(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
2019年8月15日(15.08.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/156037 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/28 (2006.01)　*C08F 6/00* (2006.01)
A61L 9/18 (2006.01)　*C08F 14/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/003935

(22) 国際出願日：　2019年2月5日(05.02.2019)

(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 2018-020456　2018年2月7日(07.02.2018)　JP

(71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (**DAIKIN INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: 辻 雅之 (**TSUJI, Masayuki**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 山中 拓 (**YAMANAKA, Taku**); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目４番１２号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, 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)）

WO 2019/156037 A1

(54) **Title:** HYDROPHILIC COMPOUND REMOVAL METHOD AND ODOR REMOVAL METHOD

(54) 発明の名称： 親水性化合物の除去方法及び臭気除去方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for removing C4 – 20 hydrophilic compounds. A hydrophilic compound removal method that is characterized by including a step (a) for radiating 0.1–500 kGy radiation at a composition that includes C4 –20 hydrophilic compounds and thereby removing the hydrophilic compounds from the composition.

(57) 要約：炭素数４～２０の親水性化合物を除去する方法を提供する。炭素数４～２０の親水性化合物を含む組成物に、０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、前記組成物から前記親水性化合物を除去する工程（ａ）を含むことを特徴とする親水性化合物の除去方法である。

明　細　書

発明の名称 ： 親水性化合物の除去方法及び臭気除去方法

技術分野

[0001] 本開示は、親水性化合物の除去方法及び臭気除去方法に関する。

背景技術

[0002] 有機塩素系炭化水素、重金属イオン等の有害物及び環境負荷化合物の分解・除去に、放射線を利用することが提案されている（例えば、非特許文献１参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：「環境負荷化合物の分解・除去における放射線利用」、［ｏｎｌｉｎｅ］、２００６年７月、一般財団法人高度情報科学技術研究機構（ＲＩＳＴ）、［２０１７年１２月４日検索］、インターネット〈ＵＲＬ：ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｒｉｓｔ．ｏｒ．ｊｐ／ａｔｏｍｉｃａ／ｄａｔａ／ｄａｔ＿ｄｅｔａｉｌ．ｐｈｐ？Ｔｉｔｌｅ＿Ｋｅｙ＝０８－０３－０３－０４〉

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示は、炭素数４～２０の親水性化合物や臭気を除去する方法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

[0005] 本開示は、炭素数４～２０の親水性化合物を含む組成物に、０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、上記組成物から上記親水性化合物を除去する工程（ａ）を含むことを特徴とする親水性化合物の除去方法に関する。

[0006] 上記親水性化合物は、炭素数４～２０の含フッ素カルボン酸及びその塩、並びに、炭素数４～２０の含フッ素スルホン酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0007] 上記組成物は、ポリマーを含むことが好ましい。

[0008] 上記ポリマーは含フッ素ポリマーであることが好ましい。

[0009] 本開示は、対象物が充填された密閉容器の外側から、上記対象物に０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、上記対象物の臭気強度を２以下にする工程（ｂ）を含むことを特徴とする臭気除去方法にも関する。

[0010] 上記対象物は、ポリマーを含むことが好ましい。

[0011] 上記ポリマーは含フッ素ポリマーであることが好ましい。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、炭素数４～２０の親水性化合物や臭気を除去する方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示を具体的に説明する。

本開示は、炭素数４～２０の親水性化合物を含む組成物に、０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、上記組成物から上記親水性化合物を除去する工程（ａ）を含むことを特徴とする親水性化合物の除去方法（以下、第１の方法ともいう）に関する。

第１の方法では、特定の線量の放射線を照射することにより、組成物から上記親水性化合物を除去することができる。

[0014] 工程（ａ）における上記放射線としては、電離性放射線であれば特に限定されず、電子線、紫外線、ガンマ線、Ｘ線、中性子線、高エネルギーイオン等が挙げられるが、電子線又はガンマ線が好ましい。

[0015] 工程（ａ）における上記放射線の照射線量は、０．１～５００ｋＧｙである。上記照射線量は、２５０ｋＧｙ以下であることが好ましく、２００ｋＧｙ以下であることがより好ましく、対象物がポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を含有している場合には、１５ｋＧｙ以下であることが更に好ましい。また、０．５ｋＧｙ以上であることが好ましく、１．０ｋＧｙ以上であることがより好ましい。

[0016] 工程（ａ）における上記放射線の照射温度としては、５～３２０℃が好まし

く、３００℃以下がより好ましく、２６０℃以下が更に好ましい。経済的には常温で照射することが好ましい。

[0017] 工程（ａ）における上記放射線の照射は、いかなる雰囲気中で実施してもよく、例えば、空気中、不活性ガス中、真空中等で実施できる。低コストで実施できる観点からは、空気中での照射が好ましい。

[0018] 上記親水性化合物は、炭素数が４～２０である。炭素数が上記範囲内にある親水性化合物には、自然界には存在せず分解され難い物質や、生物蓄積性が高い物質が含まれており、除去することが好ましい。上記炭素数は６以上であることが好ましく、８以上であることがより好ましい。上記炭素数はまた、１４以下であることが好ましい。

[0019] 上記親水性化合物は、親水性基を有する化合物である。上記親水性基としては、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）及びその塩型基、スルホ基（－SO_3H）及びその塩型基等が挙げられる。なかでも、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）及びその塩型基、並びに、スルホ基（－SO_3H）及びその塩型基からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）及びその塩型基からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましい。

[0020] 上記親水性化合物は、ハロゲン原子を有することが好ましく、フッ素原子を有することがより好ましい。

[0021] 上記親水性化合物としては、炭素数４～２０の含フッ素カルボン酸及びその塩、炭素数４～２０の含フッ素スルホン酸及びその塩等が挙げられ、これらはいずれもエーテル結合（－Ｏ－）を有していてもよい。

なかでも、炭素数４～２０の含フッ素カルボン酸及びその塩、並びに、炭素数４～２０の含フッ素スルホン酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも１種が好ましく、炭素数４～２０のパーフルオロカルボン酸及びその塩、並びに、炭素数４～２０のパーフルオロスルホン酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも１種がより好ましく、炭素数４～２０のパーフルオロカルボン酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも１種が更に好ましい。

[0022] 工程（ａ）において上記放射線を照射する対象となる組成物における上記親水性化合物の含有量は、質量基準で５０ｐｐｂ超であることが好ましい。上限は特に限定されないが、例えば１質量％であってよい。

[0023] 上記組成物は、更に、ポリマーを含むことが好ましい。上記ポリマーとしては、非フッ素ポリマー及び含フッ素ポリマーが挙げられ、含フッ素ポリマーが好ましい。

[0024] 上記非フッ素ポリマーとしては、ポリカーボネート、ポリアミド、ＰＯＭ、ＰＰＳ、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0025] 上記含フッ素ポリマーとしては、フッ素樹脂及びフッ素ゴムが挙げられ、フッ素樹脂が好ましい。

[0026] 上記フッ素樹脂は、融点が１００～３６０℃であることが好ましく、１４０～３５０℃であることがより好ましく、１６０～３５０℃であることが更に好ましく、１８０～３５０℃であることが特に好ましい。

上記フッ素樹脂の融点は、示差走査熱量計〔ＤＳＣ〕を用いて１０℃／分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

[0027] 上記フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン［ＰＴＦＥ］、テトラフルオロエチレン［ＴＦＥ］／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）［ＰＡＶＥ］共重合体［ＰＦＡ］、ＴＦＥ／ヘキサフルオロプロピレン［ＨＦＰ］共重合体［ＦＥＰ］、エチレン［Ｅｔ］／ＴＦＥ共重合体［ＥＴＦＥ］、ＴＦＥ／フッ化ビニリデン[ＶＤＦ]共重合体、Ｅｔ／ＴＦＥ／ＨＦＰ共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン［ＰＣＴＦＥ］、クロロトリフルオロエチレン［ＣＴＦＥ］／ＴＦＥ共重合体、ＶＤＦ／ＣＴＦＥ共重合体、Ｅｔ／ＣＴＦＥ共重合体、ポリフッ化ビニリデン［ＰＶＤＦ］、ポリフッ化ビニル［ＰＶＦ］等が挙げられる。中でも、ＰＴＦＥが好ましい。

[0028] 上記ＰＴＦＥは、ＴＦＥ単位のみからなるホモＰＴＦＥであってもよいし、ＴＦＥ単位及びＴＦＥと共重合可能な変性モノマーに基づく変性モノマー単位を含む変性ＰＴＦＥであってもよい。

[0029] 上記変性ＰＴＦＥにおいて、上記変性モノマー単位の含有量は、全単量体単

位の０．０００１～０．５質量％であることが好ましく、０．００１質量％以上がより好ましく、０．０１質量％以上が更に好ましい。また、０．３質量％以下がより好ましく、０．２質量％以下が更に好ましい。本明細書において、上記変性モノマー単位とは、変性ＰＴＦＥの分子構造の一部分であって変性モノマーに由来する部分を意味し、全単量体単位とは、変性ＰＴＦＥの分子構造における全ての単量体に由来する部分を意味する。上記変性モノマー単位の含有量は、フーリエ変換型赤外分光法（ＦＴ－ＩＲ）等の公知の方法により求めることができる。

[0030] 上記変性モノマーとしては、例えば、ＨＦＰ、ＣＴＦＥ等のパーハロオレフィン；炭素原子１～５個、特に炭素原子１～３個を有するアルキル基を持つフルオロ（アルキルビニルエーテル）；フルオロジオキソール等の環式のフッ素化された単量体；パーハロアルキルエチレン；ω－ヒドロパーハロオレフィン等が挙げられる。

[0031] 上記ＰＴＦＥは、高分子量ＰＴＦＥであってもよく、低分子量ＰＴＦＥであってもよい。

[0032] 上記高分子量ＰＴＦＥは、標準比重（ＳＳＧ）が２．１３０～２．２３０であることが好ましい。上記標準比重（ＳＳＧ）はＡＳＴＭ　Ｄ　４８９５に準拠し、測定した値である。本開示において、「高分子量」とは、上記標準比重が上記の範囲内にあることを意味する。

[0033] 上記低分子量ＰＴＦＥは、３８０℃における溶融粘度が１．０×10^2～７．０×10^5Ｐａ・ｓである。上記溶融粘度は、１．５×10^3Ｐａ・ｓ以上であることが好ましく、また、３．０×10^5Ｐａ・ｓ以下であることが好ましく、１．０×10^5Ｐａ・ｓ以下であることがより好ましい。

上記溶融粘度は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１２３８に準拠し、フローテスター（島津製作所社製）及び２φ－８Ｌのダイを用い、予め３８０℃で５分間加熱しておいた２ｇの試料を０．７ＭＰａの荷重にて上記温度に保って測定した値である。

本開示において、「低分子量」とは、上記溶融粘度が上記の範囲内にあるこ

とを意味する。

[0034] 上記ポリマーの含有量は、上記組成物に対し、０～１００質量％未満であることが好ましい。上記含有量は０．０１質量％以上であってよい。

[0035] 上記組成物は、更に、水又は有機溶媒を含んでもよく、水を含むことが好ましい。

水又は有機溶媒の含有量は、上記組成物に対し、０～１００質量％未満であることが好ましい。上記含有量は０．０１質量％以上であってよい。

[0036] 上記組成物は、例えば、上記ポリマーを含む粉末、ペレット、溶液又は分散液であってよい。上記溶液及び上記分散液は、上記ポリマーを重合して得られるものであってよい。

上記組成物は、また、上記溶液又は上記分散液から上記ポリマーを単離した残りの廃液であってもよい。

[0037] 第１の方法では、工程（ａ）を実施した後に、炭素数４～２０の親水性化合物を実質的に含まない組成物を得ることができる。第１の方法により得られる組成物は、上記親水性化合物の総量が質量基準で５０ｐｐｂ以下であることが好ましく、２５ｐｐｂ未満であることがより好ましく、１５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、５ｐｐｂ以下であることが特に好ましく、５ｐｐｂ未満であることが最も好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。

[0038] 上記親水性化合物の量は、液体クロマトグラフィーにより測定できる。

[0039] また、第１の方法により得られる組成物は、炭素数４～２０のパーフルオロカルボン酸及びその塩を実質的に含まない点にも特徴がある。炭素数４～２０のパーフルオロカルボン酸及びその塩の総量が質量基準で５０ｐｐｂ以下であることが好ましく、２５ｐｐｂ未満であることがより好ましく、１５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、５ｐｐｂ以下であることが特に好ましく、５ｐｐｂ未満であることが最も好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。

[0040] 上記パーフルオロカルボン酸及びその塩の量は、液体クロマトグラフィーに

より測定できる。

[0041] また、第１の方法により得られる組成物は、パーフルオロオクタン酸及びその塩を実質的に含まない点にも特徴がある。第１の方法により得られる組成物は、パーフルオロオクタン酸及びその塩の量が質量基準で２５ｐｐｂ未満であることが好ましい。１５ｐｐｂ以下であることがより好ましく、５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、５ｐｐｂ未満であることが特に好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。

[0042] 上記パーフルオロオクタン酸及びその塩の量は、液体クロマトグラフィーにより測定できる。

[0043] また、第１の方法により得られる組成物は、炭素数４～２０のパーフルオロスルホン酸及びその塩を実質的に含まない点にも特徴がある。第１の方法により得られる組成物は、炭素数４～２０のパーフルオロスルホン酸及びその塩の量が質量基準で２５ｐｐｂ未満であることが好ましい。１５ｐｐｂ以下であることがより好ましく、５ｐｐｂ以下であることが更に好ましく、５ｐｐｂ未満であることが特に好ましい。下限は特に限定されず、検出限界未満の量であってよい。

[0044] 上記パーフルオロスルホン酸及びその塩の量は、液体クロマトグラフィーにより測定できる。

[0045] 本開示は、対象物が充填された密閉容器の外側から、上記対象物に０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、上記対象物の臭気強度を２以下にする工程（ｂ）を含むことを特徴とする臭気除去方法（以下、第２の方法ともいう）にも関する。

第２の方法では、特定の線量の放射線を照射することにより、対象物の臭気を除去（低減）することができる。

[0046] 工程（ｂ）における上記放射線としては、電離性放射線であれば特に限定されず、電子線、紫外線、ガンマ線、Ｘ線、中性子線、高エネルギーイオン等が挙げられるが、電子線又はガンマ線が好ましい。

[0047] 工程（ｂ）における上記放射線の照射線量は、０．１～５００ｋＧｙである

。上記照射線量は、２００ｋＧｙ以下であることが好ましく、対象物がＰＴＦＥを含有している場合には、１５ｋＧｙ以下であることがより好ましい。また、０．５ｋＧｙ以上であることが好ましく、１．０ｋＧｙ以上であることがより好ましい。

[0048] 工程（ｂ）における上記放射線の照射温度としては、５～３２０℃が好ましく、３００℃以下がより好ましく、２６０℃以下が更に好ましい。経済的には常温で照射することが好ましい。

[0049] 工程（ｂ）における上記放射線の照射は、いかなる雰囲気中で実施してもよく、上記密閉容器内の雰囲気に応じて、例えば、空気中、不活性ガス中、真空中等で実施できる。

[0050] 上記密閉容器とは、密閉が可能な容器をいう。上記密閉容器には、ガスを吸排気するための配管が接続されていてもよく、放射線照射時には開放しない配管、蓋、バルブ、フランジ等が接続されていてもよい。また、その形状は特に限定されず、円柱状、角柱状、球状等であってよく、内容積可変な袋であってもよい。また、その素材も特に限定されず、金属、ガラス、ポリマー等であってよい。上記密閉容器は、放射線を透過し、かつ放射線の照射によって劣化しない材質・構造のものである必要があるが、耐圧容器である必要はない。

[0051] 工程（ｂ）において上記放射線を照射する対象となる対象物は、臭気強度が２超であってよい。臭気強度の上限は特に限定されないが、６である。

上記臭気強度は、環境省指針の「臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法」（環境庁公示６３号）にならい社内で行い、「６段階臭気強度表示法」で判定する。

[0052] 上記対象物は臭気物質を含む。上記臭気物質としては、特に限定されないが含フッ素化合物が挙げられる。例えば、フッ化水素（フッ化水素酸）、パーフルオロプロピオン酸等が挙げられる。

[0053] 上記対象物は、ポリマーを含むことが好ましい。

上記ポリマーとしては、第１の方法において例示したポリマーを挙げること

ができ、含フッ素ポリマーが好ましく、ＰＴＦＥがより好ましい。

[0054] 上記ポリマーの含有量は、上記対象物に対し、０～１００質量％未満であることが好ましい。上記含有量は０．０１質量％以上であってよい。

[0055] 工程（ｂ）においては、上記放射線の照射により、上記対象物の臭気強度を２以下にする。このメカニズムの詳細は明らかでないが、上記対象物に含まれる臭気物質が上記放射線の照射によって分解されるものと推測される。照射後の上記臭気強度は１以下であることが好ましい。上記臭気強度の下限は特に限定されないが、０であってよい。

[0056] 第２の方法は、例えば、ドラム容器や袋に充填された上記ポリマー等の臭気を除去するために好適に使用できる。

実施例

[0057] 次に実施例を挙げて本開示を更に詳しく説明するが、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0058] 実施例の各数値は以下の方法により測定した。

[0059] パーフルオロオクタン酸及びその塩（ＰＦＯＡ）の含有量

液体クロマトグラフ質量分析計（Ｗａｔｅｒｓ，　ＬＣ－ＭＳ　ＡＣＱＵＩＴＹ　ＵＰＬＣ／ＴＱＤ）を用い、パーフルオロオクタン酸及びその塩の含有量の測定を行った。測定サンプル１ｇにアセトニトリル５ｍｌを加え、６０分間の超音波処理を行い、パーフルオロオクタン酸を抽出した。得られた液相について、ＭＲＭ（Ｍｕｌｔｉｐｌｅ　Ｒｅａｃｔｉｏｎ　Ｍｏｎｉｔｏｒｉｎｇ）法を用いて測定した。移動相としてアセトニトリル（Ａ）と酢酸アンモニウム水溶液（２０ｍｍｏｌ／Ｌ）（Ｂ）を、濃度勾配（Ａ／Ｂ＝４０／６０－２ｍｉｎ－８０／２０－１ｍｉｎ）で送液した。分離カラム（ＡＣＱＵＩＴＹ　ＵＰＬＣ　ＢＥＨ　Ｃ１８　１．７μｍ）を使用し、カラム温度は４０℃、注入量は５μＬとした。イオン化法はＥＳＩ（Ｅｌｅｃｔｒｏｓｐｒａｙ　ｉｏｎｉｚａｔｉｏｎ）　Ｎｅｇａｔｉｖｅを使用し、コーン電圧は２５Ｖに設定し、プリカーサーイオン分子量／プロダクトイオン分子量は４１３／３６９を測定した。パーフルオロオクタン酸及びその塩の

含有量は外部標準法を用い、算出した。この測定における検出限界は５ｐｐｂである。

[0060] 臭気強度

環境省指針の「臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法」（環境庁公示６３号）にならい社内で行い、「６段階臭気強度表示法」で判定した。

[0061] 比較例１

ＰＦＯＡを１ｐｐｍ含有しているＰＴＦＥファインパウダーを用いた。

[0062] 実施例１

ＰＦＯＡを１ｐｐｍ含有しているＰＴＦＥファインパウダーにコバルト－６０γ線を１０ｋＧｙ照射した後、ＰＦＯＡ含有量を測定した。結果を表１に示す。

[0063] 実施例２

ＰＦＯＡを５０ｐｐｍ含有している水溶液にコバルト－６０γ線を１００ｋＧｙ照射した後、ＰＦＯＡ含有量を測定した。結果を表１に示す。

[0064] 実施例３

ＰＦＯＡを１００ｐｐｍ含有している水溶液にコバルト－６０γ線を２５０ｋＧｙ照射した後、ＰＦＯＡ含有量を測定した。結果を表１に示す。

[0065] 実施例４

ＰＦＯＡを１質量％含有している水溶液にコバルト－６０γ線を５００ｋＧｙ照射した後、ＰＦＯＡ含有量を測定した。結果を表１に示す。

[0066] 比較例２

ポリ袋に１００日間密閉したＰＴＦＥモールディングパウダーの臭気強度を測定した。結果を表１に示す。

[0067] 実施例５

ポリ袋に１００日間密閉したＰＴＦＥモールディングパウダーにコバルト－６０γ線を５ｋＧｙ照射した後、臭気強度を測定した。結果を表１に示す。

[0068]

[表1]

	対象物質	コバルト60γ線 照射量	PFOA含量	臭気強度
比較例1	PFOAを1ppm含有しているPTFEファインパウダー	0	1ppm	
実施例1	PFOAを1ppm含有しているPTFEファインパウダー	10kGy	検出限界以下	
実施例2	PFOAを50ppm含有している水溶液	100kGy	検出限界以下	
実施例3	PFOAを100ppm含有している水溶液	250kGy	検出限界以下	
実施例4	PFOAを1質量%含有している水溶液	500kGy	検出限界以下	
比較例2	ポリ袋に100日間密閉したPTFEモールディングパウダー	0		5
実施例5	ポリ袋に100日間密閉したPTFEモールディングパウダー	5kGy		1

請求の範囲

[請求項1] 炭素数４～２０の親水性化合物を含む組成物に、０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、前記組成物から前記親水性化合物を除去する工程（ａ）を含むことを特徴とする親水性化合物の除去方法。

[請求項2] 前記親水性化合物は、炭素数４～２０の含フッ素カルボン酸及びその塩、並びに、炭素数４～２０の含フッ素スルホン酸及びその塩からなる群より選択される少なくとも１種である請求項１記載の除去方法。

[請求項3] 前記組成物は、ポリマーを含む請求項１又は２記載の除去方法。

[請求項4] 前記ポリマーは含フッ素ポリマーである請求項３記載の除去方法。

[請求項5] 対象物が充填された密閉容器の外側から、前記対象物に０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、前記対象物の臭気強度を２以下にする工程（ｂ）を含むことを特徴とする臭気除去方法。

[請求項6] 前記対象物は、ポリマーを含む請求項５記載の臭気除去方法。

[請求項7] 前記ポリマーは含フッ素ポリマーである請求項６記載の臭気除去方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/003935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08J3/28(2006.01)i, A61L9/18(2006.01)i, C08F6/00(2006.01)i, C08F14/18(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)
Int.Cl. C08J3/00-28, C08F6/00-246/00, C08L, C08K

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2005-523964 A (LAUREL PRODUCTS, LLC) 11 August 2005, claims, paragraph [0054], examples 4-6 & US 2003/0199639 A1, claims, paragraph [0059], examples 4-6 & US 2004/0033358 A1 & WO 2003/091318 A1 & EP 1499664 A1 & CN 1646610 A & AU 2003216264 A & JP 2008-223036 A	1-4
X	JP 2005-154277 A (LNATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 June 2005, claims, paragraphs [0002], [0010], [0012], [0014], examples (Family: none)	1-4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 April 2019 (23.04.2019)	14 May 2019 (14.05.2019)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/003935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-83096 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 05 April 2007, claims, paragraphs [0002], [0005], [0010], [0012], [0015], examples (Family: none)	1-4
A	JP 2003-40805 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 February 2003, claims (Family: none)	1-4
A	JP 2002-327089 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 November 2002, claims (Family: none)	1-4
A	JP 2-501543 A (TRUSTEES OF BOSTON UNIVERSITY) 31 May 1990, entire text & US 4861484 A & GB 2225571 A & WO 1989/008079 A1 & EP 365615 A1 & CA 1335581 A	1-4
A	US 2013/0303650 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 14 November 2013, entire text & WO 2013/169561 A1 & CN 104284908 A	1-4
A	US 2013/0303652 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 14 November 2013, entire text & WO 2013/169562 A1	1-4
A	JP 2002-327068 A (JAPAN ATOMIC ENERGY RESEARCH INSTITUTE) 15 November 2002, entire text (Family: none)	1-4
P, A	WO 2018/026012 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 08 February 2018, entire text & JP 2018-24868 A & EP 3385309 A1 & CN 108473689 A	1-4
P, A	WO 2018/026017 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 08 February 2018, entire text & JP 2018-24869 A & EP 3388472 A1 & CN 108473688 A	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/003935

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-4

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/003935

<Continuation of Box No. III>

(Invention 1) Claims 1-4

Claims 1-4 have the special technical feature of a "hydrophilic compound removal method characterized by comprising step (a) for irradiating a composition containing a hydrophilic compound having 4-20 carbon atoms with 0.1-500 kGy radiation and removing said hydrophilic compound from said composition," and are thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 5-7

Claims 5-7 share with claim 1 classified as invention 1 the technical feature of "irradiating an object with 0.1-500 kGy radiation." However, said technical feature is so well-known that there is no need to cite any documents and does not make a contribution over the prior art, and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, there do not exist other identical or corresponding special technical features between these inventions.

In addition, claims 5-7 are not dependent on claim 1. In addition, claims 5-7 are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 5-7 cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 5-7 have the special technical feature of an odor removal method characterized by comprising step (b) for irradiating an object from the outside of a closed container filled with the object, wherein the object is radiated with 0.1-500 kGy radiation and the odor intensity of said object is at least 2," and are thus classified as invention 2.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００３９３５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/28(2006.01)i, A61L9/18(2006.01)i, C08F6/00(2006.01)i, C08F14/18(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/00-28, C08F6/00-246/00, C08L, C08K

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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	JP 2005-523964 A（ラウレル プロダクツ，エルエルシー）2005.08.11，特許請求の範囲、［００５４］、実施例４～６ & US 2003/0199639 A1，クレーム，[0059]，実施例４－６ & US 2004/0033358 A1 & WO 2003/091318 A1 & EP 1499664 A1 & CN 1646610 A & AU 2003216264 A & JP 2008-223036 A	1－4
X	JP 2005-154277 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2005.06.16，特許請求の範囲、［０００２］、［００１０］、［００１２］、［００１４］、実施例（ファミリーなし）	1－4

☑　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の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０４．２０１９	１４．０５．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｆ　９１６１
芦原　ゆりか
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2007-83096 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2007.04.05, 特許請求の範囲、［０００２］、［０００５］、［００１０］、［００１２］、［００１５］、実施例（ファミリーなし）	1－4
A	JP 2003-40805 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2003.02.13, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1－4
A	JP 2002-327089 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2002.11.15, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1－4
A	JP 2-501543 A（トラステイーズ・オブ・ボストン・ユニバーシテイ）1990.05.31, 全文 & US 4861484 A & GB 2225571 A & WO 1989/008079 A1 & EP 365615 A1 & CA 1335581 A	1－4
A	US 2013/0303650 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2013.11.14, 全文 & WO 2013/169561 A1 & CN 104284908 A	1－4
A	US 2013/0303652 A1 (E I DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2013.11.14, 全文 & WO 2013/169562 A1	1－4
A	JP 2002-327068 A（日本原子力研究所）2002.11.15, 全文 (ファミリーなし)	1－4
P, A	WO 2018/026012 A1（ダイキン工業株式会社）2018.02.08, 全文 & JP 2018-24868 A & EP 3385309 A1 & CN 108473689 A	1－4
P, A	WO 2018/026017 A1（ダイキン工業株式会社）2018.02.08, 全文 & JP 2018-24869 A & EP 3388472 A1 & CN 108473688 A	1－4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００３９３５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項１－４

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

＜第Ⅲ欄の続き＞

（発明１）請求項１－４
　請求項１－４は、「炭素数４～２０の親水性化合物を含む組成物に、０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、前記組成物から前記親水性化合物を除去する工程（ａ）を含むことを特徴とする親水性化合物の除去方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明１に区分する。

（発明２）請求項５－７
　請求項５－７は、発明１に区分された請求項１と、「対象物に０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射する」という共通の技術的特徴を有しているが、当該技術的特徴は、文献を示すまでもなく周知事項であり、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。
　さらに、請求項５－７は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項５－７は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
　したがって、請求項５－７は発明１に区分できない。
　そして、請求項５－７は、「対象物が充填された密閉容器の外側から、前記対象物に０．１～５００ｋＧｙの放射線を照射して、前記対象物の臭気強度を２以下にする工程（ｂ）を含むことを特徴とする臭気除去方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明２に区分する。