

(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
2021年9月2日(02.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/172322 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/06 (2006.01) *C09D 127/12* (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) *C09D 143/04* (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/006774

(22) 国際出願日: 2021年2月24日(24.02.2021)

(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 2020-029783 2020年2月25日(25.02.2020) JP

(71) 出願人: 関東電化工業株式会社(KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松田 慶貴 (MATSUDA, Yoshitaka); 〒3778513 群馬県渋川市渋川1497番地 関東電化工業株式会社 総合開発センター 渋川開発室内 Gunma (JP). 深江 功也 (FUKAE, Katsuya); 〒3778513 群馬県渋川市渋川1497番地 関東電化工業株式会社 総合開発センター 渋川開発室内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 山本 修, 外 (YAMAMOTO, Osamu et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 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, IT, 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, 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))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a fluorine-containing copolymer composition that is stable over a long period of time, and a fluororesin coating or varnish in which said composition is used. Provided are: a composition containing a solvent, an amino compound, and a fluorine-containing copolymer synthesized by copolymerizing, by means of a solution polymerization method, 0.001-50 mol% of a specified ethylene-based unsaturated organic silicon compound polymerization unit with 5-85 mol% of a fluoroolefin polymerization unit; a fluororesin coating or varnish in which said composition is used; and a production method for the fluorine-containing copolymer composition.

(57) 要約: 長期にわたる安定性を有する含フッ素共重合体組成物、及び当該組成物を使用したフッ素樹脂塗料又はワニスを提供すること。フルオロオレフィン重合単位5~85モル%に対し特定のエチレン系不飽和有機珪素化合物重合単位0.001~50モル%を溶液重合法により共重合させることにより合成した含フッ素共重合体、溶媒、及びアミン化合物を含む組成物、並びに、当該組成物を使用したフッ素樹脂塗料又はワニス、並びに、上記含フッ素共重合体組成物の製造方法。

WO 2021/172322 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素共重合体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、撥水撥油性に優れ、フッ素樹脂の特徴である耐薬品性、耐候性等の優れた特徴を有し、且つアクリル樹脂との相溶性に優れた含フッ素共重合体およびそれを主成分とするフッ素樹脂塗料、ワニスに関するものである。

背景技術

[0002] 溶剤可溶型のフッ素樹脂塗料は、一般的にヒドロキシアルキルビニルエーテルとフルオロオレフィン、また必要に応じてアルキルビニルエーテル、アルキルビニルエステル等を共重合し得られる。かかる含フッ素共重合体をベースとする塗料は、一般的な有機溶剤への溶解性を得るために、炭化水素モノマーを40%以上含んでいる。そのためフッ素樹脂中のフッ素含有量が低下し、含フッ素樹脂に求められる撥水撥油性、耐汚染性等の塗膜特性が充分に得られない。一方、該含フッ素共重合体に少量のシリコーンオイル等の有機珪素化合物を混合することにより、撥水撥油性が向上する。しかし、長期における撥水撥油特性を維持することは難しい。またさらに、用途によってはシリコーンオイルが塗膜表面よりブリードアウトしてしまうためシリコーンオイルが使用できないものもある。また、撥水撥油剤としてパーフルオロ基を有する含フッ素単量体とシリル基を含有する単量体との共重合体が検討されているが、共重合体の主骨格にフッ素原子を有していないため十分な耐候性が得られない。

[0003] 出願人は、上記のような問題点を解決する溶剤可溶型のフッ素樹脂塗料又はワニスを提供したが（特許文献1）、安定性をさらに改善する必要があった。具体的には、当業界には、製造後、長期にわたる（3か月以上）保管の必要性があった。含フッ素共重合体を含む溶液に光があたると、溶液は徐々にゲル化する傾向があった。このため、フッ素樹脂塗料又はワニスを容器に

入れて、静置していると、6か月以上経過する頃には粘度が上昇する傾向があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4 2 9 8 1 1 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、長期にわたる安定性を有する含フッ素共重合体組成物、及び当該組成物を使用したフッ素樹脂塗料又はワニスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は以下のものを提供する。

[1]

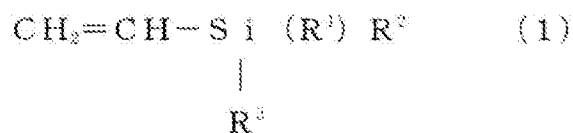
重合単位として、フルオロオレフィンを5～85モル%、一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及び(6)の内から選択される1種以上の有機珪素化合物を0.001～50モル%含む構成される含フッ素共重合体、

溶媒、及び

アミン化合物

を含む組成物。

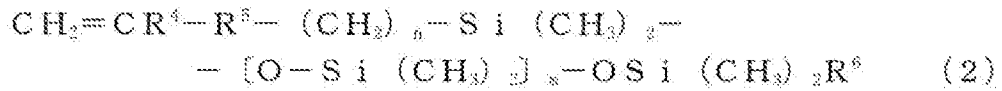
[化1]



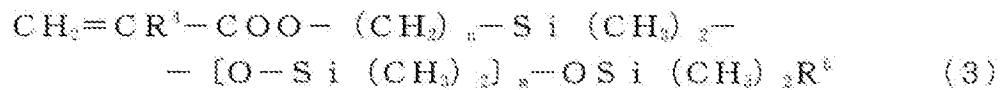
(ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ または $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ を示す。 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ同一または異なっているもよ

い。)

[化2]



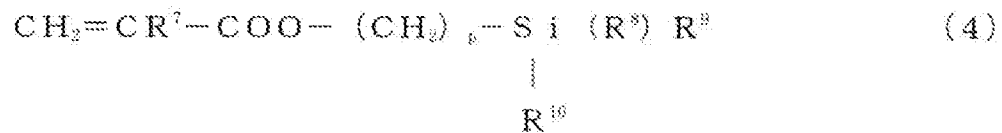
[化3]



(ここで、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 はエーテル基、 R^6 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、 n は0～10、 m は0～420を示す。

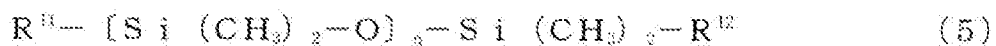
)

[化4]



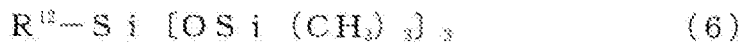
(ここで、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基または $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ を示す。 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ同一または異なってもよい。 p は0～10を示す。)

[化5]



(ここで、 R^{11} は炭素数1～6のアルキル基あるいは $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ あるいは $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ あるいは $-\text{CH}=\text{CH}_2$ を示し、 R^{12} は $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ あるいは $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ あるいは $-\text{CH}=\text{CH}_2$ を示し、 q は1～420を示し、 r は1～6を示す。)

[化6]



(ここで、 R^{12} は前記定義の通り。)

[2]

前記含フッ素共重合体がさらにアルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、ビニルエステル、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルの内から選択された1種以上の重合単位を含み構成されることを特徴とする

[1]に記載の組成物。

[3]

前記アミン化合物を前記含フッ素共重合体100重量部あたり0.005～10重量部の量で含む、[1]又は[2]に記載の組成物。

[4]

溶媒を含フッ素共重合体100重量部あたり25～1900重量部の量で含む、[3]に記載の組成物。

より詳細には、含フッ素共重合体 100重量部あたり、

溶媒 25～1900重量部、好ましくは43～900重量部、より好ましくは67～400重量部、及び

アミン化合物 0.005～10重量部、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.05～5重量部、を含む、[1]又は[2]に記載の組成物。

[5]

(a) 前記重合単位を溶液重合法で共重合させて含フッ素共重合体を含む溶液を生成する工程を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の組成物の製造方法。

[6]

(b) 工程(a)で得られた含フッ素共重合体を含む溶液にアミン化合物を加える工程をさらに含む、[5]に記載の方法。

[7]

溶媒として酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン、及びメチルエチルケトンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種を使用して工程 (a) の共重合を行う、[5] 又は [6] に記載の方法。

[8]

[1] ～ [4] のいずれかに記載の組成物よりなるワニス又は塗料。

[9]

[1] ～ [4] のいずれかに記載の組成物よりなるワニス又は塗料を、グラビヤコーター、スピンコーター、浸漬（ディップ）塗工、ロールコーター、リバースロールコーター、コンマコーター、ドクターナイフコーター、バーコーター、キスロールコーター、カーテンフローコーター、ローラー塗工、スプレー塗工、静電スプレー塗工、ロータリースクリーンプリント、インクジェット塗工、及び刷毛塗りからなる群より選ばれる塗布方法に使用する方法。

[1 0]

[9] に記載のワニス又は塗料と塗布方法により形成される塗膜。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、長期にわたる安定性を有する含フッ素共重合体組成物、及び当該組成物を使用したフッ素樹脂塗料又はワニスを提供される。本発明によればまた、上記含フッ素共重合体組成物の製造方法が提供される。本発明によればさらに、上記フッ素樹脂塗料又はワニスを、グラビヤコーター、スピンコーター、浸漬（ディップ）塗工、ロールコーター、リバースロールコーター、コンマコーター、ドクターナイフコーター、バーコーター、キスロールコーター、カーテンフローコーター、ローラー塗工、スプレー塗工、静電スプレー塗工、ロータリースクリーンプリント、インクジェット塗工、及び刷毛塗りからなる群より選ばれる塗布方法に使用する方法、及び上記ワニス又は塗料と塗布方法により形成される塗膜が提供される。

発明を実施するための形態

[0008] [作用]

本発明は、安定剤としてアミン化合物を特定の範囲の量で使用することが特徴である。一般に、シリコンオイル等の有機珪素化合物を含有する反応系にアミン化合物を添加すると、反応液が黄変することが知られている。このため、アミン化合物は有機珪素化合物を含有する塗料又はワニスの安定剤に使用されてこなかった。本発明の含フッ素共重合体も重合単位が有機ケイ素化合物であるために、高分子量の有機ケイ素化合物であり、アミン化合物を安定剤として使用すると着色等の問題が懸念された。しかしながら、本発明者らの検討によれば、予想外にも、アミン化合物の添加量を特定の範囲に選択することによって、着色の程度等を最小限に抑え、着色等の問題が解消された長期安定性に優れた含フッ素共重合体組成物を製造できることを見出した。着色等の問題が解消されたので本発明の含フッ素共重合体組成物は塗料又はワニスとしても有用である。

[0009] [含フッ素共重合体組成物]

本発明の含フッ素共重合体組成物は、

重合単位として、フルオロオレフィン $5 \sim 85$ モル%、前記一般式（１）、（２）、（３）、（４）、（５）及び（６）の内から選択される１種以上の有機珪素化合物を $0.001 \sim 50$ モル%含み構成される含フッ素共重合体、

溶媒、及び

アミン化合物

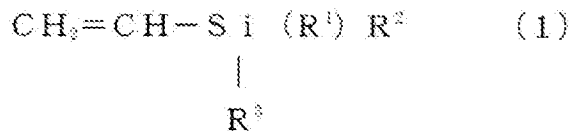
を含む。

[0010] [含フッ素共重合体]

下記一般式（１）、（２）、（３）、（４）、（５）及び（６）の内から選択される１種以上の有機珪素化合物とフルオロオレフィンの共重合体が、長期における撥水撥油性、繰り返しの汚染除去性、耐薬品性、耐候性に優れ、様々な用途に有用である。本発明は、上記重合単位に加えてさらにアルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、ビニルエステル、メタクリル

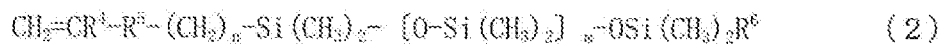
酸エステル及びアクリル酸エステルの中から選択された 1 種以上の重合単位を含み構成されることを特徴とする含フッ素共重合体も提供する。なお、本明細書において、「 $-\text{COO}-$ 」又は「 $-\text{OOC}-$ 」はエステル結合を意味する。

[0011] [化7]

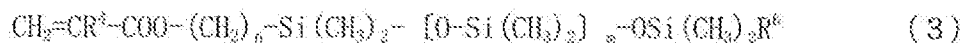


(ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ または $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ を示す。 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ同一または異なっているもよい。)

[0012] [化8]

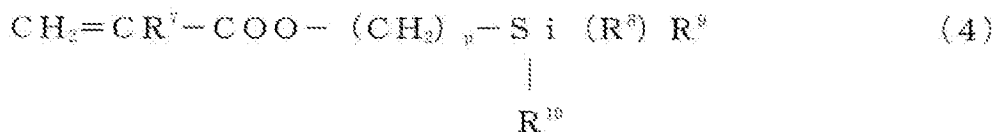


[0013] [化9]



(ここで、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 はエーテル基(即ち、 $-\text{O}-$)、 R^6 は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、 n は 0 ~ 10、 m は 0 ~ 420、特に 0 ~ 160 を示す。)

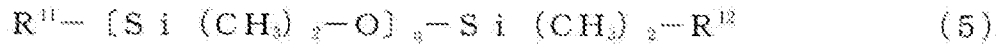
[0014] [化10]



(ここで、 R^7 は水素原子またはメチル基、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基(例えば、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 sec -ブチル基など)または $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ を示す。

す。R⁸、R⁹、及びR¹⁰はそれぞれ同一または異なってもよい。pは0～10を示す。)

[化11]



(ここで、R¹¹は炭素数1～6のアルキル基あるいは-(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂あるいは-(CH₂)_r-OOC-HC=CH₂あるいは-CH=CH₂を示し、R¹²は-(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂あるいは-(CH₂)_r-OOC-HC=CH₂あるいは-CH=CH₂を示し、qは1～420を示し、rは1～6を示す。)

[化12]



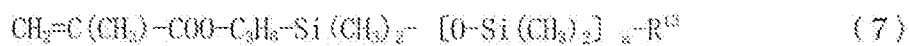
(ここで、R¹²は前記定義の通り。)

[0015] 本発明の共重合体において、フルオロオレフィンとしては、分子中に一つ以上のフッ素原子を有するオレフィンであって、例えばフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等が好適である。これらのフルオロオレフィンは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

[0016] 一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及び(6)で示される有機珪素化合物の具体例としては、ビニルペンタメチルジシロキサン、ビニルフェニルジメチルシラン、ビニルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、ビニルトリエチルシラン、ビニル(トリフルオロメチル)ジメチルシラン、ビニル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ジメチルシラン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、ビニル-tert-ブチルジメチルシラン、ビニルジエチルメチルシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、(3-アクリロキシ

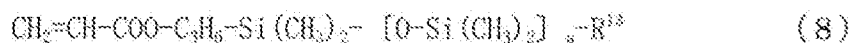
プルピル) トリス (トリメチルシロキシ) シラン、メタクリロキシプロピル
 トリス (トリメチルシロキシ) シラン、メタクリロキシメチルトリメチルシ
 ラン、片末端がメタクリル変性された反応性シリコーンオイル、片末端がア
 クリル変性された反応性シリコーンオイル、両末端がメタクリル変性された
 反応性シリコーンオイル、両末端がアクリル変性された反応性シリコーンオ
 イル、一般式 (7)、(8)、(9) 及び (10) で示される有機珪素化合
 物等が、好適である。これらの有機珪素化合物は、それぞれ単独で用いても
 よいし、2 種以上を組み合わせてもよい。これらの有機珪素化合物の分子量は
 、100～30,000 が好ましい。

[0017] [化13]



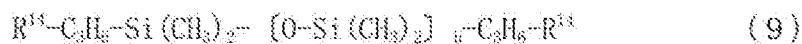
(ここで、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ はプロピレン基を示し、 R^{13} は炭素数 1～6 のアルキル
 基を示し、 a は 1～250 を示す。)

[化14]



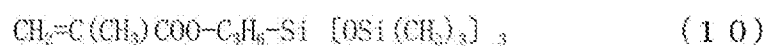
(ここで、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ はプロピレン基を示し、 R^{13} は炭素数 1～6 のアルキル
 基を示し、 a は 1～250 を示す。)

[化15]



(ここで、 R^{14} は $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ を示し、 b は 1～250 を示す
 。)

[化16]



(ここで、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ はプロピレン基を示す。)

[0018] アルキルビニルエーテルの具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、イソペンチルビニルエーテル、ターシャリーペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、*n*-ヘプチルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、*n*-ノニルビニルエーテル、*n*-デシルビニルエーテル、*n*-ウンデシルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、*n*-トリデシルビニルエーテル、*n*-テトラデシルビニルエーテル、*n*-ペンタデシルビニルエーテル、*n*-ヘキサデシルビニルエーテル、*n*-ヘプタデシルビニルエーテル、*n*-オクタデシルビニルエーテル、*n*-ノナデシルビニルエーテル、*n*-イコシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、グリシジロキシメチルビニルエーテル、グリシジロキシエチルビニルエーテル、グリシジロキシブチルビニルエーテル、グリシジロキシペンチルビニルエーテル、グリシジロキシシクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシヘプチルビニルエーテル、ヒドロキシオクチルビニルエーテル、ヒドロキシノニルビニルエーテル、ヒドロキシデシルビニルエーテル、ヒドロキシウンデシルビニルエーテル、ヒドロキシドデシルビニルエーテル、ヒドロキシトリデシルビニルエーテル、ヒドロキシテトラデシルビニルエーテル、ヒドロキシペンタデシルビニルエーテル、ヒドロキシヘキサデシルビニルエーテル、ヒドロキシヘプタデシルビニルエーテル、ヒドロキシオクタデシルビニルエーテル、ヒドロキシノナデシルビニルエーテル、ヒドロキシイコシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、シクロヘキシル

ビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

[0019] アルキルアリルエーテルの具体例としては、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、イソブチルアリルエーテル、n-プロピルアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル、3-アリルオキシ-1, 2-プロパンジオール、グリセロール- α -モノアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル等が挙げられる。

[0020] アクリル酸エステル of 具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ペンチルアクリレート、イソペンチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ヘプチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、n-デシルアクリレート、n-ウンデシルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート等が挙げられる。

[0021] メタクリル酸エステル of 具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ヘプチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、n-デシルメタクリレート、n-ウンデシルメタクリレート、n-ドデシルメタクリレート、n-トリデシルメタクリレート、n-テトラデシルメタクリレート、n-ペンタデシルメタクリレート、n-ヘキサデシルメタクリレート、n-ヘプタデシルメタクリレート、n-オクタデシルメタクリレート、n-ノナデシルメタクリレート、n-イコシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレ

ート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート等が挙げられる。

[0022] ビニルエステルとしては、具体的には、酢酸ビニル、n-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルチミン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類等が挙げられる。

[0023] 本発明の含フッ素共重合体は、長期における撥水撥油性、繰り返しの汚染除去性、耐薬品性、耐候性に優れた塗膜を形成することが出来るが、さらにこれらの単位に加えて、使用目的などに応じて20モル%を超えない範囲で他の共重合可能な単量体単位を含むこともできる。

[0024] 該他の共重合可能な単量体として、例えばエチレン、プロピレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロオレフィン類、2-(パーフルオロヘキシル)エチルビニルエーテルなどの、ハロゲン化ビニルエーテル類、2-(パーフルオロブチル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートなどのハロゲン化メタクリル酸エステル類、2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルアクリレートなどの、ハロゲン化アクリル酸エステル類が挙げられる。

[0025] 該含フッ素共重合体において重合単位フルオロオレフィンが5モル%より少ない場合には、塗料ベースとして使用した場合に、十分な耐汚染性が得られず好ましくない。また85モル%より多い場合には各種溶剤に対する溶解性が低下し好ましくない。好ましくは30~80モル%である。また、一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及び(6)の内から選択される有機珪素化合物の割合が0.001モル%より少ない場合には、長期における十分な撥水撥油性が得られず好ましくない。また50モル%より多い場合には十分な耐薬品性、耐候性が得られず好ましくない。該有機珪素化合物の

割合は、好ましくは0.005～30モル%である。

[0026] 本発明の含フッ素共重合体は、所定割合の単量体混合物を重合開始剤を用いて溶液重合法により共重合させることにより製造することができる。

[0027] 溶液重合法に用いられる重合開始剤としては、例えばt-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル型過酸化物、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート等のジアルキルパーオキシジカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等が用いられる。重合開始剤の使用量は、その種類、共重合反応条件等に応じて適宜選ばれるが、通常、使用する重合単位（単量体）全量に対して、0.005～5重量%、好ましくは0.1～2重量%の範囲で選ばれる。

[0028] 本発明の含フッ素共重合体を溶液重合法により得るための特に好ましい溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

[0029] 共重合反応における反応温度は、通常0℃～100℃、好ましくは10℃～90℃の範囲で選ばれる。また、反応圧力については特に制限はないが、通常0.1～10MPa、好ましくは0.1～5MPaの範囲で選ばれる。さらに、該共重合反応は、適当な連鎖移動剤を添加して行うことができる。

[0030] 本発明の含フッ素共重合体が硬化部位としてヒドロキシル基を含有する場合、多価イソシアネート類を用いて常温で硬化させることができる。該多価イソシアネート類としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの無黄変性ジイソシアネートやその付加物、イソシアヌレート類を有する多価イソシアネートが好ましく挙げられるが、これらの中でイソシアヌレート類を有する多価イソシアネートが特に有効である。イソシアネート類を用いて常温硬化を行わせる場合には、ジブチル錫ジラウレート等の公知触媒の添加によって硬化を促進させることもできる。

[0031] さらに、メラミン硬化剤、尿素樹脂硬化剤、多基塩基酸硬化剤などを用いて加熱硬化させることもできる。該メラミン硬化剤としては、例えばブチル

化メラミン、メチル化メラミン、エポキシ変性メラミン等が挙げられ、用途に応じて各種変性度の物が適宜用いられ、また自己縮合度も適宜選ぶことができる。尿素樹脂硬化剤としては、例えばメチル化尿素樹脂やブチル化尿素樹脂等が挙げられ、多基塩基酸硬化剤としては、例えば長鎖脂肪族ジカルボン酸、芳香族多価カルボン酸類およびこれらの酸無水物等が挙げられる。

[0032] さらに、ブロック化多価イソシアネート類も硬化剤として好適に用いることができる。また、メラミン硬化剤または尿素樹脂硬化剤の使用に際しては、酸性触媒の添加によって硬化を促進させることもできる。

[0033] また、本発明の含フッ素共重合体が硬化部位としてエポキシ基を含有する場合、通常の硬化性エポキシ塗料に用いられている硬化剤、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のような脂肪族アミン類またはその変性物、メタフェニレンジアミン、*p-p'*ジアミノジフェニルメタン、ジアミノフェニルスルホン等のような芳香族アミン類またはその変性物、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水シュウ酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピメリン酸等の多価のカルボン酸またはその無水物等が挙げられる。

[0034] [溶媒]

本発明の含フッ素共重合体を主成分とするフッ素樹脂塗料もしくはワニス又は硬化性フッ素樹脂塗料もしくはワニスを製造する場合には種々の溶媒が使用可能であり、例えばキシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、市販の各種シンナー類等が挙げられるが、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエンが特に好ましい。また、必要に応じてアクリル樹脂、エポキシ樹脂を添加することが可能である。含フッ素共重合体を塗料中に5～80重量%、特に20～60重量%含むように調節して使用するのが好ましい。

[0035] [アミン化合物]

本発明において安定剤としては、アミン化合物を使用する。アミン化合物

としては、第1アミン、第2アミン、第3アミンなどの有機アミンが挙げられる。さらに、第3アミンとしては、トリアルキルアミンが好ましく、特に炭素数1～4の低級アルキル基を有するトリアルキルアミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどが挙げられる。アミン化合物の中でも、特に、トリエチルアミン、トリブチルアミン（特に、トリイソブチルアミン）が安定剤としての性能、着色の程度、入手容易性などの理由により好ましい。

[0036] [含フッ素共重合体組成物の製造方法]

本発明の含フッ素共重合体組成物の製造のための本発明の含フッ素共重合体と溶媒との混合は、ボールミル、ペイントシェーカー、サンドミル、三本ロールミル、ニーダー等の通常の塗料化に用いられる種々の機器を用いて行うことが出来る。この際、必要に応じて本発明の組成物の必須成分であるアミン化合物を添加することができ、さらに、アクリル樹脂、顔料、分散安定剤、粘度調節剤、レベリング剤、紫外線吸収剤等の任意成分を添加することもできる。本発明の含フッ素共重合体は溶液重合法により製造されるので、重合後の反応液には含フッ素共重合体及び溶媒が主成分として含まれており、この反応液に所定量のアミン化合物を加えて、本発明の含フッ素共重合体組成物とすることができる。

[0037] アミン化合物の添加量は、本発明の含フッ素共重合体の総重量の0.005～10重量%であることが好ましく、0.05～10重量%であることがより好ましく、0.05～5重量%であることがさらに好ましい。即ち、アミン化合物の添加量は、前記含フッ素共重合体100重量部あたり0.005～10重量部の割合で含むことが好ましく、0.05～10重量部の割合で含むことがより好ましく、0.05～5重量部の割合で含むことがさらに好ましい。アミン化合物の量が少なすぎると長期にわたりゲル化を防止することが困難になる傾向がある。一方、アミン化合物の量が多すぎると、同じ安定化効果を得るために安定剤が無駄となり、着色等の程度が無視できなくなる傾向がある。

[0038] [含フッ素共重合体組成物の用途]

本発明の含フッ素共重合体組成物は、長期の保存安定性に優れており、3か月保管後も粘度の上昇や色相の変化が実質的に起こらない。このため、塗料やワニスの用途に適している。具体的には、本発明の含フッ素共重合体組成物から調製された塗料又はワニスは、グラビヤコーター、スピンコーター、浸漬（ディップ）塗工、ロールコーター、リバーシロールコーター、コンマコーター、ドクターナイフコーター、バーコーター、キスロールコーター、カーテンフローコーター、ローラー塗工、スプレー塗工、静電スプレー塗工、ロータリースクリーンプリント、インクジェット塗工、刷毛塗りなどの塗布方法に適している。

[0039] 塗装物品の用途としては、例えば次に挙げるところの広範な用途での利用が可能である。外装用途としては、例えば、自動車外装塗装、自動車外装塗装フィルム、自動車塗装保護フィルム、自動車ウィンドウフィルム、自動車マーキングフィルム等の車両用外装フィルム類が挙げられる。具体的には、自動車車体、バンパー、スポイラー、ドアノブ、ヘッドランプ、ウィンカー、サイドミラー、ラジエーターグリル、ホイール等の自動車外装及び外装部品類が挙げられる。また、オートバイ車体、ハンドル、サドル、ガソリントankなどのオートバイ外装及び外装部品類が挙げられる。その他電車などの車両類の外装、外装フィルム、外装部品が挙げられる。また、自動車、オートバイ、電車等の車両におけるウィンドウフィルム、ガラス表面コート、マーキングフィルム、保護フィルム、塗装等が挙げられる。また、自動車等の車両における内装用途としては、自動車内装シート、ハンドル、メーターパネル、コントロールパネル、ダッシュボード、ドア内装等の用途、及びこれらの用途における塗料、保護フィルム、意匠性フィルム等が挙げられる。

[0040] これら以外の用途として、例えば、離型フィルムや携帯電話、スマートフォン、パソコン、テレビ、ポータブル端末（ゲーム機を含む）、プリンター等の電子機器、テレビ、エアコン、電子レンジ、冷蔵庫、洗濯機、空気清浄機、掃除機、換気扇等の家電類、玩具類、棚、書棚、ベッド、机、椅子、ソ

ファー等のインテリア類、換気扇、レンジフード、キッチンパネル、ステンレスシンク、浴槽、トイレ等の用途、及びこれらの用途における塗料、保護フィルム、意匠性フィルム等が挙げられる。また、建築物等におけるウィンドウフィルム、ガラス表面コート、屋外マーキングフィルム、各種物品の保護フィルム、建材用塗装等が挙げられる。

実施例

[0041] 次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

(実施例 1)

内容積 1 L のステンレス製攪拌機付きオートクレーブ（圧力：10 MPa）に、脱気したのち、フッ化ビニリデン（以下 VDF と略す）4.7 g、テトラフルオロエチレン（以下 TFE と略す）29.6 g、下記式：

[化17]



で表される有機ケイ素化合物 11.4 g、ヒドロキシブチルビニルエーテル（以下 HBVE と略す）42.7 g、シクロヘキシルビニルエーテル（以下 CHVE と略す）46.7 g、メタクリル酸メチル（以下 MMA と略す）136.0 g、酢酸ブチル 400 g、メチルエチルケトン 50 g および t-ブチルパーオキシピバレート 5 g を入れ、攪拌しながら内温を 60℃ に昇温した。その後、攪拌しながら反応を続け、20 時間後攪拌を停止し、反応を終了した。重合反応直後の反応液の外観は無色透明液体であった。

[0042] 反応液のガスクロマトグラフ（GC）分析により、ポリマー収量（含フッ素共重合体収量）は 236 g、モノマー反応率は 87% であった。得られた共重合体、酢酸ブチル及びメチルエチルケトンを含む反応液にトリイソブチルアミン 0.71 g を加えて本発明の含フッ素共重合体組成物を得た。別途単離して得られた共重合体の無水酢酸によるアセチル化法によって測定した水酸基価は 88 mg KOH/g 樹脂、燃焼法によるフッ素含有量は 8.0 w

t %、GPCで測定した数平均分子量は 2.0×10^4 であった。得られた含フッ素共重合体組成物の特性を次の方法で調べた。結果を〔表1〕に示す。

[0043] 〔塗膜の作成〕

得られた含フッ素共重合体組成物に該ポリマー（含フッ素共重合体）の水酸基／NCO基が1／1.1になるようにコロネートHX〔日本ポリウレタン工業（株）製〕を加え、酢酸ブチルにて固形分濃度が29%になるように希釈して塗剤を調整し、調整ガラス板上に#40のバーコーターにより塗布し、80℃で24時間加熱処理して厚さ25μmの塗膜を作成し、評価した。

[0044] 〔保存安定性〕

50℃で14日間保管後の含フッ素共重合体組成物のガードナー色数を石油製品色試験器OME 2000（日本電色工業株式会社製）を用い、測定し、評価した。保存安定性の促進試験として、50℃にて14日保存した後の結果を評価する。これは、当業界において、50℃にて14日間保管することは常温にて6か月保管することに相当すると考えられているためである。

[0045] 〔塗膜黄色度（YI）〕

塗膜の黄色度（YI）をハンディ型分光色差計NR 555（日本電色工業株式会社製）により測定した。

[0046] 〔濁度（HAZE）〕

塗膜の濁度（HAZE）をヘーズメーター HM-150L2（株式会社村上色彩技術研究所製）により測定した。

[0047] （実施例2～10、比較例1～4）

〔表1〕に示す単量体を用いて前記実施例1の操作に準拠して共重合体及び共重合体組成物を製造し、これらの特性を同様に調べた。結果を〔表1〕に示す。なお、比較例1～4は本発明範囲外の比較例である。また、表1においてアミン化合物の量は、反応液中のポリマー収量（含フッ素共重合体収量）を100重量部とした場合の重量部で表示した。

[0049] (1) フルオロオレフィン

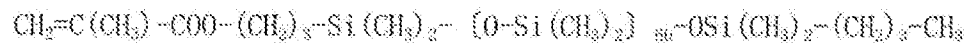
VDF : フッ化ビニリデン

TFE : テトラフルオロエチレン

(2) 有機ケイ素化合物の構造式 :

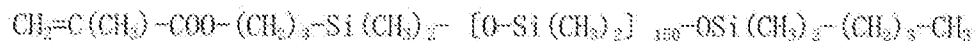
[化18]

$n = 60 :$



[化19]

$n = 150 :$



(3) 水酸基 (OH基) 含有

DEGMVE : ジエチレングリコールモノビニルエーテル

HBVE : ヒドロキシブチルビニルエーテル

(4) 水酸基 (OH基) なし

CHVE : シクロヘキシルビニルエーテル

n-BVE : n-ブチルビニルエーテル

MMA : メタクリル酸メチル

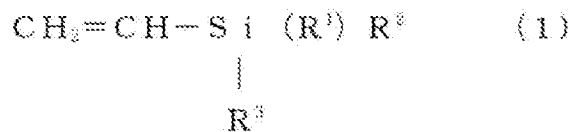
[0050] アミン化合物を含フッ素共重合体100重量部あたり0.005重量部～10重量部の範囲で含む本発明の含フッ素共重合体組成物は、50℃にて14日保存した後でも、ガードナー色数が1～3と低く、塗膜黄色度(YI)が8.32以下であり、濁度が41.9以下であり、変色等がほとんど起こっていないことがわかった。フルオロオレフィンを4モル%使用した比較例1の単量体混合物は重合反応が起こらず、含フッ素共重合体を得られなかった。フルオロオレフィンを90モル%使用した比較例2の含フッ素共重合体組成物は、白濁高粘調液体のためその後の評価を行わなかった。アミン化合物を含まない比較例3及び4はそれぞれ保管開始から7日目及び5日目でそれぞれゲル化した。表1に記載の試験結果から、アミン化合物の添加量の特

定の範囲に選択することによって、着色の程度等を最小限に抑え、着色等の問題が解消された長期安定性に優れた含フッ素共重合体組成物を製造できることがわかった。着色等の問題が解消されたので本発明の含フッ素共重合体組成物は塗料又はワニスとしても有用である。

請求の範囲

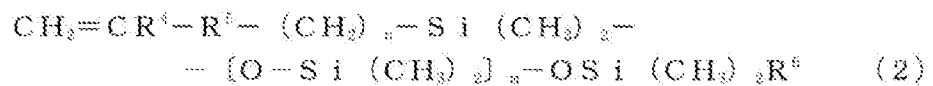
[請求項1] 重合単位として、フルオロオレフィンを5～85モル%、一般式（1）、（2）、（3）、（4）、（5）及び（6）の内から選択される1種以上の有機珪素化合物を0.001～50モル%含む構成される含フッ素共重合体、
溶媒、及び
アミン化合物
を含む組成物。

[化1]

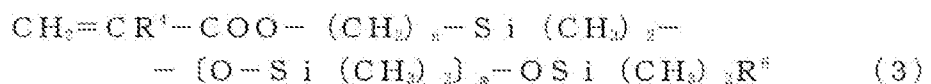


（ここで、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ または $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ を示す。 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ同一または異なってもよい。）

[化2]

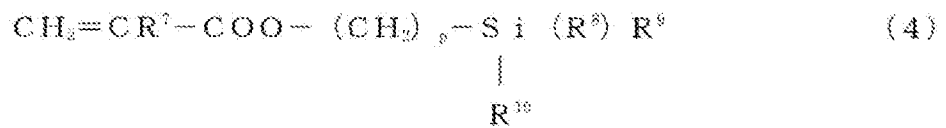


[化3]



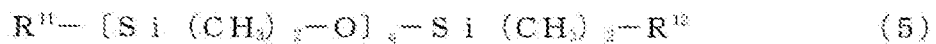
（ここで、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 はエーテル基、 R^6 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、 n は0～10、 m は0～420を示す。）

[化4]



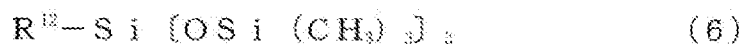
(ここで、R⁷は水素原子またはメチル基、R⁸、R⁹、及びR¹⁰はそれぞれ水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基または-O-Si(CH₃)₃を示す。R⁸、R⁹、及びR¹⁰はそれぞれ同一または異なってもよい。pは0～10を示す。)

[化5]



(ここで、R¹¹は炭素数1～6のアルキル基あるいは-(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂あるいは-(CH₂)_r-OOC-HC=CH₂あるいは-CH=CH₂を示し、R¹²は-(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂あるいは-(CH₂)_r-OOC-HC=CH₂あるいは-CH=CH₂を示し、qは1～420を示し、rは1～6を示す。)

[化6]



(ここで、R¹²は前記定義の通り。)

[請求項2] 前記含フッ素共重合体がさらにアルキルビニルエーテル、アルキルアリルエーテル、ビニルエステル、メタクリル酸エステル及びアクリル酸エステルの内から選択された1種以上の重合単位を含み構成されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

[請求項3] 前記アミン化合物を前記含フッ素共重合体100重量部あたり0.005～10重量部の量で含む、請求項1又は2に記載の組成物。

[請求項4] 溶媒を含フッ素共重合体100重量部あたり25～1900重量部の量で含む、請求項3に記載の組成物。

- [請求項5] (a) 前記重合単位を溶液重合法で共重合させて含フッ素共重合体を含む溶液を生成する工程を含む、請求項1～4のいずれかに記載の組成物の製造方法。
- [請求項6] (b) 工程(a)で得られた含フッ素共重合体を含む溶液にアミン化合物を加える工程をさらに含む、請求項5に記載の方法。
- [請求項7] 溶媒として酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン、及びメチルエチルケトンからなる群より選ばれる少なくとも1種を使用して工程(a)の共重合を行う、請求項5又は6に記載の方法。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれかに記載の組成物よりなるワニス又は塗料。
- [請求項9] 請求項1～4のいずれかに記載の組成物よりなるワニス又は塗料を、グラビアコーター、スピンコーター、浸漬（ディップ）塗工、ロールコーター、リバースロールコーター、コンマコーター、ドクターナイフコーター、バーコーター、キスロールコーター、カーテンフローコーター、ローラー塗工、スプレー塗工、静電スプレー塗工、ロータリースクリーンプリント、インクジェット塗工、及び刷毛塗りからなる群より選ばれる塗布方法に使用する方法。
- [請求項10] 請求項9に記載のワニス又は塗料と塗布方法により形成される塗膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/006774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i, C09D143/04(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i
FI: C08L27/12, C08K5/17, C08F290/06, C09D127/12, C09D143/04, C09D7/63
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. C08F290/06, C08K5/17, C08L27/12, C09D127/12, C09D143/04, C09D7/63

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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	WO 2018/193926 A1 (KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.) 25 October 2018 (2018-10-25), claims, examples, paragraph [0058]	1-10 1-10
X Y	WO 2018/181147 A1 (KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.) 04 October 2018 (2018-10-04), claims, examples, paragraph [0033]	1-10 1-10
Y	JP 2000-313725 A (KANTO DENKA KOGYO CO., LTD.) 14 November 2000 (2000-11-14), claims, examples	1-10
Y	JP 2013-177535 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 09 September 2013 (2013-09-09), paragraph [0040]	1-10
Y	JP 2011-208043 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 20 October 2011 (2011-10-20), paragraph [0034]	1-10



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
23 March 2021

Date of mailing of the international search report
06 April 2021

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/JP2021/006774

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 2004-204205 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 22 July 2004 (2004-07-22), paragraph [0039]	1-10
Y	JP 6-184243 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 05 July 1994 (1994-07-05), paragraph [0045]	1-10
Y	JP 4-226177 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 14 August 1992 (1992-08-14), paragraphs [0065]-[0067]	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/006774

WO 2018/193926 A1	25 October 2018	US 2020/0157372 A1 claims, examples, paragraph [0072] EP 3597675 A1 CN 110494459 A KR 10-2019-0132367 A
WO 2018/181147 A1	04 October 2018	US 2020/0157373 A1 claims, examples, paragraph [0039] EP 3604462 A1 CN 110461963 A KR 10-2019-0125966 A
JP 2000-313725 A	14 November 2000	(Family: none)
JP 2013-177535 A	09 September 2013	US 2014/0018492 A1 paragraph [0081] WO 2012/133828 A1 CN 103429627 A KR 10-2013-0133879 A
JP 2011-208043 A	20 October 2011	(Family: none)
JP 2004-204205 A	22 July 2004	WO 2003/106516 A1 page 10, lines 14-20 CN 1467230 A
JP 6-184243 A	05 July 1994	(Family: none)
JP 4-226177 A	14 August 1992	US 5510406 A column 8, lines 1-25 EP 460523 A1 DE 69111699 C

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/06(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08L 27/12(2006.01)i; C09D 127/12(2006.01)i; C09D 143/04(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C08L27/12; C08K5/17; C08F290/06; C09D127/12; C09D143/04; C09D7/63		
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）） C08F290/06; C08K5/17; C08L27/12; C09D127/12; C09D143/04; C09D7/63		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	WO 2018/193926 A1（関東電化工業株式会社）25.10.2018（2018-10-25） 請求の範囲、実施例、[0058]	1-10
Y		1-10
X	WO 2018/181147 A1（関東電化工業株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 請求の範囲、実施例、[0033]	1-10
Y		1-10
Y	JP 2000-313725 A（関東電化工業株式会社）14.11.2000（2000-11-14） 特許請求の範囲、実施例	1-10
Y	JP 2013-177535 A（ダイキン工業株式会社）09.09.2013（2013-09-09） [0040]	1-10
Y	JP 2011-208043 A（ダイキン工業株式会社）20.10.2011（2011-10-20） [0034]	1-10
Y	JP 2004-204205 A（ダイキン工業株式会社）22.07.2004（2004-07-22） [0039]	1-10
☒ 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、一般的な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 “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 23.03.2021		国際調査報告の発送日 06.04.2021
名称及びあて先 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		権限のある職員（特許庁審査官） 堀 洋樹 4J 3034 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	JP 6-184243 A (ダイキン工業株式会社) 05.07.1994 (1994 - 07 - 05) [0045]	1-10
Y	JP 4-226177 A (旭硝子株式会社) 14.08.1992 (1992 - 08 - 14) [0065]-[0067]	1-10

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/JP2021/006774

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/193926	A1	25.10.2018	US 2020/0157372 A1 請求の範囲、実施例、 [0072] EP 3597675 A1 CN 110494459 A KR 10-2019-0132367 A	
WO	2018/181147	A1	04.10.2018	US 2020/0157373 A1 請求の範囲、実施例、 [0039] EP 3604462 A1 CN 110461963 A KR 10-2019-0125966 A	
JP	2000-313725	A	14.11.2000	(ファミリーなし)	
JP	2013-177535	A	09.09.2013	US 2014/0018492 A1 [0081] WO 2012/133828 A1 CN 103429627 A KR 10-2013-0133879 A	
JP	2011-208043	A	20.10.2011	(ファミリーなし)	
JP	2004-204205	A	22.07.2004	WO 2003/106516 A1 第10頁14～20行 CN 1467230 A	
JP	6-184243	A	05.07.1994	(ファミリーなし)	
JP	4-226177	A	14.08.1992	US 5510406 A 第8欄1～25行 EP 460523 A1 DE 69111699 C	