

(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
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/152240 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/11 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060119
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015)
- (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 2014-076486 2014 年 4 月 2 日(02.04.2014) JP
特願 2014-076487 2014 年 4 月 2 日(02.04.2014) JP
特願 2014-077351 2014 年 4 月 3 日(03.04.2014) JP
特願 2014-203286 2014 年 10 月 1 日(01.10.2014) JP
特願 2014-203287 2014 年 10 月 1 日(01.10.2014) JP
特願 2014-203288 2014 年 10 月 1 日(01.10.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱鉛筆株式会社(MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1408537 東京都品川区東大井五丁目 2 3 番 3 7 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 厚志(SATO Atsushi); 〒3758501 群馬県藤岡市立石 1 0 9 1 番地 三菱鉛筆株式会社 群馬工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 藤本 英介, 外(FUJIMOTO Eisuke et al.); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目 1

番 1 号 K A 1 1 1 ビル 5 階 藤本特許法律事務所内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYTETRAFLUOROETHYLENE DISPERSION IN OILY SOLVENT

(54) 発明の名称: ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体

(57) Abstract: Provided is a polytetrafluoroethylene (PTFE) dispersion in an oily solvent, the dispersion having a small particle diameter, a low viscosity, and excellent storage stability and being suitable for, for example, addition to resist materials and addition to epoxy resin materials. An embodiment of this PTFE dispersion in an oily solvent is an oily-solvent-based dispersion which contains 5-70 mass% polytetrafluoroethylene micropowder having a primary-particle diameter of 1 μ m or smaller and further contains a fluorochemical additive containing at least a fluorine-containing group and an oleophilic group, in an amount of 0.1-40 mass% with respect to the mass of the polytetrafluoroethylene micropowder and which has an overall water content, as measured by the Karl Fischer method, of 20,000 ppm or less.

(57) 要約: 微粒子径で低粘度、保存安定性に優れたレジスト材料添加用、エポキシ樹脂材料添加用などに好適なポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の油性溶剤系分散体を提供する。この PTFE の油性溶剤系分散体として、一次粒子径が 1 μ m 以下のポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを 5 ~ 70 質量%、少なくとも含フッ素基と親油性基を含有するフッ素系添加剤をポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの質量に対して 0.1 ~ 40 質量%、含み、カールフィッシャー法による全体の水分量を、20000 ppm 以下とする油性溶剤系分散体が挙げられる。



WO 2015/152240 A1

明 細 書

発明の名称：ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体 技術分野

[0001] 本発明は、微粒子径で低粘度、保存安定性に優れたレジスト材料添加用、エポキシ樹脂材料添加用などに好適なポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の高速化、高機能化などが進むと共に、通信速度の高速化などが求められている。こうした中、各種電子機器材料の低誘電率化、低誘電正接化が求められており、液晶ディスプレイのブラックマトリクス材料をはじめとするレジスト材料や、絶縁材料、基板材料の低誘電率化、低誘電正接化なども求められている。

[0003] 低誘電率、低誘電正接の材料としては、樹脂材料の中で最も優れた特性を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が注目されるものであり、各種樹脂材料中にPTFEのマイクロパウダーを混合して用いることで、材料の低誘電率化、低誘電正接化を図ることができるものである。

[0004] ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、上記低誘電率化、低誘電正接化の他、耐熱性、電気絶縁性、低摩擦特性、非粘着性、耐候性などに優れた材料であり、上記レジスト材料、絶縁材料、基板材料などを含む電子機器、摺動材、自動車、厨房用品などに利用されている。このような特性を有するポリテトラフルオロエチレンは、マイクロパウダーとして、上記各種の樹脂材料やゴム、接着剤、潤滑剤やグリース、印刷インクや塗料などに添加されて製品特性を向上させる目的に用いられている。

[0005] このようなポリテトラフルオロエチレンのマイクロパウダーは、通常、乳化重合法により、水、重合開始剤、含フッ素乳化剤、パラフィンワックスなどの安定剤の存在下で、テトラフルオロエチレン（TFE）モノマーを重合させてポリテトラフルオロエチレン微粒子を含有する水性分散体として得た

後、濃縮、凝集、乾燥などを経て、製造されるものである（例えば、特許文献 1 参照）。

[0006] このポリテトラフルオロエチレンのマイクロパウダーを樹脂材料などに添加する方法としては、例えば、直接混ぜ込む方法の他に、水や油性溶剤中に分散して P T F E 分散体として混合する方法などが知られている。一旦、水や油性溶剤中に分散してから添加することにより、均一に混合させることができる。

しかしながら、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーは、粒子同士の凝集力が強く、特に、油性溶剤中に微粒子径で低粘度、保存安定性に優れた形で分散することは難しいという課題があった。

[0007] 更に、非水溶性の樹脂やレジスト材料などに添加する場合には、油性溶剤系のポリテトラフルオロエチレン分散体が求められるところ、ポリテトラフルオロエチレンの水系分散体に関する発明等は数多く知られているが（例えば、特許文献 2 及び 3 参照）、この水系分散体と比べて、油性溶剤系のポリテトラフルオロエチレン分散体に関する報告等はほとんどないのが現状である（例えば、特許文献 4、5 参照）。

上記特許文献 4 に記載の技術は、P T F E 粒子と、少なくとも 1 つのモノ又はポリオレフィン系不飽和油又は油混合物とからなり、該オレフィン系不飽和油の分子は P T F E（一次）粒子表面上で、ラジカル反応により共有結合／化学結合されており、かつその際に P T F E 粒子表面と結合された油分子との間の永久的な電荷分離、及び油又は油混合物中での P T F E 粒子の微細分散が存在する長期安定な油－P T F E 分散液であり、その製法は、持続性のペルフルオロ（ペルオキシ）ラジカルを有する変性された P T F E（エマルション）ポリマーが、少なくとも 1 つのオレフィン系不飽和油と一緒に、混合され、かつ次に変性された P T F E（エマルション）ポリマーが機械的応力にかけられる方法等により得られるものであり、製法が複雑であり、また、汎用の P T F E 粒子を用いるものでなく、本発明とは、技術思想（構成及びその作用効果）が全く相違するものである。

[0008] また、上記特許文献5に記載の技術は、「PTFE等のフルオロポリマー、40～250℃の沸点を有する有機溶剤などの非水媒体、及び、分散安定剤として、一般式： $Rf1-(X)_n-Y$ 〔式中、 $Rf1$ は1～12個の炭素原子を有する部分フッ素化アルキル基又は完全フッ素化アルキル基であり、 n は0又は1であり、 X は $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ であり、 Y は $-(CH_2)_pH$ 、 $-(CH_2)_pOH$ 又は $-(OR1)_q(OR2)_rOH$ であり、 p は1～12の整数であり、 q は1～12の整数であり、 r は0～12の整数であり、 $R1$ 及び $R2$ は2～4個の炭素原子を有するアルキレン基である。但し $R1$ と $R2$ とはお互いに異なる。〕で表されるフッ素化合物から選択される少なくとも1種、並びに、水分量が1%以下であることを特徴とするフルオロポリマー非水系分散液。』などが記載されている。

[0009] しかしながら、上記特許文献5には、「一次粒子径が1 μ m以下のポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダー」に関する記載や示唆等はないものである。この特許文献5の段落〔0041〕では、「粉末状のフルオロポリマーを分散させた場合には、5～500 μ mの大きさで分散することによって、再凝集しにくい分散液をえることができる」旨の記載があり、実施例となる実験例1～12のサポートでは「フルオロポリマーとして、ダイキン工業社製の「ルブロンL-2（PTFE）」（技術資料では乾式レーザー法で平均粒径（50%）3.5 μ m）を用いている。また、「水性分散液を相転換させた場合には、0.05～5 μ mの大きさ」と記載している。このように、特許文献5では、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーパウダーを用いた場合に1 μ m以下の粒子を用いることは、想定していないか、あるいは、暗にパウダーを分散した場合には難しいことを示している。

また、水分量に関して、特許文献5には段落〔0048〕において、水分量が0.1%以下、好ましくは0.1%さらには0.01%以下であることが好ましい旨、段落〔0049〕には電極の活物質などの水分を嫌う成分と混合使用する場合には、水分量のコントロールが重要となる旨が記載されている。これに対して、本発明は、混合時でなく、分散液調製後の分散系の安

定性のために水分量を管理しているものであり、特許文献５の混合時のことを言っているのではなく、しかも、文献５においては、その水分量の効果については実施例などで実証しているものでない。

従って、上記特許文献５は、本発明の近接技術を開示するものであるが、当該特許文献５と本発明とは技術思想（構成及びその作用効果）が相違するものである。

[0010] 更に、従来において、ＰＴＦＥのマイクロパウダーのような粉体材料をレジスト材料中に混合する方法としては、例えば、ブラックマトリクス用のレジスト材料の調整方法として、顔料を主成分とする着色ペーストを作製した後、感光性樹脂組成物と混ぜる方法などが知られているが（例えば、特許文献６、７参照）、これらの方法と同様にして、ＰＴＦＥのマイクロパウダーを油性溶剤系に分散した後、レジスト材料中に混合する試みなどもなされている。

[0011] しかしながら、上記特許文献６、７のようなＰＴＦＥのマイクロパウダーは、粒子同士の凝集力が強く、レジスト材料などの樹脂材料中に微粒子径で、かつ均一に分散して混合することは難しいという課題がある。

特に、レジスト材料は、露光、現像により微細なパターンを形成する材料であるところ、ＰＴＦＥの粒子径が大きかったり、均一に分散されていなかったりすると、パターン形成の際に不具合を生じるなどして好ましくないものであり、高い分散性を有するＰＴＦＥの分散体が必要になるものである。

[0012] 更にまた、電子機器の基板や封止材料として広く用いられている材料の一つとしてエポキシ樹脂材料があるが、エポキシ樹脂材料の比誘電率はその組成によって異なるものの、２．５～６程度を示すものである。

一方で、低比誘電率、低誘電正接の材料としては、樹脂材料の中で最も優れた特性を有するポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ、比誘電率２．１）が上述の如く、注目されるものであるが、各種樹脂材料中にＰＴＦＥを溶融混合するなどして用いられている。（例えば、特許文献８参照）

[0013] 上記特許文献８のような溶融混合は、加熱して樹脂を軟化させた状態で混

合するため、熱硬化型の樹脂材料や反応型の樹脂材料、P T F Eよりも耐熱性の低い樹脂材料などと混合する場合には適さないものであり、エポキシ樹脂材料の比誘電率や誘電正接を下げるために添加する方法としても適さないものである。

こうした中、電子材料に広く用いられているエポキシ樹脂材料中にP T F Eを均一に、高濃度で混合させる方法や材料などが求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開2012-92323号公報
特許文献2：特開2006-169448号公報
特許文献3：特開2009-179802号公報
特許文献4：特表2011-509321号公報
特許文献5：特開2011-225710号公報
特許文献6：特開平6-289216号公報
特許文献7：特開2008-242377号公報
特許文献8：特開2001-49068号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明は、上記従来の課題及び現状等について、これを解消しようとするものであり、微粒子径で低粘度、保存安定性に優れた、レジスト材料添加用、エポキシ樹脂添加用などに好適なポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系の分散体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0016] 本発明者は、上記従来の課題等について、鋭意検討した結果、下記の第1乃至第6発明により、上記目的のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体が見出され、本発明を完成するに至ったのである。
- [0017] すなわち、本第1発明は、一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロ

エチレンマイクロパウダーを5～70質量%、少なくとも含フッ素基と親油性基を含有するフッ素系添加剤をポリテトラフルオロエチレンの質量に対して0.1～40質量%、含み、カールフィッシャー法による全体の水分量が、20000ppm以下であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体である。

[0018] 本第2発明は、前記油性溶剤系分散体に用いる油性溶剤のカールフィッシャー法による水分量が、20000ppm以下であることを特徴とする本第1発明に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体である。

[0019] 本第3発明は、前記油性溶剤系分散体に用いる油性溶剤が、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-ヘプタノン、シクロヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソペンチルケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキシルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、ジオキサン、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、ベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン、メタノール

、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルモノグリシジルエーテル、エチルモノグリシジルエーテル、ブチルモノグリシジルエーテル、フェニルモノグリシジルエーテル、メチルジグリシジルエーテル、エチルジグリシジルエーテル、ブチルジグリシジルエーテル、フェニルジグリシジルエーテル、メチルフェノールモノグリシジルエーテル、エチルフェノールモノグリシジルエーテル、ブチルフェノールモノグリシジルエーテル、ミネラルスピリット、2-ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、4-ビニルピリジン、N-メチルピロリドン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリレート、メチルメタクリレート、スチレン、からなる群から選ばれる1種類の溶剤、またはこれらの溶剤を2種以上含んでいることを特徴とする本第1発明又は本第2発明に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体である。

[0020] 本第4発明は、油性溶剤系分散体におけるポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーのレーザー回折・散乱法または動的光散乱法による平均粒子径が、1 μm 以下であることを特徴とする本第1発明乃至本第3発明に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体である。

[0021] 本第5発明は、さらに、シリコーン系消泡剤を含有することを特徴とする本第1発明乃至本第4発明に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体である。

[0022] 本第6発明は、本第1発明乃至第5発明のいずれか1つの発明に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体がレジスト材料添加用又はエポキシ樹脂材料添加用であることを特徴とする。

発明の効果

[0023] 本発明のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体は、微粒子径で低粘度、保存安定性に優れており、長期保存後でも再分散性に優れ、特に、

レジスト材料添加用、エポキシ樹脂添加用などに好適に用いることができる。また、フッ素系添加剤が多く含有されていても消泡性に優れ、レジスト材料、エポキシ樹脂などの各種の樹脂材料やゴム、接着剤、潤滑剤やグリース、印刷インクや塗料などに添加した際にも均一に混合させることができるものとなる。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

本発明のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体は、一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを5～70質量%、少なくとも含フッ素基と親油性基を含有するフッ素系添加剤をポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの質量に対して0.1～40質量%、含むことを特徴とするものである。

[0025] 本発明に用いるポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーは、一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるものである。

このようなポリテトラフルオロエチレンのマイクロパウダーは、乳化重合法により得られるものであり、例えば、ふっ素樹脂ハンドブック（黒川孝臣編、日刊工業新聞社）に記載されている方法など、一般的に用いられる方法により得ることができる。そして、前記乳化重合により得られたポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーは、凝集・乾燥して、一次粒子径が凝集した二次粒子として微粉末として回収されるものであるが、一般的に用いられている各種微粉末の製造方法を用いることができる。

[0026] ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの一次粒子径としては、レーザー回折・散乱法、動的光散乱法、画像イメージング法などによって測定される体積基準の平均粒子径（50%体積径、メジアン径）が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが、油性溶剤中で安定に分散する上で必要であり、望ましくは、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに望ましくは、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、さらに均一な分散体となる。

このポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$

を超えるものであると、油性溶剤中で沈降しやすくなり、安定して分散することが難しくなるため、好ましくない。

また、上記平均粒子径の下限値は、低ければ低い程良好であるが、製造性、コスト面等から、 $0.05\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

なお、本発明におけるポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの一次粒子径は、マイクロパウダーの重合段階においてレーザー回折・散乱法や動的光散乱法などによって得られた値を指し示すものであるが、乾燥して粉体状態にしたマイクロパウダーの場合には、一次粒子同士の凝集力が強く、容易に一次粒子径をレーザー回折・散乱法や動的光散乱法などによって測定することが難しいため、画像イメージング法によって得られた値を指し示すものであってもよい。測定装置としては、例えばF P A R - 1 0 0 0（大塚電子株式会社製）による動的光散乱法や、マイクロトラック（日機装株式会社製）によるレーザー回折・散乱法や、マックビュー（株式会社マウンテック社製）による画像イメージング法などを挙げることができる。

[0027] 本発明においては、分散体全量に対して、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーが5～70質量%含有されるものであり、好ましくは、10～50質量%含有されることが望ましい。

この含有量が5質量%未満の場合には、油性溶剤の量が多く、極端に粘度が低下するためにポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの微粒子が沈降しやすくなるだけでなく、樹脂などの材料と混合した際に油性溶剤の量が多いことによる不具合、例えば、溶剤の除去に時間を要することになるなど好ましくない状況を生じることがある。一方、70質量%を超えて大きい場合には、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダー同士が凝集しやすくなり、微粒子の状態を安定的に、流動性を有する状態で維持することが極端に難しくなるため、好ましくない。

[0028] 本発明におけるフッ素系添加剤は、少なくとも含フッ素基と親油性基を有するものであることが必要であり、少なくとも含フッ素基と親油性基を有するものであれば、特に限定されるものではなく、この他に親水性基が含有さ

れているものであってもよい。

少なくとも含フッ素基と親油性基を有するフッ素系添加剤を用いることにより、分散媒となる油性溶剤の表面張力を低下させ、ポリテトラフルオロエチレン表面に対する濡れ性を向上させてポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの分散性を向上させると共に、含フッ素基がポリテトラフルオロエチレン表面に吸着し、親油性基が分散媒となる油性溶剤中に伸長し、この親油性基の立体障害によりポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの凝集を防止して分散安定性を更に向上させるものとなる。

含フッ素基としては、例えば、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルケニル基などが挙げられ、親油性基としては、例えば、アルキル基、フェニル基、シロキサン基などの1種又は2種以上が挙げられ、親水性基としては、例えば、エチレンオキサイドや、アミド基、ケトン基、カルボキシル基、スルホン基などの1種又は2種以上が挙げられる。

具体的に用いることできるフッ素系添加剤としては、パーフルオロアルキル基含有のサーフロンS-611などの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F-555、メガファックF-558、メガファックF-563などのメガファックシリーズ（DIC社製）、ユニダインDS-403Nなどのユニダインシリーズ（ダイキン工業社製）などを用いることができる。

これらのフッ素系添加剤は、用いるポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーと油性溶剤の種類によって、適宜最適なものが選択されるものであるが、1種類、または2種類以上を組み合わせ用いることも可能である。

[0029] 前記フッ素系添加剤の含有量は、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの質量に対して、0.1～40質量%含有されるものであるが、望ましくは、5～30質量%、さらに望ましくは、15～25質量%含有されることが好ましい。

この含有量がポリテトラフルオロエチレンの質量に対して、0.1質量%未満では、ポリテトラフルオロエチレンのマイクロパウダー表面を十分に油

性溶剤に濡らすことができず、一方、40質量%超過では分散体の泡立ちが強くなって分散の効率が低下し、分散体自体の取扱いやその後に樹脂材料などと混ぜ合わせる際にも不具合を生じることなどがあり、好ましくない。

[0030] 本発明におけるポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体においては、本発明の効果を損なわない範囲で、上記のようなフッ素系添加剤と組み合わせて、他の界面活性剤を用いることも可能である。

例えば、ノニオン系、アニオン系、カチオン系などの界面活性剤やノニオン系、アニオン系、カチオン系などの高分子界面活性剤などを挙げることができるが、これらに限定されることなく、使用することができる。

[0031] 本発明に用いる油性溶剤は、カールフィッシャー法による水分量が、20000ppm以下〔 $0 \leq \text{水分量} \leq 20000 \text{ ppm}$ 〕となるものが好ましい。

本発明（後述する実施例等を含む）において、カールフィッシャー法による水分量の測定は、JIS K 0068：2001に準拠するものであり、MCU-610（京都電子工業社製）により行った。

用いる油性溶剤の極性によっては水との相溶性が高いものが考えられるが、20000ppm以上の水分量を有するとポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの油性溶剤中への分散性を著しく阻害し、粘度上昇や粒子同士の凝集を引き起こすことになる。

本発明においては、油性溶剤中の水分量を20000ppm以下にすることで、微粒子径で低粘度、保存安定性に優れたポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系の分散体とすることができるものである。

[0032] さらに、本発明のポリテトラフルオロエチレン油性溶剤系分散体は、カールフィッシャー法による水分量が、20000ppm以下〔 $0 \leq \text{水分量} \leq 20000 \text{ ppm}$ 〕であることが好ましい。

油性溶剤に含まれる水分量のほかに、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーやフッ素系添加剤などの材料自体に含まれる水分や、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを油性溶剤中に分散する製造工程におい

ても水分の混入が考えられるが、最終的にポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系の分散体水分量を20000ppm以下にすることで、より保存安定性に優れたポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を得ることができる。

[0033] 油性溶剤の水分量を20000ppmとするためには、一般的に用いられている油性溶剤の脱水方法を用いることが可能であるが、例えば、モレキュラーシーブスなどを用いることができる。また、ポリテトラフルオロエチレンは、加熱や減圧などによる脱水を行うことで十分に水分量を下げた状態で使用することができる。

さらに、ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を作製した後に、モレキュラーシーブスや膜分離法などを用いて水分除去することも可能であるが、上記した方法以外であっても、油性溶剤系分散体の水分量を下げることができるものであれば、特に限定されることなく用いることができる。

[0034] 本発明に用いられる油性溶剤としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-ヘプタノン、シクロヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソペンチルケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキシルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、ジオキサン、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル

、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、ベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルモノグリシジルエーテル、エチルモノグリシジルエーテル、ブチルモノグリシジルエーテル、フェニルモノグリシジルエーテル、メチルジグリシジルエーテル、エチルジグリシジルエーテル、ブチルジグリシジルエーテル、フェニルジグリシジルエーテル、メチルフェノールモノグリシジルエーテル、エチルフェノールモノグリシジルエーテル、ブチルフェノールモノグリシジルエーテル、ミネラルスピリット、2-ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、4-ビニルピリジン、N-メチルピロリドン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリレート、メチルメタクリレート、スチレン、からなる群から選ばれる1種類の溶剤、またはこれらの溶剤を2種以上含んでいるものである。

[0035] 本発明においては、上記油性溶剤を用いるものであるが、他の油性溶剤と組み合わせて用いることや他の油性溶剤を用いることもできるものであり、用いる用途（各種の樹脂材料やゴム、接着剤、潤滑剤やグリース、印刷インクや塗料）などにより好適なものが選択される。

用いる油性溶剤の含有量は、上記ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダー、フッ素系添加剤の残部となるものである。

[0036] 本発明においては、油性溶剤系分散体におけるポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーのレーザー回折・散乱法または動的光散乱法による平均粒子径が、1 μm 以下であることが望ましい。

一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを用いた場合であっても、通常、一次粒子が凝集し、二次粒子として粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のマイクロパウダーとなっている。このポリテトラフルオロエチレンの二次粒子を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子径となるように分散することにより、例えば、超音波分散機、3本ロール、ボールミル、ビーズミル、ジェットミルなどの分散機を用いて分散することにより、低粘度で長期保存した場合でも安定な分散体を得ることができるものである。

[0037] 本発明においては、さらに、ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体に、シリコン系消泡剤を含有させることができる。

特に、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを70質量%であったり、フッ素系添加剤をポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの質量に対して40質量%と、高濃度で使用する場合には、分散体の泡立ちが分散体の製造工程、安定性、樹脂材料などとの混合の際に大きな問題を引き起こすことにつながる。

[0038] 消泡剤としては、シリコン系のエマルジョン型、自己乳化型、オイル型、オイルコンパウンド型、溶液型、粉末型、固形型などがあるが、用いる油性溶剤との組合せで、適宜最適なものが選択されることになる。特に、油性溶剤とポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーとの界面よりも、油性溶剤と空気との界面に存在させるために、例えば、親水性や水溶性のシリコン系消泡剤を用いることが好ましいが、これらに限定されることなく、用いることができるものである。消泡剤の含有量は、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの含有量（濃度）等により変動するものであるが、分散体全量に対して、好ましくは、有効成分として1質量%以下である。

[0039] このように構成される本発明のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体は、一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーと、少なくとも含フッ素基と親油性基を含有するフッ素系添加剤との各特定量を用いることにより、微粒子径で低粘度、保存安定性に優れており、長期保存後でも再分散性に優れるものとなる。また、フッ素系添加

剤が多く含有されていても消泡性に優れ、各種の樹脂材料やゴム、接着剤、潤滑剤やグリース、印刷インクや塗料などに添加した際にも均一に混合させることができるものとなる。

従って、本発明のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体は、カラーフィルターやブラックマトリクスなどのフォトレジスト、スクリーン印刷レジストなどのレジスト材料に添加することにより、また、電子機器の基板や封止材料として広く用いられているエポキシ樹脂材料中に添加することにより、更なる低誘電率化、低誘電正接化を図ることができるので、レジスト材料添加用、エポキシ樹脂材料添加用に好適に用いることができる。

実施例

[0040] 以下に、本発明について、更に実施例、比較例を参照して詳しく説明する。なお、本発明は下記実施例等に限定されるものではない。

[0041] 〔実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 7〕

下記に示す各方法により各ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を調製した。また、用いる油性溶剤については、モレキュラーシーブス、または水分の添加等を行うことにより各水分量となる油性溶剤を用いた。実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 7 の配合組成は下記表 1 に示す。

[0042] (実施例 1)

ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーとして、レーザー回折・散乱法による平均粒子径が $0.12\ \mu\text{m}$ の粉末を使用した。フッ素系添加剤としては、DIC 株式会社製のメガファック F-558 (含フッ素基・親油性基含有オリゴマー、有効成分 30 wt %) を、希釈溶剤を除去した後に使用した。また、油性溶剤としては、シクロヘキサノンを使用した。

[0043] 上記材料を用い、下記表 1 に示す配合にてポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を作製した。作製にあたっては、油性溶剤中にフッ素系添加剤を十分に攪拌混合した後、ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを添加して、さらに攪拌混合を行った。

上記の様にして得られたポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの

混合液を、横型のビーズミルを用いて、0.3 mm径のジルコニアビーズにて分散を行った。

[0044] 得られた分散体を、1 μ m以上の粗大粒子を除去するためにフィルター濾過をして、ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を得た。

[0045] (実施例2)

ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダー及びフッ素系添加剤の各量を変動した点、並びに、ジルコニアビーズの径が1 mmであることを除き、上記実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0046] (実施例3)

ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの平均粒子径が0.8 μ mであることを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0047] (実施例4)

シリコーン系消泡剤として信越シリコーン製のKM-72 (0.05 質量%)をビーズミル分散後に添加して充分攪拌混合した後、濾過を行ったことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0048] (実施例5)

油性溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)を用いたことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0049] (実施例6)

フッ素系添加剤としては、DIC株式会社製のメガファックF-563 (含フッ素基・親油性基含有オリゴマー)を9 質量%とし、油性溶剤としてメチルエチルケトンを用いたことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0050] (実施例7)

油性溶剤として強制的に水分を加えてシクロヘキサノンを用いたことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0051] (実施例8)

フッ素系界面活性剤としてD I C株式会社製のメガファックF-555（含フッ素基・親水基・親油性基含有オリゴマー、有効成分30wt%）を、希釈溶剤を除去した後に使用したことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0052]（比較例1）

実施例1と同様の方法にて分散体を作製した後、強制的に水分を添加して分散体とした。

[0053]（比較例2）

ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの平均粒子径が $1.2\mu\text{m}$ であることと、分散後に濾過を行わなかったことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0054]（比較例3）

シクロヘキサノン中に強制的に水分を添加して十分に攪拌したものを油性溶剤として使用したことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0055]（比較例4）

フッ素系添加剤のメガファックF-558の量を0.025質量%（対ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーに対して、0.1質量%未満）ことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体を作製した。

[0056]（比較例5）

ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを75質量%添加した点、フッ素系添加剤としてD I C株式会社製のメガファックF-563（含フッ素基・親油性基含有オリゴマー）を使用したことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体の作製を試みた。

[0057]（比較例6）

実施例1と同様の方法にて分散体を作製した後、強制的に水分を添加して分散体とした。

[0058]（比較例7）

ポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを75質量%添加したことを除き、実施例1と同様の方法にて分散体の作製を試みた。

[0059] 上記実施例1～8及び比較例1～7より得られたポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体について、下記各評価方法により、分散体の流動性、25℃、1ヶ月保存後の再分散性、消泡特性について評価した。

これらの結果を下記表1に示す。

[0060] (分散体の流動性の評価方法)

得られた各ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を、スポイトにてPETフィルム上に滴下した際の分散体の広がり、並びにビン内での静置状態から急激に90度傾けた際の分散体の動きの状態から、目視にて下記評価基準で評価した。

評価基準：

- ：滑らかに流動する。
- △：構造粘性を有している。
- ×：ほとんど流動しない。

[0061] (再分散性の評価方法)

得られた各ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を、蓋付きガラス容器(30ml、以下同様)に入れ、25℃、1ヶ月保存後の再分散性を下記評価基準で評価した。

評価基準：

- ：容易に再分散する。
- △：再分散する。
- ×：再分散させるのに十分な攪拌を要する。

[0062] (消泡特性の評価方法)

得られた各ポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を蓋付きガラス容器に封入した後、十分に上下左右に攪拌して、2分間静置した後の泡の状態を、下記評価基準で評価した。

評価基準：

○：ほとんど消えている。

△：残っている。

×：消えない。

[0063]

[0064] 上記表 1 から明らかなように、本発明の範囲内である実施例 1～8 は、分散体の流動性もよく、保存安定性が高いことが判明した。本発明の範囲内である実施例 7 は、25℃、1 ヶ月保存後も再分散できたが、水分量が 20000 ppm を超えている比較例 1 と比較例 3 及び 5 については、再分散させるのに十分な攪拌を必要とするものとなった。また、消泡剤を含む実施例 4 は、さらに泡切れも良いことが判明した。

一方で、本発明の範囲外となる比較例 1～7 は、流動性や保存安定性が劣ることが判明した。また、比較例 5 及び 7 はポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーが 75 質量%と多いため、分散できなかった。

[0065] [試験例 1：レジスト材料添加用の試験]

さらに、上記実施例 5 にて得られたレジスト材料添加用のポリテトラフルオロエチレン油性溶剤系分散体を用い、前記特許文献 6、7などを参考にして、光重合性モノマーを有する感光性樹脂組成物と混合して薄膜形成した後、露光現像することにより、パターン形成可能なことが判明した。また、硬化後の膜の誘電率を測定したところ、添加量に応じた誘電率の低下調整が可能なことも判明した。

[0066] [試験例 2～5：エポキシ樹脂材料添加用の試験]

さらに、上記実施例 1 にて得られたポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体を用い、下記表 2 に示す各配合量でエポキシ樹脂材料と混合した後に油性溶剤を加温して除去し、180℃の温度で 8 時間硬化させて硬化物を得た。

得られた試験例 2～5 の各エポキシ硬化物について、23℃、1 GHz における比誘電率をマテリアルアナライザ 4291B (Agilent Technologies 社製) を用いた測定した。

これらの結果を下記表 2 に示す。

[0067]

[表2]

(エポキシ樹脂硬化物)		試験例2	試験例3	試験例4	試験例5
ビスフェノールA型のエポキシ樹脂		5	5	5	5
クレゾールノボラック型のエポキシ樹脂		5	5	5	5
脂環式の酸無水物系の硬化剤		7.8	7.8	7.8	7.8
DBUのアミン塩(反応促進剤)		0.5	0.5	0.5	0.5
実施例1のPTFE油性溶剤系分散体		0	2.7	5.7	12.8
硬化物の比誘電率(23℃、1GHz)		3.93	3.38	3.36	3.26

[0068] 上記表2に示す試験例2～5の各エポキシ硬化物は、いずれも硬化させることができ、ポリテトラフルオロエチレン油性系分散体を含まない試験例2

から、比較例 3 ～ 5 の添加量が増加するに伴い、比誘電率が低下させることができることも判明した。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明におけるポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体は、各種の樹脂材料、例えば、カラーフィルターやブラックマトリクスに用いられるようなレジスト材料や、電子機器に用いられるエポキシ樹脂材料等から構成される基板、封止材、絶縁材などの各材料やゴム、接着剤、潤滑剤やグリース、印刷インクや塗料などに均一に添加されて電気特性を改善したり、ポリテトラフルオロエチレンの有する特性を付与して、各種製品特性を向上させる目的に用いることが可能であり、電子機器、摺動材、自動車、厨房用品などに利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 一次粒子径が1 μm 以下のポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーを5～70質量%、少なくとも含フッ素基と親油性基を含有するフッ素系添加剤をポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーの質量に対して0.1～40質量%、含み、カールフィッシャー法による全体の水分量が、20000ppm以下であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体。
- [請求項2] 前記油性溶剤系分散体に用いる油性溶剤のカールフィッシャー法による水分量が、20000ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体。
- [請求項3] 前記油性溶剤系分散体に用いる油性溶剤が、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2-ヘプタノン、シクロヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソペンチルケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキシルアセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、ジオキサン、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジ

ルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、ベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルモノグリシジルエーテル、エチルモノグリシジルエーテル、ブチルモノグリシジルエーテル、フェニルモノグリシジルエーテル、メチルジグリシジルエーテル、エチルジグリシジルエーテル、ブチルジグリシジルエーテル、フェニルジグリシジルエーテル、メチルフェノールモノグリシジルエーテル、エチルフェノールモノグリシジルエーテル、ブチルフェノールモノグリシジルエーテル、ミネラルスピリット、2-ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、4-ビニルピリジン、N-メチルピロリドン、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリレート、メチルメタクリレート、スチレン、からなる群から選ばれる1種類の溶剤、またはこれらの溶剤を2種以上含んでいることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体。

[請求項4] 油性溶剤系分散体におけるポリテトラフルオロエチレンマイクロパウダーのレーザー回折・散乱法または動的光散乱法による平均粒子径が、1 μm 以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体。

[請求項5] さらに、シリコーン系消泡剤を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体。

[請求項6] 請求項1乃至5のいずれか1項に記載のポリテトラフルオロエチレ

ンの油性溶剤系分散体がレジスト材料添加用又はエポキシ樹脂材料添加用であることを特徴とするポリテトラフルオロエチレンの油性溶剤系分散体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/060119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/11(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/11, C08L27/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	JP 2006-126246 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 18 May 2006 (18.05.2006), paragraphs [0308], [0309] (Family: none)	1-5 6
X Y	JP 2011-225710 A (Daikin Industries, Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), claims 1, 2, 9; paragraphs [0013], [0036], [0038], [0041], [0043], [0048], [0057], [0072] to [0074] (Family: none)	1-5 6
Y	JP 62-229862 A (Ibiden Co., Ltd.), 08 October 1987 (08.10.1987), page 4, lower left column, lines 11 to 18 (Family: none)	6



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
20 April 2015 (20.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

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/JP2015/060119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-516416 A (LG Chem, Ltd.), 15 May 2008 (15.05.2008), claim 1; paragraph [0061] & US 2006/0060563 A1 & WO 2006/031079 A1 & KR 10-2006-0025755 A & CN 101023395 A	6
Y	JP 2013-79326 A (ADEKA Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), claim 1; paragraph [0037] & WO 2013/051227 A1 & TW 201315751 A	6
Y	JP 63-46268 A (The Standard Oil Co.), 27 February 1988 (27.02.1988), claims & US 5008135 A & EP 219928 A2 & NZ 216867 A & AU 6169986 A & BR 8603502 A & IN 167832 A1 & CA 1300787 C & CN 86106083 A & AU 587059 B2	6
A	JP 2013-94777 A (Xerox Corp.), 20 May 2013 (20.05.2013), paragraph [0024] & US 2013/0115380 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08J3/11(2006.01)i, C08L27/18(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08J3/11, C08L27/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 請求項の番号	
X A	JP 2006-126246 A（コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社）2006.05.18, 段落[0308], [0309] （ファミリーなし）	1-5 6	
X Y	JP 2011-225710 A（ダイキン工業株式会社）2011.11.10, [請求項 1], [請求項 2], [請求項 9], 段落[0013], [0036], [0038], [0041], [0043], [0048], [0057], [0072]-[0074] （ファミリーなし）	1-5 6	
☒ 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 2 0 . 0 4 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 2 8 . 0 4 . 2 0 1 5	
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 小森 勇 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 4 7 7 0

C (続き) . 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
Y	JP 62-229862 A (イビデン株式会社) 1987. 10. 08, 第 4 頁左下欄第 11-18 行 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2008-516416 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2008. 05. 15, [請求項 1], 段落[0061] & US 2006/0060563 A1 & WO 2006/031079 A1 & KR 10-2006-0025755 A & CN 101023395 A	6
Y	JP 2013-79326 A (株式会社 ADEKA) 2013. 05. 02, [請求項 1], 段落[0037] & WO 2013/051227 A1 & TW 201315751 A	6
Y	JP 63-46268 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 1988. 02. 27, 特許請求の範囲 & US 5008135 A & EP 219928 A2 & NZ 216867 A & AU 6169986 A & BR 8603502 A & IN 167832 A1 & CA 1300787 C & CN 86106083 A & AU 587059 B2	6
A	JP 2013-94777 A (ゼロックス コーポレーション) 2013. 05. 20, 段落[0024] & US 2013/0115380 A1	1-6