液状分散媒と高度に相互作用して液状組成物の物性がより向上する観点から、フッ素系界面活性剤が好ましい。なお、フッ素系界面活性剤は、Fポリマーと異なる成分（化合物）である。

本法におけるフッ素系界面活性剤は、ポリフルオロアルキルアルコールのアルキレンオキシド付加物、若しくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基を有するモノマー及びオキシアルキレン基を有するモノマーの共重合物であるのが好ましい。

これらの化合物は、Fポリマーとの相互作用が高く、液状組成物の分散性

を向上させやすいため好ましい。

[0023] 上記アルキレンオキシド付加物としては、式 $R^{f1} (OCH_2CH_2)_a (OCH_2CH(CH_3))_b OH$ で表される化合物（式中、 R^{f1} は、炭素原子数 1～12 のポリフルオロアルキル基であり、 a は、1～12 であり、 b は、0～12 である。）が好ましい。

a は、4～8 が好ましい。

b は、1～2 が好ましい。

上記共重合物としては、ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基を有する（メタ）アクリレートとオキシアルキレン基を有する（メタ）アクリレートとの共重合物が好ましい。

上記のいずれの場合も、フッ素系界面活性剤の F ポリマー及び液状分散媒に対する親和性（相互作用）がバランスして、本発明における液状組成物は、パウダーの分散安定性に加えて、その成膜性が向上しやすい。

[0024] 上記共重合物の重量平均分子量は、2000～80000 が好ましく、6000～20000 がより好ましい。

上記共重合物のフッ素含有量は、10～60 質量% が好ましく、20～50 質量% がより好ましい。

上記共重合物のオキシアルキレン基の含有量は、10～60 質量% が好ましく、20～50 質量% がより好ましい。

また、上記共重合物がアルコール性水酸基を有する場合、上記共重合物の水酸基価は、10～300 mg KOH/g が好ましい。

[0025] ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基の炭素数は、4～16 が好ましい。なお、ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基の炭素原子－炭素原子間には、エーテル性酸素原子が挿入されていてもよい。

また、オキシアルキレン基は、1 種のオキシアルキレン基から構成されていてもよく、2 種以上のオキシアルキレン基から構成されていてもよい。後者の場合、種類の違うオキシアルキレン基は、ランダム状に配置されていて

もよく、ブロック状に配置されていてもよい。

かかるオキシアルキレン基は、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

上記共重合物の好適な具体例としては、ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基を有する（メタ）アクリレートと、ポリオキシアルキレン基及びアルコール性水酸基を有する（メタ）アクリレートとのコポリマーが挙げられる。

[0026] ペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{=C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{=C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{=C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{=C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{=C}(\text{CF}_3)_2)(\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2)_{f_1}(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_{f_2}\text{OCF}_3$ が挙げられる（ただし、式中の f_1 と f_2 の和は 10～20 である。）。

[0027] オキシアルキレン基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{66}\text{OCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{120}\text{OCH}_3$ が挙げられる。

上記共重合物の具体例としては、「フタージェント」シリーズ（ネオス社

製)、「サーフロン」シリーズ(AGCセイミケミカル社製)、「メガファック」シリーズ(DIC社製)、「ユニダイン」シリーズ(ダイキン工業社製)が挙げられる。

[0028] 本法における液状分散媒は、25℃で液状の不活性かつFパウダーと反応しない分散媒であり、液状組成物に含まれる液状分散媒の以外の成分よりも低沸点かつ揮発性の液状分散媒が好ましい。液状分散媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

液状分散媒は、極性であってもよく、非極性であってもよく、極性が好ましい。

液状分散媒は、水であってもよく、水性分散媒(水と水溶性化合物とを含む分散媒)であってもよく、非水性分散媒であってもよい。

液状分散媒の沸点は、80~275℃が好ましく、100~250℃がより好ましい。この範囲において、液状組成物から液状分散媒を揮発させて層(塗膜)を形成させる際に、パウダーが効果的に流動して、緻密なパッキングが進行しやすい。

[0029] 液状分散媒の具体例としては、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジオキサン、乳酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、セロソルブ(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等)が挙げられる。

液状分散媒は、水性分散媒が好ましい。水性分散媒は、界面活性剤との間に強い水素結合を形成する。このため、水性分散媒を含む液状組成物は発泡しやすいが、容器内の気相温度を界面活性剤の曇点以上にして消泡を促す本法の効果が顕著に作用しやすい。

水性分散媒は、水のみからなっていてよく、水性分散媒であってもよい。この場合、水の割合は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

[0030] 本法における液状組成物に占めるFポリマーの割合は、25～75質量%が好ましく、30～60質量%がより好まし、30～45質量%がさらに好ましい。この範囲において、収容された液状組成物の貯蔵安定性とハンドリング性とが向上しやすい。

液状組成物に占める界面活性剤の割合は、1～20質量%が好ましく、3～15質量%がより好ましい。この範囲において、収容された液状組成物の貯蔵安定性とハンドリング性とが向上しやすい。

また、液状組成物に占める液状分散媒の割合は、15～55質量%が好ましく、25～50質量%がより好ましい。この範囲において、収容された液状組成物の貯蔵安定性とハンドリング性とが向上しやすい。

[0031] 本法における液状組成物は、他の樹脂材料を含んでいてもよい。

かかる他の樹脂材料としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸、アクリル樹脂、フェノール樹脂、液晶性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、多官能シアン酸エステル樹脂、多官能マレイミド-シアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、ビニルエステル樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラニン樹脂、グアナミン樹脂、メラミン-尿素共縮合樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン、ポリアリルスルホン、芳香族ポリアミド樹脂、芳香族ポリエーテルアミド、ポリフェニレンスルファイド、ポリアリルエーテルケトン、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテルが挙げられる。

これらの他の樹脂材料は、液状組成物に溶解してもよく、溶解しなくてもよい。また、他の樹脂材料は、熱硬化性であってもよく、熱可塑性であってもよい。また、他の樹脂材料は、変性されていてもよい。

また、本法における液状組成物は、チキソ性付与剤、消泡剤、シランカッ

プリング剤、脱水剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、離型剤、表面処理剤、粘度調節剤、難燃剤等の他の成分を含んでもよい。

[0032] 本法における液状組成物の25℃における粘度は、10～10000 mPa・sが好ましく、50～5000 mPa・sがより好ましく、100～1000 mPa・sがさらに好ましい。この場合、容器内の気相温度の調整により、液相流動に伴う発泡がより生じにくくなる。また、液状組成物の液物性（分散性及び塗工性）と異種の材料との相溶性にも優れている。

また、本法における液状組成物のチキソ比は、1～2.5が好ましく、1.2～2がより好ましい。この場合、液状組成物の液物性に優れるだけでなく、層（塗膜）の均質性がより向上しやすい。

[0033] 本法により得られる収容された液状組成物は、基材の表面にFポリマーを含む層（塗膜）を形成するコーティング剤として有用である。

基材の材質は、特に限定されず、ガラス又は金属が好ましい。

基材の形状は、特に限定されず、板状、球状、繊維状等のいずれの形状でもよい。

形成する層（塗膜）の厚さは、特に限定されず、0.1～1000 μmが好ましい。

上記液状組成物を用いれば、基材の材質及び形状、層（塗膜）の厚さ等によらず、密着性に優れ、Fポリマーが有する元来の物性が十分に発現する、層、塗膜、成形品が得られる。

[0034] 上記液状組成物は、フィルム、含浸物（プリプレグ等）、積層板（ポリマー層付金属箔等の金属積層板）等の成形品の製造や、離型性、電気特性、撥水撥油性、耐薬品性、耐候性、耐熱性、滑り性、耐摩耗性等が要求される用途の成形品の製造に使用できる。

また、得られる成形品は、アンテナ部品、プリント基板、航空機用部品、自動車用部品、スポーツ用具、食品工業用品、塗料、化粧品等として有用であり、具体的には、電線被覆材（航空機用電線等）、電気絶縁性テープ、石

油掘削用絶縁テープ、プリント基板用材料、分離膜（精密濾過膜、限外濾過膜、逆浸透膜、イオン交換膜、透析膜、気体分離膜等）、電極バインダー（リチウム二次電池用、燃料電池用等）、コピーロール、家具、自動車ダッシュボード、家電製品のカバー、摺動部材（荷重軸受、すべり軸、バルブ、ベアリング、歯車、カム、ベルトコンベア、食品搬送用ベルト等）、工具（シャベル、やすり、きり、のこぎり等）、ボイラー、ホッパー、パイプ、オーブン、焼き型、シュート、ダイス、便器、コンテナ被覆材として有用である。

[0035] 例えば、積層板は、上記液状組成物を基材の表面に塗布し加熱して、Fポリマーを含むポリマー層を形成することで得られる。かかる積層板は、基材とポリマー層とをこの順で有する。

上記液状組成物の塗布は、スプレー法、ロールコート法、スピコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、グラビアオフセット法、ナイフコート法、キスコート法、バーコート法、ダイコート法、ファウンテンメイヤーバー法、スロットダイコート法等の方法によって実施できる。

[0036] なお、加熱は、Fポリマーが焼成する温度領域で行うのが好ましい。

加熱は、一定温度にて1段階で行ってもよく、異なる温度にて2段階以上で行ってもよい。

加熱の方法としては、オーブンをを用いる方法、通風乾燥炉を用いる方法、赤外線等の熱線を照射する方法が挙げられる。

加熱は、常圧下及び減圧下のいずれの状態で行ってもよい。

[0037] 基材は、特に限定されず、銅、アルミ、鉄等の金属基材、ガラス基材、樹脂基材、シリコン基材、セラミックス基材のいずれであってもよい。

基材の形状も、特に限定されず、平面状、曲面状、凹凸状のいずれであってもよく、箔状、板状、膜状、繊維状のいずれであってもよい。

上記液状組成物から形成される積層体の具体例としては、基材が金属箔であり、金属箔とポリマー層とを、この順に有する樹脂付金属箔が挙げられる。

金属箔とポリマー層との間には、接着層が別に設けられていてもよいが、ポリマー層は接着性に優れるため、接着層は設けられていなくてもよい。

[0038] 金属箔を構成する金属としては、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金（42合金も含む。）、アルミニウム、アルミニウム合金が挙げられる。中でも、金属箔としては、銅箔が好ましく、表裏の区別のない圧延銅箔又は表裏の区別のある電解銅箔がより好ましく、圧延銅箔がさらに好ましい。圧延銅箔は、表面粗さが小さいため、樹脂付金属箔をプリント配線板に加工した場合でも、伝送損失を低減できる。

金属箔の表面には、防錆層（クロメート等の酸化物皮膜等）、耐熱層、粗化処理層、シランカップリング剤処理層が設けられていてもよい。

金属箔の厚さは、樹脂付金属箔の用途において十分な機能が発揮できる厚さであればよい。金属箔の厚さは、2～40 μm が好ましく、2～15 μm がより好ましい。

[0039] なお、樹脂付金属箔は、金属箔の少なくとも一方の表面に接するポリマー層を有していればよい。その層構成としては、金属箔／ポリマー層、金属箔／ポリマー層／金属箔、ポリマー層／金属箔／ポリマー層、金属箔／ポリマー層／他の基板／ポリマー層／金属箔が挙げられる。なお、「金属箔／ポリマー層」とは、金属箔とポリマー層とがこの順に積層されていることを示し、他の層構成においても同様である。

樹脂付金属箔において、ポリマー層の厚さは、1～100 μm が好ましく、5～75 μm がより好ましく、10～50 μm がさらに好ましい。

樹脂付金属箔は、ポリマー層と金属箔との剥離強度も高い。この剥離強度は、10N/cm以上が好ましい。

[0040] 樹脂付金属箔は、Fポリマーを含むポリマー層を備えるため、耐熱性、電気特性等の物性に優れ、フレキシブルプリント配線基板、リジッドプリント配線基板等の電子基板材料として有用である。

例えば、金属箔をエッチング処理して所定パターンの金属導体配線（伝送回路）に加工する方法によって、樹脂付金属箔からプリント配線基板を製造

できる。かかるプリント配線基板は、金属導体配線とポリマー層とをこの順に有する。その構成としては、金属導体配線／ポリマー層、金属導体配線／ポリマー層／金属導体配線が挙げられる。また、上記構成のプリント配線基板の複数を多層化してもよい。

また、上記液状組成物によって、プリント配線基板における、層間絶縁膜やソルダーレジストやカバーレイフィルムを形成してもよい。

[0041] さらに、樹脂付金属箔から金属箔を除去して、ポリマー層単体からなるFポリマーを含むフィルムを作製してもよい。

この場合、金属箔の除去には、ウエットエッチング及びドライエッチングのいずれも使用でき、ウエットエッチングを使用するのが好ましい。なお、ウエットエッチングは、酸溶液を用いて行うのが好ましい。

Fポリマーが上記官能基を有する場合、この官能基は、酸溶液により活性化するので、金属箔が除去された後のフィルムの表面（接触面）の接着性がより高まりやすい。ここで、官能基の活性化の一例としては、酸無水物基の1，2-ジカルボン酸基への変換が挙げられる。なお、酸溶液には、塩酸、希硝酸又はフッ酸等の無機酸水溶液を使用できる。

また、粗化处理された金属箔を使用すれば、フィルムの表面（接触面）には、微小な凹凸が転写される。このため、フィルムの表面に他の基板を接着する際には、他の基板との接着性がより良好となる。

上述のように、金属箔の除去にウエットエッチングを使用すれば、フィルムの表面に転写された微小な凹凸形状にダメージを与えるのを防止しつつ金属箔を確実に除去できる。

[0042] また、含浸物（被覆基材）は、上記液状組成物に基材を浸漬し、基材を液状組成物から引き上げ加熱して、Fポリマーを含む被覆層で基材を被覆することで得られる。

含浸物における基材の定義及び形状、並びに加熱条件は、それらの好適な態様と範囲も含めて、上記積層体における基材の定義及び形状、並びに加熱条件と同様である。

含浸物においては、基材は繊維基材が好ましい。繊維基材を使用すれば、上記液状組成物の含浸率が十分に高まる。

[0043] 繊維基材としては、加熱に耐える耐熱性織布が好ましく、ガラス繊維織布、カーボン繊維織布、アラミド繊維織布又は金属繊維織布がより好ましく、ガラス繊維織布又はカーボン繊維織布がさらに好ましい。

特に、電気絶縁性を高める観点からは、繊維基材として、JIS R 3410：2006で定められる電気絶縁用Eガラスヤーンより構成される平織のガラス繊維織布を使用するのが好ましい。この際、繊維基材をシランカップリング剤で処理すれば、Fポリマーとの密着性がより向上する。

[0044] 本発明の液状組成物（以下、「本組成物」とも記す。）は、Fポリマーのパウダーと、酸性を示す水溶性の界面活性剤（以下、「酸性界面活性剤」とも記す。）と、水とを含む。本組成物は、Fポリマーのパウダーが粒子状に分散している分散液（パウダー分散液）である。

そして、本組成物は、全体として酸性（pH5以下）を呈する。なお、酸性界面活性剤は、Fポリマーとは異なる化合物である。

本組成物では、パウダーを高度に分散させる酸性界面活性剤自体が水溶性かつ酸性である点に特徴がある。つまり、酸性界面活性剤が酸源としてプロトンを放出しつつ、パウダーの安定分散を促し続ける。このため、本組成物では、抗菌効果が良好に発現するのみでなく、パウダー（Fポリマー）自体や本組成物に変質しにくい。

[0045] よって、本組成物は、雑菌等が繁殖にくく、長期保存が可能であるとともに、本組成物から形成される成形品（基材の表面に形成されるポリマー層等の態様を含む。以下、同様である。）においては、Fポリマー自体の物性（電気特性、耐熱性等）が良好に維持される。また、本組成物は、pH調整にアミン類を使用する場合に生じる不快な臭気も発生しにくい。

以上のような効果は、後述する本組成物の好ましい態様において、より顕著に発現する。

[0046] 本組成物におけるパウダーのD50は、40 μ m以下が好ましく、20 μ

m以下がより好ましく、8 μm 以下がさらに好ましい。パウダーのD50は、0.01 μm 以上が好ましく、0.1 μm 以上がより好ましく、1 μm 以上がさらに好ましい。また、パウダーのD90は、80 μm 以下が好ましく、50 μm 以下がより好ましい。この範囲のD50及びD90において、パウダーの流動性と分散性が良好となり、成形品の電気特性（低誘電率等）や耐熱性が最も発現し易い。

パウダーの疎充填嵩密度は、0.08~0.5 g/mLが好ましい。パウダーの密充填嵩密度は、0.1~0.8 g/mLが好ましい。疎充填嵩密度又は密充填嵩密度が上記範囲にある場合、パウダーのハンドリング性が優れる。

[0047] 本組成物におけるパウダーは、Fポリマー以外の樹脂を含んでいてもよいが、Fポリマーからなるのが好ましい。パウダーにおけるFポリマーの含有量は、80質量%以上が好ましく、100質量%がより好ましい。

上記樹脂としては、芳香族ポリエステル、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシドが挙げられる。

[0048] 本組成物におけるFポリマーは、テトラフルオロエチレン（TFE）に基づく単位（TFE単位）を含むポリマーであり、TFEのホモポリマーであってもよく、TFEと他のコモノマーとのコポリマーであってもよい。

Fポリマーは、ポリマーを構成する全単位に対して、TFE単位を90~100モル%含むのが好ましい。また、Fポリマーのフッ素含有量は、70~76質量%が好ましく、72~76質量%がより好ましい。

[0049] Fポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、TFEとエチレンとのコポリマー（ETFE）、TFEとプロピレンとのコポリマー、TFEとペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）とのコポリマー（PFA）、TFEとヘキサフルオロプロピレン（HFP）とのコポリマー（FEP）、TFEとフルオロアルキルエチレン（FAE）とのコポリマー、TFEとクロロトリフルオロエチレン（CTFE）とのコポリマー

ーが挙げられる。上記コポリマーは、さらに他のコモノマーに基づく単位を含んでいてもよい。

[0050] PTFEには、TFEのホモポリマーに加えて、極微量のコモノマー（PAVE、HFPE、FAE等）とTFEとのコポリマー（いわゆる、変性PTFE）も包含される。変性PTFEは、このポリマーに含まれる全単位に対して、TFE単位を、99.5モル%以上含むのが好ましく、99.9モル%以上含むのがより好ましい。

また、変性PTFEの380℃における溶融粘度は、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$ Pa·sが好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ Pa·sがより好ましい。

かかる変性PTFEとしては、低分子量のPTFEが挙げられる。

[0051] 低分子量のPTFEは、高分子量のPTFE（溶融粘度が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10}$ Pa·s程度）に放射線を照射して得られるPTFE（国際公開第2018/026012号、国際公開第2018/026017号等に記載のポリマー）であってもよく、TFEを重合してPTFEを製造する際に連鎖移動剤を用いて得られるPTFE（特開2009-1745号公報、国際公開第2010/114033号、特開2015-232082号公報等に記載のポリマー）であってもよく、コア部分とシェル部分とからなるコア-シェル構造を有するポリマーであって、シェル部分のみが上記溶融粘度を有するPTFE（特表2005-527652号公報、国際公開第2016/170918号、特開平09-087334号公報等に記載のポリマー）であってもよい。

低分子量のPTFEの標準比重（ASTM D4895-04に準拠して測定される比重）は、2.14~2.22が好ましく、2.16~2.20がより好ましい。

中でも、Fポリマーとしては、成形品に優れた物性（電気特性等）を付与しやすい観点から、変性PTFE、PFA又はFEPが好ましい。

[0052] Fポリマーは、酸性界面活性剤との相互作用を高める観点から、酸性官能基を有するFポリマーが好ましい。酸性官能基とは、酸性基又は酸性基から

誘導される基である。

本組成物は、酸性界面活性剤の作用により酸性を呈するため、酸性官能基を有するFポリマーの変質等が好適に防止され、Fポリマーに基づく物性を成形品に適切に付与できる。換言すれば、本組成物は、酸性官能基を有するFポリマーのパウダーを使用するのに適している。

また、酸性官能基を有するFポリマーを使用すれば、ポリマー層を基材の表面に成形した場合、ポリマー層と基材との接着性（剥離強度）を高められる。

酸性官能基としては、カルボニル基含有基が好ましい。カルボニル基含有基は、カルボニル基 ($>C(O)$) を含む基であり、モノカルボキシル基、アルコキシカルボニル基、酸無水物残基 ($-C(O)OC(O)-$)、ジカルボン酸残基 ($-CH(C(O)OH)CH_2C(O)OH$ 等) が挙げられる。

[0053] 酸性官能基を有するFポリマーとしては、酸性官能基を有するモノマー（以下、「酸モノマー」とも記す。）に基づく単位とTFE単位とを含有するコポリマー、酸性官能基がプラズマ処理またはコロナ処理により導入されたポリマー、酸性官能基が重合開始剤又は連鎖移動剤の作用により導入されたポリマーが挙げられる。

酸性官能基を有するFポリマーは、TFE単位と酸モノマーに基づく単位（以下、「酸単位」とも記す。）とを有するポリマーが好ましく、TFE単位とPAVEに基づく単位（PAVE単位）、HFPに基づく単位（HFP単位）又はFAEに基づく単位（FAE単位）（以下、総称して「PAE単位」とも記す。）と、酸単位とを有するポリマーがより好ましい。

TFE単位の割合は、Fポリマーを構成する全単位のうち、50～99モル%が好ましく、90～99モル%がより好ましい。

[0054] PAE単位は、PAVE単位又はHFP単位が好ましく、PAVE単位がより好ましい。PAE単位は、2種類以上であってもよい。

PAE単位の割合は、Fポリマーを構成する全単位のうち、0～10モル

%が好ましく、0.5～9.97モル%がより好ましい。

PAVE及びFAEとしては、本法において例示した化合物が挙げられる。

[0055] 酸モノマーとしては、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（別称：無水ハイミック酸；以下、「NAH」とも記す。）又は無水マレイン酸が挙げられる。

酸単位の割合は、Fポリマーを構成する全単位のうち、0.01～3モル%が好ましい。

また、この場合のFポリマーは、TFE単位、PAE単位及び酸単位以外の単位を、さらに含んでいてもよい。

上記単位を形成するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレンが挙げられる。

Fポリマーにおける他の単位の割合は、Fポリマーを構成する全単位のうち、0～50モル%が好ましく、0～40モル%がより好ましい。

[0056] また、Fポリマーは、主鎖にC-H結合を有するFポリマーが好ましい。かかるC-H結合としては、Fポリマーの末端に含まれるC-H結合、炭化水素系モノマー（酸モノマー等）に基づく単位に含まれるC-H結合が挙げられる。

かかるC-H結合を有するFポリマーでは、C-H結合が隣接するC-F結合の作用により活性化され、塩基と反応しやすい状態になっている。本組成物は、酸性界面活性剤の作用により酸性を呈するため、かかるFポリマーであっても安定性が高く、よってFポリマーに基づく物性を成形品に適切に付与できる。換言すれば、本組成物は、主鎖にC-H結合を有するFポリマーのパウダーを使用するのに適している。

[0057] Fポリマーの溶融温度は、200～320℃が好ましく、260～320℃がより好ましい。この場合、パウダーの接着性をさらに向上させやすい。また、かかるFポリマーを使用すれば、表面平坦性に優れる成形品が形成さ

れやすい。

Fポリマーの380℃における溶融粘度は、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ がより好ましい。

[0058] 本組成物における酸性界面活性剤の25℃における水への溶解度 [g / 100g - H₂O] は、10以上が好ましく、10~30がより好ましい。この場合、酸性界面活性剤とFポリマーとの相互作用が十分に高まり、パウダーの本組成物への分散安定性が一層向上しやすい。

また、酸性界面活性剤を10質量%で水に溶解させて得られる水溶液のpHは、5以下が好ましく、4以下がより好ましく、3~4がさらに好ましい。かかる酸性界面活性剤を使用すれば、本組成物のpHをより容易かつ確実に5以下に調整できる。

なお、本組成物のpHは、5以下であり、2.5~4.5が好ましい。このように酸性度の高い本組成物であれば、抗菌効果に一層優れる。

[0059] 本組成物における酸性界面活性剤は、酸性を示す水溶性のフッ素系界面活性剤であるのが好ましい。

酸性界面活性剤は、界面活性作用を発現する化合物として、ノニオン性化合物を含むのが好ましい。この場合、強い酸性を呈する本組成物中に塩を形成する金属イオン等の放出がないため、Fポリマーの本来の物性が損なわれにくい。

本組成物における酸性界面活性剤は、ポリフルオロアルキルアルコールのアルキレンオキシド付加物、若しくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基を有するモノマー及びオキシアルキレン基を有するモノマーの共重合物を含むのが好ましい。

これらの化合物は、Fポリマーとの相互作用が高く、本組成物の分散性を向上させやすいだけでなく、その調製に際して、その酸性度を調整しやすいため好ましい。

[0060] 上記アルキレンオキシド付加物は、ポリフルオロアルキルアルコールにアルキレンオキシドを付加反応させて得られる反応物であり、その反応条件を

選択してアルキレンオキシドの付加数や末端構造を調整すれば、その酸性度を調整しやすい。例えば、少なくとも一部の末端構造の酸化によりカルボン酸化合物を調整でき、このカルボン酸化合物の存在により、界面活性剤の酸性度を調整できる。

上記共重合物は、両者のモノマーを共重合させて得られる反応物であり、共重合における反応条件や後処理条件を選択すれば、その酸性度を調整しやすい。例えば、オキシアルキレン基を有するモノマーの少なくとも一部の末端構造の酸化によりカルボン酸化合物を調整でき、このカルボン酸化合物の存在により、界面活性剤の酸性度を調整できる。

[0061] 上記アルキレンオキシド付加物及び上記共重合物の好適な態様は、上述した本法におけるアルキレンオキシド付加物及び共重合物のそれと同様である。

[0062] 本組成物における分散媒は、水を含む。分散媒は、水以外の分散媒を含んでいてもよい。かかる分散媒は、25℃で液体であればよい。分散媒は、水と均一に混合しやすい観点から水溶性の極性分散媒が好ましい。かかる分散媒を使用すれば、パウダーの液状組成物中での分散性がより高まる。この場合、水の割合は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましい。

水溶性の極性分散媒は、プロトン性であってもよく、非プロトン性であってもよい。極性分散媒は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

極性分散媒は、アミド、アルコール、スルホキシド、エステル、ケトン又はグリコールエーテルが好ましく、ケトン又はアミドがより好ましい。

[0063] 水溶性の極性分散媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、セロソルブ（メチルセロソ

ルブ、エチルセロソルブ等)が挙げられる。

中でも、水溶性の極性分散媒は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン又はN-メチル-2-ピロリドンが特に好ましい。

[0064] 本組成物は、さらに、防腐剤を含むのが好ましい。防腐剤を併用すれば、本組成物の抗菌効果が顕著に高まる。

防腐剤は、熱分解性であるのが好ましい。この場合、防腐剤の熱分解開始温度は、210℃以下が好ましく、100~210℃がより好ましく、125~200℃がさらに好ましい。かかる熱分解開始温度の防腐剤は、常温において分解しにくいため、本組成物中において抗菌効果を好適に増強できる。

また、防腐剤は、ノニオン性の有機化合物が好ましい。かかる防腐剤は、Fポリマー及び界面活性剤との高い相互作用により、パウダーの粒子の表面に付着しやすく、抗菌効果の増強作用を効果的に発揮できる。また、かかる防腐剤は、成形品を形成する際の加熱により分解しやすいため、得られる成形品中に残存しにくく、よって成形品の電気特性（低誘電率等）や耐熱性の低下も防止又は抑制できる。

[0065] 防腐剤の具体例としては、イソチアゾリン系化合物、イミダゾール系化合物、グアニジン系化合物、トリアゾール系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ニトロアルコール系化合物、ニトロプロパン系化合物、ジチオール系化合物、チオフェン系化合物、ジチオカーバメイト系化合物、フタルイミド系化合物、ピリチオン系化合物、フェニルウレア系化合物、トリアジン系化合物、チアジン系化合物、キノロン系化合物、8-オキシキノリン系化合物、ピリジンオキシド系化合物、フェノール系化合物、アニリド系化合物、アダマンタン系化合物等が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

中でも、イソチアゾリン系化合物を含む防腐剤が好適に使用される。かかる防腐剤の市販品としては、ケイ・アイ化成株式会社製の「バイオホープ」及び「KB-838」が挙げられる。

[0066] 本組成物に含まれるFポリマーの量は、10質量%以上が好ましく、20～50質量%がより好ましい。この場合、物性（特に、電気特性）に優れた成形品を形成しやすい。

本組成物に含まれる界面活性剤の量は、0.1～20質量%が好ましく、0.5～15質量%がより好ましい。この場合、本組成物中におけるパウダーの分散性がより高まり、成形品の物性（熱伝導性、耐擦傷性等）がより向上しやすい。

本組成物に含まれる分散媒（水のみの場合も含む。）の量は、15～55質量%が好ましく、25～50質量%がより好ましい。この場合、本組成物の塗布性が優れ、かつ成膜性も向上しやすい。

また、本組成物が防腐剤を含む場合、本組成物に含まれる防腐剤の量は、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましい。

[0067] 本組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂材料や他の成分を含んでいてもよい。

本組成物における他の樹脂材料及び他の成分の好適な態様は、本法における他の樹脂材料及び他の成分の好適な態様と同様である。

[0068] 本組成物の25℃における粘度は、10000mPa・s以下が好ましく、50～5000mPa・sがより好ましく、100～1000mPa・sがさらに好ましい。この場合、本組成物の分散性に優れるだけでなく、その塗工性や異種の樹脂材料のワニスとの相溶性にも優れている。

また、本組成物のチキソ比は、1～2.5が好ましく、1.2～2がより好ましい。この場合、本組成物の分散性に優れるだけでなく、成形品の均質性が向上しやすい。

[0069] 本組成物は、アルカリ性を示すポリマー含有液と混合し、そのpHを5超に調整して使用するのが好ましく、そのpHをアルカリ性に調整して使用するのがより好ましい。

このようにすれば、例えば、酸性の本組成物を基材（特に、金属基材）に付与して、成形品を形成する際には、基材の変質や劣化を防止しやすい。ま

た、本組成物と混合されるポリマーの変質や劣化も防止でき、得られる成形品に、混合されるポリマーに基づく特性を好適に付与できる。

上記ポリマー含有液としては、PTFEのパウダーを水に分散した液状組成物が挙げられる。この液状組成物は、通常、アンモニア等の添加によりアルカリ性領域のpHに調整されている。かかる液状組成物と本組成物とを混合して成形品を形成すれば、成形品の電気特性の調整が容易である。

[0070] 本組成物を基材の表面に塗布し加熱して、Fポリマーを含むポリマー層を形成すれば、基材とポリマー層とをこの順で有する積層体を得られる。

本組成物から形成する積層体の定義は、好適な態様及び範囲も含めて、本法における積層体におけるそれと同様である。

以上、本発明の収容体の製造方法及び液状組成物について説明したが、本発明は、上述した実施形態の構成に限定されない。

例えば、本発明の収容体の製造方法及び液状組成物は、上記実施形態の構成において、他の任意の構成を追加で有してもよいし、同様の作用を生じる任意の構成と置換されていてよい。

実施例

[0071] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

1. 各成分の準備

[パウダー]

パウダー1：酸性官能基を有しないPTFEからなるパウダー（D50：0.3 μm）

パウダー2：TFE単位、NAH単位及びPPVE単位を、この順に98.0モル%、0.1モル%、1.9モル%含み、官能基を有するコポリマー（溶融温度：300℃）からなるパウダー（D50：1.8 μm、D90：5.2 μm）

[0072] [界面活性剤]

界面活性剤1：式 $F(CF_2)_6CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_7CH_2CH$

(CH_3)OHで表される、フルオロアルキルアルコールにエチレンオキシドとプロピレンオキシドとをこの順に付加反応させて得られる、フルオロアルキルアルコールのアルキレンオキシド付加物（ノニオン性、曇点：60℃、溶解度：30以上 [g/100g-H₂O]、pH：3.5）

界面活性剤2：ペルフルオロアルケニル基を有するメタクリレートとポリオキシアルキレン基及びアルコール性水酸基を有するメタクリレートの共重合体（ノニオン性、曇点：62℃、溶解度：30以上 [g/100g-H₂O]、pH：3.5）

[0073] 2. 水性分散液（液状組成物）の調製

（例1（比較例））

40質量部のパウダー1と、60質量部の蒸留水とをポットに投入した後、ポット内にジルコニアボールを投入した。その後、150rpmにて1時間、ポットをころがし、水性分散液1を調製した。

（例2（比較例））

水性分散液1に、ジイソプロピルアミンを添加して、pHを9.0に調整した水性分散液2を得た。

（例3（比較例））

水性分散液1に、塩酸を添加して、pHを3.0に調整した水性分散液3を得た。

[0074] （例4）

40質量部のパウダー1と、10質量部の界面活性剤1と、50質量部の蒸留水とをポットに投入した後、ポット内にジルコニアボールを投入した。その後、150rpmにて1時間、ポットをころがし、水性分散液4（pH：4.5）を調製した。

（例5）

界面活性剤1に代えて、界面活性剤2を使用した以外は、例4と同様にして、水性分散液5（pH：4.5）を調製した。

[0075] （例6）

40質量部のパウダー2と、10質量部の界面活性剤1と、0.5質量部のイソチアゾリン系化合物を含有する防腐剤（ケイ・アイ化成株式会社製、「バイオホープ」）と、49.5質量部の蒸留水とをポットに投入した後、ポット内にジルコニアボールを投入した。その後、150rpmにて1時間、ポットをころがし、水性分散液6（pH：4.5）を調製した。

（例7）

界面活性剤1に代えて、界面活性剤2を使用した以外は、例6と同様にし、水性分散液7（pH：4.5）を調製した。

[0076] 3-1. 一般生菌数測定（抗菌性の評価）

まず、調製直後の水性分散液を蒸留水で100倍に希釈し、この希釈液1mLをシート培地（JNC株式会社製、「MC-Media Pad（一般生菌用）」）に播種した。その後、このシート培地を35℃で48時間保温した後、発生したコロニーの数（初期）を目視で確認した。

次に、25℃で1ヵ月放置した後の水性分散液について、上記と同様にし、コロニーの数（放置後）を目視で確認し、以下の基準に従って評価した。

[評価基準]

○（良）：初期及び放置後においてコロニーの数に変化がないか減少した。

△（可）：放置後においてコロニーの数に増加が認められる。

×（不可）：放置後においてコロニーの数に大幅な増加が認められる。

[0077] 3-2. 着色及び臭気の程度評価

25℃で1ヵ月放置した後の水性分散液の着色の程度について、目視で確認するとともに、臭気の程度についても確認した。

3-3. 再分散性の評価

25℃で1ヵ月放置した後の水性分散液の再分散性について、以下の基準に従って評価した。

[評価基準]

○（良）：再分散が容易である。

×（可）：凝集塊があり、再分散に手間を要する。

[0078] これらの結果を、以下の表1に示す。なお、例1及び例2の水性分散液については、再分散性の評価を行わなかった。

[0079] [表1]

表1

	水性分散液				抗菌性	着色・臭気	再分散性
	パウダー	界面活性剤	pH調整剤	pH			
例1	パウダー1	×	×	7.0	×	無・無	—
例2	パウダー1	×	ジイソピルアミン	9.0	△	黄・アミン臭	—
例3	パウダー1	×	塩酸	3.0	△	無・塩素臭	×
例4	パウダー1	界面活性剤1	×	4.5	△	無・無	○
例5	パウダー1	界面活性剤2	×	4.5	△	無・無	○
例6	パウダー2	界面活性剤1	×	4.5	○	無・無	○
例7	パウダー2	界面活性剤2	×	4.5	○	無・無	○

[0080] (例8)

PTFEの水分散液（pH：9、AGC株式会社製、「AD-911E」）と水性分散液6とを混合して、PTFEと酸性官能基を有するポリマーとの総含量に対して、PTFEを95質量%、酸性官能基を有するポリマーを5質量%含む分散液（pH：5.5）を得た。この分散液も、着色及び臭気が無く、抗菌性と再分散性に優れていた。

[0081] 4. 収容体の製造例

(例9 (比較例))

40質量部のパウダー2と、10質量部の界面活性剤2と、50質量部の水とを含む液状組成物（液温：25℃、粘度：200mPa・s）を含む貯槽から、液状組成物を、ノズルを介して移液させ、25℃にて、そのまま別の容器（内容積3L）に充填した。その際、充填に伴う容器内の液相の流動により、液状組成物が激しく発泡し、泡沫が形成されたため、充填に長時間を要した。

(例 10)

例 9 と同様に液状組成物を容器内へ充填する際、容器内の気相部分に 70℃の熱風を流通させた結果、泡沫の形成が抑制されて、短時間（1分以内）で充填が終了した。

[0082] (例 11 (比較例))

攪拌器と温調機構とを備えた槽に、10質量部の界面活性剤 1 と 50質量部の水とを投入した後、槽内温度を 25℃に保持し、槽内を攪拌しながら、さらに 40質量部のパウダー 2 を逐次投入した結果、発泡が激しく、液状組成物の製造に長時間を要した。

(例 12)

例 11 と同様にパウダー 2 を槽へ投入する際、槽内の液相温度を 25℃に保持し、槽内に熱風を流通させて槽内の気相温度を 70℃に保持すると、泡沫の形成が抑制され、パウダー 2 の逐次投入が速やかに完了し、さらに槽内の液相を激しく攪拌できるため、短時間で液状組成物の製造が完了した。

(例 13)

例 11 と同様にパウダー 2 を槽へ投入する際、槽内の液相温度を 25℃に保持し、熱風で容器の蓋体を加熱して槽内の気相温度を 80℃に保持すると、形成された泡沫が蓋体に接触して速やかに消泡するため、パウダー 2 の逐次投入が速やかに完了し、さらに槽内の液相を激しく攪拌できるため、短時間で液状組成物の製造が完了した。

[0083] 界面活性剤 2 に代えて、界面活性剤 1 を用いて、上記と同様にして液状組成物を製造しても、同様の結果が得られる。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明における液状組成物は、フィルム、含浸物（プリプレグ等）、積層体等の製造に使用でき、電気特性、耐熱性等が要求される用途に使用できる。また、積層体は、アンテナ部品、プリント配線板、パワー半導体の絶縁層、航空機用部品、自動車用部品等に加工して使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと界面活性剤と液状分散媒とを含む、前記パウダーが粒子状に分散した液状組成物が容器内に収容されてなる収容体の製造方法であって、前記容器内の液相流動において、前記容器内の気相温度を前記界面活性剤の曇点以上にする、収容体の製造方法。
- [請求項2] 前記液相流動が、前記液状組成物の前記容器内への充填に伴う流動、又は前記液状組成物の前記容器内での調製に伴う流動である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記液相流動において、前記容器内の液相に外力を付与する、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記液相流動において、前記容器内の液相温度を前記界面活性剤の曇点未満にする、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記界面活性剤が、ノニオン性界面活性剤である、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記界面活性剤が、アルコール性水酸基又はポリオキシアルキレン基を有する界面活性剤である、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、官能基を有するテトラフルオロエチレン系ポリマーである、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記液状組成物に占める前記テトラフルオロエチレン系ポリマーの割合が、25～75質量%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項9] テトラフルオロエチレン系ポリマーのパウダーと、酸性を示す水溶性の界面活性剤と、水とを含み、前記パウダーが粒子状に分散した、pHが5以下である、液状組成物。
- [請求項10] 前記界面活性剤の25℃における100gの水への溶解度が10g

以上である、請求項 9 に記載の液状組成物。

[請求項11] 前記界面活性剤を 10 質量%で水に溶解させて水溶液を調製したとき、前記水溶液の pH が 5 以下である、請求項 9 又は 10 に記載の液状組成物。

[請求項12] 前記界面活性剤が、ノニオン性化合物を含む、請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の液状組成物。

[請求項13] 前記界面活性剤が、ポリフルオロアルキルアルコールのアルキレンオキシド付加物、若しくはペルフルオロアルキル基又はペルフルオロアルケニル基を有するモノマー及びオキシアルキレン基を有するモノマーの共重合体を含む、請求項 9～12 のいずれか 1 項に記載の液状組成物。

[請求項14] 前記界面活性剤が、式 $R^{f1} (OCH_2CH_2)_a (OCH_2CH(C H_3))_b OH$ で表される化合物を含む、請求項 9～13 のいずれか 1 項に記載の液状組成物。

(式中、 R^{f1} は、炭素原子数 1～12 のポリフルオロアルキル基であり、 a は、1～12 であり、 b は、0～12 である。)

[請求項15] 前記テトラフルオロエチレン系ポリマーが、酸性官能基を有するテトラフルオロエチレン系ポリマーである、請求項 9～14 のいずれか 1 項に記載の液状組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022782

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08J 3/05(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08L 33/16(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 127/18(2006.01)i
 FI: C08J3/05 CEW; C08J7/04 A; C08J5/04; C09D7/63; C09D127/18; C09D5/02; C08L27/18; C08L71/02; C08L33/16
 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)
 C08J3/00-5/02; C08J5/12-5/22; C08J7/04-7/06; C08J99/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 Y A	JP 51-017914 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 13.02.1976 (1976-02-13) claims, page 3, upper left column, line 14 to upper right column, line 15, page 4, lower left column, line 12 to lower right column, line 4	1-3, 5-8 7 4, 9-15
X Y A	JP 2007-177188 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 12.07.2007 (2007-07-12) claims, paragraphs [0020], [0027]-[0028], [0039], [0049]-[0069]	1-3, 5-8 7 4, 9-15
X Y A	JP 2019-005747 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17.01.2019 (2019-01-17) claims, paragraphs [0018]-[0019], [0027]-[0035], [0041]	9-11 15 1-8, 12-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 20 August 2020 (20.08.2020)	Date of mailing of the international search report 01 September 2020 (01.09.2020)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022782

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2018/034838 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 22.02.2018 (2018-02-22) claims, page 6, line 30 to page 7, line 12	9-13 15 1-8, 14
X Y A	JP 07-252447 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 03.10.1995 (1995-10-03) claims, paragraphs [0019], [0030], [0052]-[0073]	9-14 15 1-8
Y A	JP 2019-084826 A (AGC INC.) 06.06.2019 (2019-06-06) claims	7, 15 1-6, 8-14
Y A	WO 2018/016644 A1 (AGC INC.) 25.01.2018 (2018-01-25) claims	7, 15 1-6, 8-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/022782

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 51-017914 A	13 Feb. 1976	(Family: none)	
JP 2007-177188 A	12 Jul. 2007	(Family: none)	
JP 2019-005747 A	17 Jan. 2019	WO 2019/004298 A1 CN 110612148 A	
WO 2018/034838 A1	22 Feb. 2018	JP 2019-524968 A claims, paragraph [0031] US 2019/0185599 A1 EP 3284762 A1 CN 109641991 A	
JP 07-252447 A	03 Oct. 1995	KR 10-1995-0026955 A CN 1112949 A	
JP 2019-084826 A	06 Jun. 2019	(Family: none)	
WO 2018/016644 A1	25 Jan. 2018	US 2019/0144700 A1 claims EP 3489299 A1 CN 109476897 A KR 10-2019-0034526 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J 3/05(2006.01)i; C08J 5/04(2006.01)i; C08J 7/04(2020.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08L 33/16(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 127/18(2006.01)i FI: C08J3/05 CEW; C08J7/04 A; C08J5/04; C09D7/63; C09D127/18; C09D5/02; C08L27/18; C08L71/02; C08L33/16</p>																																												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08J3/00-5/02; C08J5/12-5/22; C08J7/04-7/06; C08J99/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年																																											
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																																											
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																																											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 51-017914 A（ダイキン工業株式会社）13.02.1976（1976 - 02 - 13） 特許請求の範囲，第3頁左上欄第14行-右上欄第15行 第4頁左下欄第12行-右下欄 第4行</td> <td>1-3, 5-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4, 9-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2007-177188 A（ダイキン工業株式会社）12.07.2007（2007 - 07 - 12） 特許請求の範囲，[0020]，[0027]-[0028]，[0039]，[0049]-[0069]</td> <td>1-3, 5-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4, 9-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-005747 A（ダイキン工業株式会社）17.01.2019（2019 - 01 - 17） 特許請求の範囲，[0018]-[0019]，[0027]-[0035]，[0041]</td> <td>9-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>1-8, 12-14</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 51-017914 A（ダイキン工業株式会社）13.02.1976（1976 - 02 - 13） 特許請求の範囲，第3頁左上欄第14行-右上欄第15行 第4頁左下欄第12行-右下欄 第4行	1-3, 5-8	Y		7	A		4, 9-15	X	JP 2007-177188 A（ダイキン工業株式会社）12.07.2007（2007 - 07 - 12） 特許請求の範囲，[0020]，[0027]-[0028]，[0039]，[0049]-[0069]	1-3, 5-8	Y		7	A		4, 9-15	X	JP 2019-005747 A（ダイキン工業株式会社）17.01.2019（2019 - 01 - 17） 特許請求の範囲，[0018]-[0019]，[0027]-[0035]，[0041]	9-11	Y		15	A		1-8, 12-14	* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 請求項の番号																																										
X	JP 51-017914 A（ダイキン工業株式会社）13.02.1976（1976 - 02 - 13） 特許請求の範囲，第3頁左上欄第14行-右上欄第15行 第4頁左下欄第12行-右下欄 第4行	1-3, 5-8																																										
Y		7																																										
A		4, 9-15																																										
X	JP 2007-177188 A（ダイキン工業株式会社）12.07.2007（2007 - 07 - 12） 特許請求の範囲，[0020]，[0027]-[0028]，[0039]，[0049]-[0069]	1-3, 5-8																																										
Y		7																																										
A		4, 9-15																																										
X	JP 2019-005747 A（ダイキン工業株式会社）17.01.2019（2019 - 01 - 17） 特許請求の範囲，[0018]-[0019]，[0027]-[0035]，[0041]	9-11																																										
Y		15																																										
A		1-8, 12-14																																										
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																											
“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	“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																																											
“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	“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																																											
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																																											
“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																																												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.08.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01.09.2020</p>																																											
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>深谷 陽子 4F 4516</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3430</p>																																											

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求項の番号
X Y A	WO 2018/034838 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 22.02.2018 (2018 - 02 - 22) Claims, p.6;l.30-p.7;l.12	9-13 15 1-8, 14
X Y A	JP 07-252447 A (住友電気工業株式会社) 03.10.1995 (1995 - 10 - 03) 特許請求の範囲, [0019], [0030], [0052]-[0073]	9-14 15 1-8
Y A	JP 2019-084826 A (A G C株式会社) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 特許請求の範囲	7, 15 1-6, 8-14
Y A	WO 2018/016644 A1 (A G C株式会社) 25.01.2018 (2018 - 01 - 25) 請求の範囲	7, 15 1-6, 8-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/022782

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 51-017914 A	13.02.1976	(ファミリーなし)	
JP 2007-177188 A	12.07.2007	(ファミリーなし)	
JP 2019-005747 A	17.01.2019	WO 2019/004298 A1 CN 110612148 A	
WO 2018/034838 A1	22.02.2018	JP 2019-524968 A 特許請求の範囲, [0031] US 2019/0185599 A1 EP 3284762 A1 CN 109641991 A	
JP 07-252447 A	03.10.1995	KR 10-1995-0026955 A CN 1112949 A	
JP 2019-084826 A	06.06.2019	(ファミリーなし)	
WO 2018/016644 A1	25.01.2018	US 2019/0144700 A1 Claims EP 3489299 A1 CN 109476897 A KR 10-2019-0034526 A	