

(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1月24日(24.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/017487 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 27/18 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/027356

(22) 国際出願日: 2018年7月20日(20.07.2018)

(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 2017-142262 2017年7月21日(21.07.2017) JP

(71) 出願人: 東邦化成株式会社 (TOHO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6391031 奈良県大和郡山市今国府町6番2号 Nara (JP). 大陽日酸株式会社 (TAIYO NIPPON SANSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山本 弘和 (YAMAMOTO, Hirokazu); 〒6391031 奈良県大和郡山市今国府町6番2号 東邦化成株式会社内 Nara (JP). 中川 喬文 (NAKAGAWA, Takafumi); 〒6391031 奈良県大

和郡山市今国府町6番2号 東邦化成株式会社内 Nara (JP). 伊丹 宏貴 (ITAMI, Hirotaka); 〒6391031 奈良県大和郡山市今国府町6番2号 東邦化成株式会社内 Nara (JP). 野口 勇 (NOGUCHI, Isamu); 〒6391031 奈良県大和郡山市今国府町6番2号 東邦化成株式会社内 Nara (JP). 高田 克則 (TAKADA, Katsunori); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 幸田 祥人 (KODA, Yasuhito); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP). 坂井 徹 (SAKAI, Toru); 〒1428558 東京都品川区小山一丁目3番26号 大陽日酸株式会社内 Tokyo (JP).

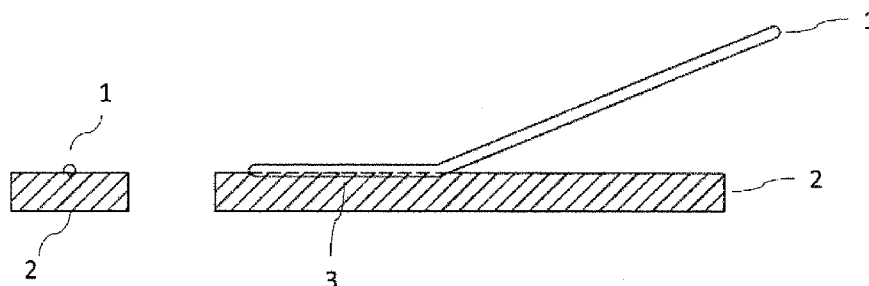
(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).

(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,

(54) Title: COMPOSITE RESIN MATERIAL AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 複合樹脂材料および成形体

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a resin material with which it is possible to achieve a resin molded article having low volume resistivity, and excellent weldability and cleanliness, as well as being less likely to exhibit increased volume resistivity when subjected to SPM cleaning and other treatments. The present invention provides a composite resin material including modified polytetrafluoroethylene, and carbon nanotubes, and having an average particle size of 500 μm or less.

(57) 要約: 本発明は、低い体積抵抗率を有し、溶接性およびクリーン性に優れると共に、SPM洗浄処理等を行っても体積抵抗率が増加しにくい樹脂成形体を与える樹脂材料を提供することを課題とする。本発明は、変性ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンナノチューブを含み、500 μm 以下の平均粒子径を有する、複合樹脂材料を提供する。

[続葉有]

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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：複合樹脂材料および成形体

技術分野

[0001] 本特許出願は、日本国特許出願第2017-142262号（2017年7月21日出願）に基づくパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、上記出願に記載された内容の全体が、本明細書中に組み込まれるものとする。

本発明は変性ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンナノチューブを含む複合樹脂材料および該複合樹脂材料を用いて作成された成形体に関する。

背景技術

[0002] 半導体部品や自動車部品等の分野において、樹脂材料とカーボンナノチューブ等のカーボンナノ材料とを複合化させた新しい導電性材料の開発、実用化が期待されている。カーボンナノ材料の導電性材料への利用にあたっては、樹脂材料に対するカーボンナノ材料の分散性が問題となる場合があり、カーボンナノ材料の分散性向上を目的とする種々の試みがなされている。

[0003] 例えば、特許文献1には、亜臨界または超臨界状態の二酸化炭素を使用する、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂の粒子とカーボンナノ材料とを含む複合樹脂材料粒子の製造方法が記載されている。特許文献2には、ケトン系溶媒を使用してポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂の粒子とカーボンナノ材料とを複合化させる複合樹脂粒子の製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-34591号公報

特許文献2：特開2015-30821号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 半導体部品に金属不純物や表面吸着化学物質等の汚染物質が含まれていると、該半導体部品から得られる半導体製品の信頼性に悪影響を及ぼし得る。そのため、半導体の製造においては、金属不純物や表面吸着化学物質等の汚染物質をウェーハ等から除去するための洗浄工程が重要な工程とされており、種々の洗浄方法が検討されている。例えば、代表的な洗浄方法として、硫酸および過酸化水素等を用いるSPM洗浄などが行われている。本発明者らは、カーボンナノ材料を含む導電性材料を用いて作製された成形体を例えばSPM洗浄処理すると、体積抵抗率が増加して導電性が低下する場合があることを見出した。そこで、本発明者らは、SPM洗浄処理等を行っても体積抵抗率が増加しにくい材料について検討した。
- [0006] さらに、半導体の製造において、金属不純物や表面吸着化学物質等の汚染物質の混入を回避する観点で、半導体の製造に使用する原料や製造設備に由来して混入し得る汚染物質を低減することも考えられる。その方法として、例えば、半導体の製造設備内壁に樹脂を貼り合わせることにより、製造設備内壁に由来する汚染物質の混入を防止できる可能性がある。しかし、製造設備内壁に対する樹脂の屈曲性や溶接性が不十分であるために、製造設備内壁と樹脂との十分な密着性が得られないという課題がある。また、例えば半導体の製造に使用する有機溶媒を内壁に樹脂を貼り合せた製造設備に貯蔵する場合には、内容物である有機溶媒が帯電することによる引火の問題が生じる場合がある。さらに、内壁として使用する樹脂自体に由来して、有機溶媒中に汚染物質が混入する可能性もある。
- [0007] 帯電防止性材料または導電性材料の製造においては、体積抵抗率を低下させる目的で樹脂にカーボンファイバーやカーボンブラック等の導電性材料等を添加する試みがなされている。しかし、このような導電性材料を使用する場合には、所望の帯電防止性または導電性を達成するために必要な導電性材料の量が多いために、導電性材料の脱落等の問題が生じる場合があり、クリーン性が十分であるとはいえない。また、このような導電性材料を多量に含む樹

脂を溶接に使用する場合、樹脂中の導電性材料が溶接面の密着性を妨げる要因となり得る。

さらに、帯電防止性材料または導電性材料の製造において、体積抵抗率を低下させる目的で樹脂にカーボンファイバーやカーボンブラック等の導電性材料等を添加すると、樹脂本来の機械的強度が変化する場合がある。例えばカーボンファイバーを添加する場合、繊維状の材料が樹脂中に含まれることにより、圧縮強度や圧縮弾性率は高くなる傾向があるものの、引張強度や引張伸びが低下する傾向があり、特に屈曲性が要求される用途ではこのような機械的強度の変化は望ましくない。

[0008] したがって本発明は、低い体積抵抗率を有し、溶接性およびクリーン性に優れると共に、SPM洗浄処理等を行っても体積抵抗率が増加しにくい樹脂成形体を与える樹脂材料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

[0009] 本発明者らは、以下に説明する本発明の複合樹脂材料により上記目的を達成できることを見出した。

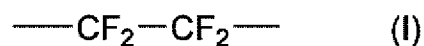
すなわち、本発明は以下の好適な態様を包含する。

〔１〕変性ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンナノチューブを含み、 $500\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する、複合樹脂材料。

〔２〕複合樹脂材料の総量に基づいて $0.01\sim 2.0$ 質量％のカーボンナノチューブを含む、前記〔１〕に記載の複合樹脂材料。

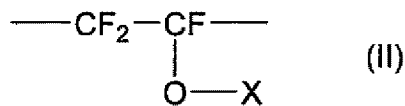
〔３〕変性ポリテトラフルオロエチレンは、式（Ⅰ）：

[化1]



で表されるテトラフルオロエチレン単位と、式（ⅠⅠ）：

[化2]



〔式中、Xは、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数4～9のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す〕

で表されるパーフルオロビニルエーテル単位とを有する化合物である、前記〔1〕または〔2〕に記載の複合樹脂材料。

〔4〕変性PTFEに含まれる式（II）で表されるパーフルオロビニルエーテル単位の量は、変性ポリテトラフルオロエチレンの全質量に基づいて、好ましくは0.01～1質量%である、前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の複合樹脂材料。

〔5〕BET法により測定して0.5～9.0m²/gの比表面積を有する、前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の複合樹脂材料。

〔6〕JIS K6911に従い測定して10¹¹Ω・cm以下の体積抵抗率を有する、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の複合樹脂材料。

〔7〕変性ポリテトラフルオロエチレンは16J/g以上の結晶化熱を有する、前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の複合樹脂材料。

〔8〕前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の複合樹脂材料を用いて作成された成形体。

〔9〕成形体は、板、棒、フィルム、シート、塊、管形状からなる群から選択される形状を有する、前記〔8〕に記載の成形体。

〔10〕複合樹脂材料は、亜臨界または超臨界状態の二酸化炭素またはケトン系溶媒を用いて変性ポリテトラフルオロエチレンの粒子とカーボンナノチューブとを複合化することにより製造された材料である、前記〔1〕に記載の複合樹脂材料。

発明の効果

[0010] 本発明の複合樹脂材料を用いて作製した成形体は、低い体積抵抗率を有し

、溶接性およびクリーン性に優れると共に、SPM洗浄処理等を行っても体積抵抗率が増加しにくい。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の複合樹脂材料の溶接強度を測定するための測定試料を示す図である。

[図2]本発明の複合樹脂材料の溶接強度の測定方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更、追加、削除をすることができる。

[0013] 本発明の複合樹脂材料は、変性ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンナノチューブを含む。本発明の複合樹脂材料は、変性ポリテトラフルオロエチレンとカーボンナノチューブを複合化させた材料であり、変性ポリテトラフルオロエチレン粒子の少なくとも表面および／または表層にカーボンナノチューブが存在する。例えば、変性ポリテトラフルオロエチレンの粒子表面にカーボンナノチューブの少なくとも一部が担持または埋没されている。カーボンナノチューブは、変性ポリテトラフルオロエチレンの粒子表面に付着して担持されていてもよいし、一部が埋没して担持されていてもよいし、変性ポリテトラフルオロエチレン粒子の表層に完全に埋没していてもよい。

[0014] 本発明の複合樹脂材料の平均粒子径は、 $500\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が $500\mu\text{m}$ より大きいと、カーボンナノチューブが均一に分散した成形体が得られず、特に薄い成形体においては、成形体の体積抵抗率を十分に低減することができない。本発明の複合樹脂材料の平均粒子径は、好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以下、極めて好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が上記の上限以下であると、最終的に得られる成形体の体積抵抗率を効率的に低下させやすいため好ましい。ここで、本明細書に

において体積抵抗率を効率的に低下させやすいとは、例えば少量のカーボンナノチューブで高い体積抵抗率の低減効果が得られることを意味し、言い換えると、配合したカーボンナノチューブの添加量あたりに換算した体積抵抗率の低減効果が高いことを意味する。本発明の複合樹脂材料の平均粒子径の下限値は特に限定されないが、通常 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。複合樹脂材料の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における積算値 50 % での粒子径を意味するメジアン径 (D_{50}) であり、レーザー回折散乱式粒度分布装置を用いて測定される。本発明の複合樹脂材料は、上記平均粒子径を有することからも明らかなように、粒子状の複合樹脂材料である。

[0015] 本発明の複合樹脂材料は、変性ポリテトラフルオロエチレンとカーボンナノチューブを複合化させ、上記の範囲の平均粒子径を有することにより、本発明の複合樹脂材料を用いて作製した成形体の体積抵抗率を効果的に低下させ、成形体に帯電防止性および／または導電性を付与することができる。また、SPM洗浄処理等による体積抵抗率の増加が起こりにくい。さらに、少量のカーボンナノチューブを複合化させることで、体積抵抗率を効果的に低下させることができるため、クリーン性に優れる。さらに、上記構成を有する本発明の複合樹脂材料を用いることにより、例えば本発明の複合樹脂材料を溶接材料として用いた場合に、高い溶接強度を有する溶接性に優れる樹脂成形体を得られる。また、本発明の複合樹脂材料はSPM洗浄処理等により体積抵抗率の増加が起こりにくいことから、SPM洗浄処理等により複合樹脂材料が変性しにくいと考えられる。そのため、本発明の複合樹脂材料は、SPM洗浄処理（硫酸過水洗浄処理：硫酸と過酸化水素水の混合液を用いる洗浄処理）等を行っても機械的強度が低下しにくいという特徴も兼ね備えていると考えられる。さらに、上記構成を有する本発明の複合樹脂材料は、高い屈曲性も兼ね備えていると考えられる。

[0016] 本発明の複合樹脂材料を用いて得た成形体は、上記のように、低い体積抵抗率を有することに加えて、SPM洗浄処理等に対する耐性を有し、溶接性およびクリーン性に優れる。そのため、半導体の製造における洗浄工程に使

用する成形体として、半導体の製造設備内壁に貼り合わせる成形体として、半導体の製造に使用する有機溶媒等の薬液を貯蔵する製造設備に貼り合わせる成形体として適している。これにより、これら成形体により帯電防止効果および／または導電性が得られると共に、半導体洗浄工程用設備または半導体製造用設備に由来する汚染物質の混入を防止することができる。成形体と接触し得る薬液としては、特に限定されず、半導体洗浄工程および半導体製造工程に使用される種々の薬液、例えば硫酸および過酸化水素等のSPM洗浄液、有機溶媒等が挙げられる。具体的には、薬液は、例えば有機溶媒、可燃性液体、酸性液体、塩基性液体、中性液体、水溶液、導電性液体からなる群から選択される少なくとも1種を含んでよい。

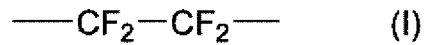
[0017] 有機溶媒は、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）等を含む。可燃性液体は、例えば、イソプロピルアルコール（IPA）、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）等を含む。酸性液体は、例えば、塩酸、硝酸、フッ酸、硫酸、過酸化水素水等を含む。塩基性液体は、例えば、アンモニア水等を含む。中性液体は、例えば、オゾン水、いわゆる水、超純水、純水、脱イオン水、イオン交換水、蒸留水等を含む。水溶液は、例えば、塩酸、硝酸、フッ酸、硫酸、アンモニア水、過酸化水素水、オゾン水等を含む。導電性液体は、例えば、塩酸、硝酸、フッ酸、硫酸、アンモニア水、いわゆる水、イオン交換水、脱イオン水、純水等を含む。

成形体と接触し得る薬液は、好ましくは有機溶媒である。有機溶媒は、例えば半導体製造等において使用される薬液であり、半導体製造の用途においては、薬液に帯電する静電気や微量の混入物による汚染であっても問題となるため、本発明の成形体の利点をより発揮しやすい。成形体と接触し得る薬液は、導電性液体であってもよい。

[0018] 本発明の複合樹脂材料に含まれる変性ポリテトラフルオロエチレン（以下において、「変性PTFE」とも称する）としては、テトラフルオロエチレ

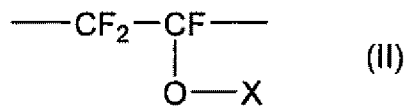
ンに由来する式 (I) :

[化3]



で表されるテトラフルオロエチレン単位に加えて、例えば式 (II) :

[化4]



[式中、Xは、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数4～9のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す]

で表されるパーフルオロビニルエーテル単位を含有する変性ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

[0019] 式 (II) 中のXとしては、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数4～9のパーフルオロアルコキシアルキル基が挙げられる。炭素数1～6のパーフルオロアルキル基としては、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基が挙げられる。炭素数4～9のパーフルオロアルコキシアルキル基としては、パーフルオロ2-メトキシプロピル基、パーフルオロ2-プロポキシプロピル基が挙げられる。変性PTFEの熱的安定性を高めやすい観点からは、Xは、好ましくはパーフルオロプロピル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロメチル基であり、より好ましくはパーフルオロプロピル基である。変性PTFEは、1種類の式 (II) で表されるパーフルオロビニルエーテル単位を有していてもよいし、2種以上の式 (II) で表されるパーフルオロビニルエーテル単位を有していてもよい。

[0020] 変性PTFEに含まれる式 (II) で表されるパーフルオロビニルエーテル単位の量は、変性ポリテトラフルオロエチレンの全質量に基づいて、好ましくは0.01～1質量%、より好ましくは0.03～0.7質量%、さらに

好ましくは0.03～0.2質量%である。式(11)で表されるパーフルオロビニルエーテル単位の量が上記の範囲内である場合、複合樹脂材料から得た成形体の屈曲性と溶接性を高めやすいため好ましい。上記パーフルオロビニルエーテル単位の量は、例えば特性吸収 $1040\sim890\text{ cm}^{-1}$ の範囲で赤外分光分析を行うことにより測定される。

[0021] 本発明の複合樹脂材料において、変性PTFEの融点は、好ましくは $300\sim380^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $320\sim380^{\circ}\text{C}$ 、さらにより好ましくは $320\sim350^{\circ}\text{C}$ である。融点が上記の下限以上であると、成形性を向上しやすいため好ましく、上記の上限以下であると、樹脂の最適な機械的特性を得やすいため好ましい。変性PTFEの融点は、ASTM-D4591に準拠し、示差走査熱量計(DSC)を用いて測定できる融解熱ピークの温度として求めた値である。

[0022] 本発明の複合樹脂材料において、変性PTFEの結晶化熱は、好ましくは 16 J/g 以上、より好ましくは $16\sim25\text{ J/g}$ 、さらにより好ましくは $18\sim23.5\text{ J/g}$ である。上記結晶化熱は、示差走査型熱量計(例えば島津製作所製「DSC-50」)により測定される。具体的には、約 3 mg の試料を $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度にて 250°C まで昇温させ、一旦保持し、さらに $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度にて 380°C まで昇温させることにより結晶を融解させた後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温させた際に測定される結晶化点のピークから熱量に換算して測定される。

[0023] 本発明の複合樹脂材料に含まれる変性PTFEの量は、複合樹脂材料の総量に基づいて好ましくは98.0質量%以上、より好ましくは99.0質量%以上、さらに好ましくは99.5質量%以上、特に好ましくは99.8質量%以上である。変性PTFEの量が上記の下限以上であると、複合樹脂材料の機械的特性および成形性を高めやすいため好ましい。変性PTFEの量の上限は、特に限定されないが、99.99質量%程度以下である。複合樹脂材料に含まれる変性PTFEの量は、炭素成分分析法により測定される。

[0024] 本発明の複合樹脂材料に含まれるカーボンナノチューブ(以下において「

CNT」とも称する)は、炭素原子の六員環で構成される1枚または複数枚のグラフェンシートが円筒状に巻かれた構造を有する。CNTは、1枚のグラフェンシートが同心円状に巻かれた単層CNT(シングルウォールカーボンナノチューブ)、または、2枚以上の複数のグラフェンシートが同心円状に巻かれた多層CNT(マルチウォールカーボンナノチューブ)である。上記のカーボンナノ材料を単独で用いてもよいし、これらを組み合わせて用いてもよい。変性PTFEの粒子と複合化させやすく、体積抵抗率を低くしやすい観点からは、カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブであることがより好ましい。

[0025] 本発明の複合樹脂材料に含まれるカーボンナノチューブの量は、複合樹脂材料の総量に基づいて好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.015質量%以上、さらに好ましくは0.02質量%以上、特に好ましくは0.025質量%以上である。カーボンナノチューブの量が上記の下限以上であると、帯電防止性または導電性を高めるために体積抵抗率を低下させやすいため好ましい。また、カーボンナノチューブの量は、複合樹脂材料の総量に基づいて好ましくは2質量%以下、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.2質量%以下である。カーボンナノチューブの量が上記の上限以下であると、体積抵抗率を効率的に低下させやすいため好ましい。複合樹脂材料に含まれるカーボンナノチューブの量は、炭素成分分析法により測定される。

[0026] 本発明の複合樹脂材料の比表面積は、JIS Z 8830に準拠し測定して、好ましくは0.5~9.0 m²/g、より好ましくは0.8~4.0 m²/g、さらにより好ましくは1.0~3.0 m²/g、特に好ましくは1.0~2.0 m²/gである。比表面積が上記の下限以上であると、変性PTFE粒子とカーボンナノチューブとの密着性を高めやすい観点から好ましく、上記の上限以下であると、複合樹脂材料の製造しやすさ、および、体積抵抗率を効率的に低下させやすい観点から好ましい。複合樹脂材料の比表面積は、具体的には、定容量式ガス吸着法である比表面積/細孔分布測定装置(例えば日

本ベル製BELSORP-mini II)を用いて、一般的な比表面積の測定方法であるBET法により測定した。

[0027] 本発明の複合樹脂材料の体積抵抗率は、本発明の複合樹脂材料が帯電防止性が求められる用途に使用される一態様において、JIS K 6911に従い測定して、好ましくは $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらにより好ましくは $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に好ましくは $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。体積抵抗率が上記の上限以下であると良好な帯電防止性を得られる。また、本発明の複合樹脂材料の体積抵抗率は、本発明の複合樹脂材料が導電性が求められる用途に使用される一態様において、JIS K 6911に従い測定して好ましくは $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $1.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、さらにより好ましくは $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。体積抵抗率が上記の上限以下であると良好な導電性を得られる。複合樹脂材料の体積抵抗率の下限値は特に限定されず、0以上であってよいが、通常 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。複合樹脂材料の体積抵抗率は、JIS K 6911に従い成形素材または切削加工した試験片を用いて、抵抗率計（例えば三菱化学アナリテック製「ロレスタ」または「ハイレスタ」）により測定される。例えば圧縮成形（コンプレッション成形）により作製した $\phi 110 \times 10 \text{ mm}$ の試験片を用いて測定した場合に、複合樹脂材料が上記体積抵抗率を示すことが好ましい。

[0028] 本発明の複合樹脂材料によれば、理由は明らかではないが、少量のカーボンナノチューブを添加することで、所望の帯電防止性または導電性を達成することができる。そのため、本発明の複合樹脂材料はクリーン性に優れる。また、本発明の複合樹脂材料から製造した成形体を溶接に使用する場合であっても、溶接面に存在する導電性材料の量が少ないため、密着性の低下を回避することができる。さらに、本発明の複合樹脂材料によれば、上記好ましい範囲の体積抵抗率を有する場合であっても、樹脂が本来有する機械的強度を維持しやすい。具体的には、本発明の複合樹脂材料は、以下のような機械的強度を有することが好ましい。

- [0029] 本発明の複合樹脂材料の引張弾性率は、好ましくは200～800MPa、より好ましくは300～600MPa、さらにより好ましくは400～500MPaである。複合樹脂材料の引張弾性率は、JIS K7137-2-Aに従いダンベル試験片を用いて、5kN荷重、1mm/minの速度にて、引張試験機（例えば株式会社エー・アンド・デイ製「テンシロン万能材料試験機」）にて測定される。
- [0030] 本発明の複合樹脂材料の引張強度は、好ましくは10～50MPa、より好ましくは20～40MPa、さらにより好ましくは25～35MPaである。複合樹脂材料の引張強度は、上記引張弾性率と同様の試験片および試験機を用いて測定される。
- [0031] 本発明の複合樹脂材料の引張伸び（破断点）は、好ましくは100～500%、より好ましくは150～450%、さらにより好ましくは150～400%、特に好ましくは200～400%である。複合樹脂材料の引張伸びは、上記引張弾性率と同様の試験片および試験機を用いて測定される。
- [0032] 本発明の複合樹脂材料の圧縮弾性率は、好ましくは200～1000MPa、より好ましくは300～800MPa、さらにより好ましくは400～600MPaである。複合樹脂材料の圧縮弾性率は、 $\phi 8 \times 20$ mmの試験片を用いて、5kN荷重、1mm/minの速度にて、圧縮試験機（例えば株式会社エー・アンド・デイ製「テンシロン万能材料試験機」）にて測定される。
- [0033] 本発明の複合樹脂材料の圧縮強度（1%変形）は、好ましくは3～10MPa、より好ましくは4～8MPa、さらにより好ましくは5～6MPaである。複合樹脂材料の圧縮強度は、上記圧縮弾性率と同様の試験片および試験機を用いて測定される。
- [0034] 本発明の複合樹脂材料の圧縮強度（25%変形）は、好ましくは10～40MPa、より好ましくは20～40MPa、さらにより好ましくは25～35MPaである。複合樹脂材料の圧縮強度は、上記圧縮弾性率と同様の試験片および試験機を用いて測定される。

- [0035] 本発明の複合樹脂材料の曲げ弾性率は、好ましくは200～1000MPa、より好ましくは400～800MPa、さらにより好ましくは500～600MPaである。複合樹脂材料の曲げ弾性率は、厚さ4mm×幅10mm×長さ80mmの試験片を用いて、5kN荷重、10mm/minの速度にて、曲げ試験機（例えば株式会社エー・アンド・デイ製「テンシロン万能材料試験機」）にて測定される。
- [0036] 本発明の複合樹脂材料の曲げ強度は、好ましくは50～90MPa、より好ましくは65～80MPa、さらにより好ましくは65～75MPaである。複合樹脂材料の曲げ強度は、上記曲げ弾性率と同様の試験片および試験機を用いて測定される。別の一態様において、本発明の複合樹脂材料の曲げ強度は、好ましくは10～40MPa、より好ましくは10～30MPa、さらにより好ましくは15～25MPaである。複合樹脂材料の曲げ強度は、上記曲げ弾性率と同様の試験片および試験機を用いて測定される。
- [0037] 本発明の複合樹脂材料の溶接強度は、好ましくは5～20MPa、より好ましくは8～20MPa、さらにより好ましくは10～15MPaである。複合樹脂材料の溶接強度の測定方法は、実施例に記載される通りであり、PFA溶接棒に対する溶接強度として、引張試験機（例えば株式会社エー・アンド・デイ製「テンシロン万能材料試験機」）にて測定される。
- [0038] 上記機械的強度を測定するための各試験片の製造方法を説明する。本発明の複合樹脂材料を用いた成形体を試験片とする。該試験片は、未焼成圧縮成形体に焼成処理を施す方法で製造する。
- [0039] 上記「未焼成圧縮成形体」は、本発明の複合樹脂材料を、必要に応じて適切な前処理（例えば、予備乾燥、造粒等）を行った後、金型に入れて圧縮して製造する。上記未焼成圧縮成形体を製造するために圧縮する際の加圧としては、好ましくは0.1～100MPa、より好ましくは1～80MPa、さらにより好ましくは5～50MPaである。
- [0040] 上記「未焼成圧縮成形体」を複合樹脂材料の融点以上の温度にて焼成し、試験片を製造する。焼成温度は未焼成圧縮成形体の寸法や焼成時間等にもよる

が、好ましくは345～400℃、より好ましくは360～390℃である。未焼成圧縮成形体を焼成炉内に入れ、好ましくは上記焼成温度で焼成して、焼成圧縮成形体を製造する。得られた成形体をそのまま試験片として用いてもよいし、該成形体から切削加工等を行い試験片を作製してもよい。

[0041] 本発明の複合樹脂材料は、変性ポリテトラフルオロエチレンとカーボンナノチューブを複合化させた材料である。本発明の複合樹脂材料を製造するための方法は、好ましくは上記のような物性を有し、変性ポリテトラフルオロエチレンの少なくとも表面および／または表層にカーボンナノチューブが存在する複合樹脂材料が得られる限り特に限定されない。例えば、特開2014-34591号に記載されるような方法で亜臨界または超臨界状態の二酸化炭素を用いて、または、特開2015-30821号に記載されるような方法でケトン系溶媒を用いて、変性ポリテトラフルオロエチレンの粒子とカーボンナノチューブとを複合化することにより製造することができる。

[0042] 本発明の複合樹脂材料は、亜臨界または超臨界状態の二酸化炭素またはケトン系溶媒を用いて変性ポリテトラフルオロエチレンの粒子とカーボンナノチューブとを複合化することにより製造された、500μm以下の平均粒子径を有する複合樹脂材料であることが好ましい。上記製造方法を用いることにより、変性ポリテトラフルオロエチレンの少なくとも表面および／または表層にカーボンナノチューブが存在する複合樹脂材料が得られていると考えられる。その結果、このような複合樹脂材料を用いて得た成形体において、体積抵抗率を低下させやすく、溶接性およびクリーン性を高めやすく、SPM洗浄処理等を行っても体積抵抗率が増加しにくくなる。

[0043] 亜臨界または超臨界状態の二酸化炭素を用いて変性ポリテトラフルオロエチレンの粒子とカーボンナノチューブとを複合化する製造方法について、以下に具体的に説明する。まず第1工程において、カーボンナノチューブを溶媒に分散させて、カーボンナノチューブ分散液を調製する。溶媒としては、水、アルコール系溶媒（エタノール、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等）、エステル系溶媒（酢酸エチル等）、

エーテル系溶媒（ジエチルエーテル、ジメチルエーテル等）、ケトン系溶媒（メチルエチルケトン、アセトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノン等）、脂肪族炭化水素系溶媒（ヘキサン、ヘプタン等）、芳香族炭化水素系溶媒（トルエン、ベンゼン等）、塩素化炭化水素系溶媒（ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）が挙げられる。1種類の溶媒を使用してもよいし、2種以上の溶媒を組み合わせ使用してもよい。変性ポリテトラフルオロエチレンとカーボンナノチューブとを複合化させやすい観点からは、変性ポリテトラフルオロエチレンの粒子表面を膨潤させやすい溶媒を使用することが好ましく、具体的にはケトン系溶媒を使用することが好ましい。

[0044] カーボンナノチューブ分散液に含まれる溶媒の量は、溶媒中にカーボンナノチューブを単一分散させやすい観点から、カーボンナノチューブ分散液に含まれるカーボンナノチューブ100質量部に対して、好ましくは20,000～1,000,000質量部、より好ましくは30,000～300,000質量部、さらにより好ましくは50,000～200,000質量部である。

[0045] 本発明の複合樹脂材料の製造に使用するカーボンナノチューブは、好ましくは50～600 μ m、より好ましくは50～300 μ m、さらにより好ましくは100～200 μ mの平均長さを有する。カーボンナノチューブの平均長さは、走査型電子顕微鏡（SEM、FE-SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）により測定される。

[0046] カーボンナノチューブは、従来の製造方法によって製造できる。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法などの気相成長法、気相流動法、一酸化炭素を高温高压化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPco法、オイルファーネス法等が挙げられる。市販のカーボンナノチューブ、例えばNanocyl製「NC7000」を使用してもよい。

[0047] 溶媒にカーボンナノチューブを分散させる際、カーボンナノチューブの分

散性を高める目的で分散剤を使用してもよい。分散剤としては、例えばアクリル系分散剤、ポリビニルピロリドン、ポリアニリンスルホン酸等の合成ポリマー、DNA、ペプチド、有機アミン化合物等が挙げられる。1種類の分散剤を使用してもよいし、2種以上の分散剤を組み合わせ使用してもよい。最終的に得られる成形体中に残存する分散剤の量を低減しやすい観点からは、分散剤が、本発明の複合樹脂材料の成形温度よりも低い温度の沸点を有することが好ましい。分散剤を使用する場合、カーボンナノチューブ分散液に含まれる分散剤の量は、カーボンナノチューブ、溶媒および分散剤の種類や量によって適宜選択してよい。例えば、使用する分散剤の量は、カーボンナノチューブ100質量部に対して好ましくは100～6,000質量部、より好ましくは200～3,000質量部、さらにより好ましくは300～1,000質量部である。

[0048] 上記第1工程において水を溶媒として用いる場合、後述する第2工程の前に、カーボンナノチューブ分散液をアルコール系溶媒等と混合する。これは、続く第2工程において添加する変性PTFE粒子と水との親和性が低く、溶媒として水を用いるカーボンナノチューブ分散液中に変性PTFE粒子を分散させることが難しいためである。そこで、アルコール系溶媒を混合することにより、変性PTFE粒子とカーボンナノチューブ分散液との親和性を高めることができる。

[0049] 次に、第2工程において、カーボンナノチューブ分散液に変性PTFE粒子を添加し攪拌して、カーボンナノチューブおよび変性PTFE粒子が分散した混合スラリーを調製する。

[0050] カーボンナノチューブ分散液に変性PTFE粒子を添加すると、分散液中のカーボンナノチューブが変性PTFE表面に緩やかに吸着する。ここで、溶媒の温度、カーボンナノチューブおよび変性PTFE粒子の分散濃度、変性PTFE粒子の添加速度等を適宜調整することにより、カーボンナノチューブおよび変性PTFE粒子の高い分散状態を維持しつつ、カーボンナノチューブを変性PTFE表面に吸着させることができる。このような方法によ

り、カーボンナノチューブを、低い添加濃度であっても、変性PTFE粒子の表面に均一に分散させることができる。また、長尺のカーボンナノチューブを用いる場合であっても、その性質を損なうことなく、変性PTFE粒子の表面に均一に分散させることができる。変性PTFE粒子の添加は、変性PTFE粒子をそのまま添加してもよいし、変性PTFE粒子を溶媒にあらかじめ分散させた変性PTFE粒子の分散液の形態で添加してもよい。

[0051] 本発明の複合樹脂材料の製造に使用する変性PTFE粒子は、好ましくは $5\sim500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim250\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $10\sim100\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10\sim50\mu\text{m}$ 、極めて好ましくは $15\sim30\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する。変性PTFE粒子の平均粒子径が上記の上限以下であることが、複合樹脂材料から作製した成形体におけるカーボンナノチューブの分散性を高めやすく、帯電防止性および／または導電性を均一に高めやすいため好ましい。変性PTFE粒子の平均粒子径が上記の下限以上であることが、複合樹脂材料の製造しやすさの観点から好ましい。変性PTFE粒子の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒子径を意味するメジアン径 (D_{50}) であり、レーザー回折散乱式粒度分布装置を用いて測定される。

[0052] 本発明の複合樹脂材料の製造に使用する変性PTFE粒子は、JIS Z 8830に従い測定して好ましくは $0.5\sim9.0\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.8\sim4.0\text{m}^2/\text{g}$ 、さらにより好ましくは $1.0\sim3.0\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。変性PTFE粒子の比表面積が上記の上限以下であることが、変性PTFE粒子とカーボンナノチューブとの密着性を高めやすい観点から好ましく、上記の下限以上であることが、複合樹脂材料の製造しやすさの観点から好ましい。変性PTFE粒子の比表面積は、具体的には、定容量式ガス吸着法である比表面積/細孔分布測定装置を用いて、一般的な比表面積の測定方法であるBET法により測定される。

[0053] 本発明の複合樹脂材料における変性PTFEについて上記に述べた、変性PTFEの構造、融点に関する記載は、これらは複合化前後で変化しない特

性であるため、本発明の複合樹脂材料の製造に使用する変性 P T F E 粒子についても同様にあてはまる。

[0054] 上記好ましい範囲の平均粒子径や比表面積を有する変性 P T F E の粒子の製造方法は特に限定されず、例えば、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとを共重合する方法が挙げられる。重合方法は、懸濁重合であることが好ましい。変性 P T F E の粒子を製造する方法としては、上記重合により得た反応性重合体を含む分散液を噴霧乾燥させる方法、得られる変性 P T F E 重合体をハンマーミル、ターボミル、カッティングミル、ジェットミル等の粉砕機を使用して機械的に粉砕する方法、得られる変性 P T F E 重合体を室温未満の温度で機械的に粉砕する凍結粉砕などが挙げられる。所望の平均粒子径および比表面積を有する変性 P T F E 粒子を得やすい観点からは、ジェットミル等の粉砕機を使用して変性 P T F E 粒子を製造することが好ましい。

[0055] 上記好ましい範囲の平均粒子径を有する変性 P T F E 粒子は、篩や気流を用いる分級工程により平均粒子径を調整して製造してもよい。

[0056] 次に第 3 工程において、第 2 工程で得た混合スラリーを耐圧容器に供給し、耐圧容器内で二酸化炭素が亜臨界または超臨界状態となる温度および圧力を維持しながら、二酸化炭素を特定の速度で供給し、耐圧容器内に二酸化炭素を充満させる。二酸化炭素としては、液化二酸化炭素、気液混合の二酸化炭素、気体の二酸化炭素のうちいずれを使用してもよい。ここで、二酸化炭素が超臨界状態とは、臨界点以上の温度および臨界点以上の圧力にある状態をいい、具体的には 3 1 . 1 °C 以上の温度および 7 2 . 8 気圧以上の圧力にある状態をいう。また、亜臨界状態とは、臨界点以上の圧力および臨界点以下の温度にある状態をいう。

[0057] 第 3 工程において、混合スラリーに含まれていた溶媒および分散剤が二酸化炭素中に溶解し、混合スラリー中に分散していたカーボンナノチューブが変性 P T F E 粒子に付着する。

[0058] 二酸化炭素の供給速度は、カーボンナノチューブ同士の凝集を抑制し、変

性 P T F E 粒子の表面にカーボンナノチューブを均一に付着させやすい観点から、例えば混合スラリーに含まれる分散剤 1 m g に対して好ましくは 0.25 g / 分以下、より好ましくは 0.07 g / 分以下、さらにより好ましくは 0.05 g / 分以下である。

[0059] 続く第 4 工程において、二酸化炭素が亜臨界または超臨界状態となる温度および圧力を所定時間保持しながら、二酸化炭素を、二酸化炭素中に溶け込んだ溶媒および分散剤と共に耐圧容器から排出する。

[0060] 次に、第 5 工程において、第 4 工程の状態を維持しながら分散剤と親和性の高いエントレーナを耐圧容器中に添加する。これにより、残存する分散剤を効率的に除去することができる。エントレーナとしては、例えば、第 1 工程においてカーボンナノチューブ分散液を調製する際に使用した溶媒を使用してよい。具体的には、第 1 工程において有機溶媒を使用した場合にはエントレーナとして同様の有機溶媒を使用してよい。第 1 工程において溶媒として水を使用した場合には、エントレーナとしてアルコール系溶媒を使用することが好ましい。なお、第 5 工程は分散剤を効率的に除去するための任意の工程であり、必須の工程ではない。例えばエントレーナを添加せず、第 4 工程を維持することにより、分散剤を除去することも可能である。

[0061] 次に、第 6 工程において、耐圧容器の圧力を下げることで耐圧容器中の二酸化炭素を除去し、本発明の複合樹脂材料を得ることができる。ここで、二酸化炭素の除去方法によっては、複合樹脂材料に二酸化炭素や溶媒が残存する場合がある。そのため、得られる複合樹脂材料を真空にさらしたり、加熱することにより、残存する二酸化炭素や溶媒を効率的に除去することができる。

[0062] 本発明はまた、本発明の複合樹脂材料を用いて作製された成形体に関する。本発明の複合樹脂材料を用いて作製された成形体は、帯電防止性および／または導電性に優れると共に機械的強度も維持しており、エレクトロニクス分野、電機、機械、車輛等の種々の用途に好適である。成形体の形状は特に限定されないが、例えば板、棒、フィルム、シート、塊、管（筒）形状から

なる群から選択される形状を有してよい。このような形状を有する成形体は、いずれも帯電防止効果および／または導電性を有する成形体であり、半導体の製造において、金属不純物や表面吸着化学物質等の汚染物質をウェーハ等から除去するための洗浄工程で使用するための成形体、半導体の製造設備内壁に貼り合わせるための成形体、半導体の製造に使用する有機溶媒を貯蔵するための製造設備の内壁に貼り合わせるための成形体であってもよい。

[0063] 板形状を有する成形体としては、例えば、平板、曲板、波板の形状を有する成形体が挙げられる。このような形状を有する成形体としては、加工用素材等が挙げられる。

[0064] 棒形状を有する成形体としては、例えば、円柱、角柱、円錐、角錐等の種々の形状を有する成形体が挙げられる。このような形状を有する成形体としては、例えば加工用素材等が挙げられる。

[0065] フィルム又はシート形状を有する成形体としては、例えば、ライニングシートや除電シートなどが挙げられる。該成形体は、本発明の成形体の単層のフィルム又はシートであってもよいし、フィルム又はシート形状を有する本発明の成形体を少なくとも1層として含む多層のフィルム又はシートであってもよい。フィルム又はシート形状を有する成形体の厚みは特に限定されないが、例えば0.05～100mm程度であってもよい。このような形状を有する成形体は、半導体の製造の洗浄工程で使用するための成形体、半導体の製造設備内壁に貼り合わせるための成形体（ライニングシート）、半導体の製造に使用する有機溶媒を貯蔵するための製造設備の内壁に貼り合わせるための成形体（ライニングシート）として好適に使用される。

[0066] 塊形状を有する成形体としては、例えば、球、円錐台、角錐台、槽、ブロックなどの形状を有する成形体が挙げられる。これらの形状を有する成形体は、中空の成形体であってもよく、例えば中空球状の成形体であってもよい。

[0067] 管（筒）形状を有する成形体としては、例えば、ノズル、チューブ、ホース、パイプ等の中空の構造を有する成形体が挙げられる。管形状を有する成

形体は、出口と入口の2つの開口部を有する成形体であってもよいし、管構造の1つの開口部が封止された形状の成形体であってもよいし、3つ以上の開口部を有する成形体であってもよい。管（筒）形状を有する成形体は、少なくとも1カ所で枝分かれした構造を有していてもよい。

[0068] 本発明の成形体の成形方法は、公知慣用の方法を使用してよく、成形体の用途や所望される形状によって適宜選択すればよい。例えば圧縮成形（コンプレッション成形）、ホットコイニング成形、アイソスタティック成形、ラム押出成形などの成形方法が挙げられる。機械的特性、電気的特性、成形性の観点から、圧縮成形（コンプレッション成形）・ホットコイニング成形により成形体を製造することが好ましい。本発明の複合樹脂材料を用いて作成された成形体は、例えば、本発明の複合樹脂材料の圧縮成形物（コンプレッション成形物）、ホットコイニング成形物、アイソスタティック成形物、ラム押出成形物である。

[0069] 本発明は、上記のように、本発明の複合樹脂材料を用いて作成された成形体も提供する。ここで、本発明の複合樹脂材料は、特定の平均粒子径を有することからも明らかなように粒子状の複合樹脂材料である。粒子状の複合樹脂材料を例えば圧縮成形等により成形すると、得られた成形体においては、少なくとも表面および／または表層にカーボンナノチューブが存在する変性ポリテトラフルオロエチレン粒子の粒子同士が密着し集合体となっている。このような複合樹脂材料を用いて得た成形体、つまり、本発明の複合樹脂材料を用いて作成された成形体（例えば本発明の複合樹脂材料の圧縮成形物、本発明の複合樹脂材料のホットコイニング成形物等）は、体積抵抗率が低く、溶接性およびクリーン性に優れ、SPM洗浄処理等によって体積抵抗率が低下しにくい傾向がある。したがって、本発明の成形体は、半導体の製造において、金属不純物や表面吸着化学物質等の汚染物質をウェーハ等から除去するための洗浄工程で使用するための成形体、半導体の製造設備内壁に貼り合わせるための成形体、半導体の製造に使用する有機溶媒を貯蔵するための製造設備の内壁に貼り合わせるための成形体等として使用するに適している。

。

実施例

[0070] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

[0071] 〔平均粒子径 D_{50} の測定〕

本発明の複合樹脂材料および本発明の複合樹脂材料の製造に使用する変性PTFE粒子の平均粒子径は、レーザー回折散乱式粒度分布装置（日機装製「MT3300II」）により粒度分布を測定し、平均粒子径 D_{50} を得た。

[0072] 〔比表面積の測定〕

本発明の複合樹脂材料および本発明の複合樹脂材料の製造に使用する変性PTFE粒子の比表面積の測定は、JIS Z 8830に従い、比表面積/細孔分布測定装置（日本ベル製BELSORP-mini II）を用いて行った。

。

[0073] （結晶化熱）

本発明の複合樹脂材料に含まれるフッ素樹脂の結晶化熱は、示差走査型熱量計（島津製作所製「DSC-50」）を用いて測定した。3mgの測定試料を、50℃/分の速度にて250℃まで昇温させ、一旦保持し、さらに10℃/分の速度にて380℃まで昇温させることにより結晶を融解させた後、10℃/分の速度で降温させた際に測定される結晶化点のピークから熱量に換算して測定した。

[0074] 〔成形体の作製〕

後述する実施例および比較例で得た複合樹脂材料を、必要に応じて前処理（例えば、予備乾燥、造粒等）を行った後、成形用金型に一定量、均一に充填した。次いで、15MPで加圧し一定時間保持することにより複合樹脂材料を圧縮し、未焼成圧縮成形体を得た。得られた未焼成圧縮成形体を成形金型から取り出して、350℃以上に設定した熱風循環式電気炉で2時間以上焼成し、徐冷を行ったのち電気炉から取り出し、複合樹脂材料の焼成圧縮成形体を得た。

[0075] 〔体積抵抗率の測定〕

上記の成形体の作製方法に従い得た成形体から切削加工により $\phi 110 \times 10 \text{ mm}$ の試験片を作製し、測定試料とした。

体積抵抗率の測定は、JIS K 6911 に従い、抵抗率計（三菱化学アナリテック製「ロレスタ」または「ハイレスタ」）を用いて行った。

[0076] 〔機械的強度の測定〕

（引張弾性率、引張強度、引張伸び（破断点））

上記の成形体の作製方法に従い得た成形体から切削加工により JIS K 7137-2-A に従うダンベル試験片を作製し、測定試料とした。

引張弾性率、引張強度および引張伸び（破断点）の測定は、上記測定試料を用いて、JIS K 7137-2-A に従い、5 kN 荷重、1 mm/min の速度にて、引張試験機（株式会社エー・アンド・デイ製「テンシロン万能材料試験機」）を用いて行った。

[0077] （圧縮弾性率、圧縮強度（25%変形））

上記の成形体の作製方法に従い得た成形体から切削加工により $\phi 8 \times 20 \text{ mm}$ の試験片を作製し、測定試料とした。

圧縮弾性率および圧縮強度（25%変形）の測定は、上記測定試料を用いて、JIS K 7181 に従い、5 kN 荷重、1 mm/min の速度にて、圧縮試験機（株式会社エー・アンド・デイ製「テンシロン万能材料試験機」）を用いて行った。

[0078] （曲げ弾性率、曲げ強度）

上記の成形体の作製方法に従い得た成形体から切削加工により厚さ 4 mm $\times$ 幅 10 mm $\times$ 長さ 80 mm の試験片を作製し、測定試料とした。

曲げ弾性率および曲げ強度の測定は、上記測定試料を用いて、JIS K 7171 に従い、5 kN 荷重、10 mm/min の速度にて、曲げ試験機（株式会社エー・アンド・デイ製「テンシロン万能材料試験機」）を用いて行った。

[0079] 〔溶接強度〕

溶接強度の測定方法を、図1および図2を用いて説明する。まず、上記の成形体の作製方法に従い得た成形体から切削加工により厚さ10mm×幅30mm×長さ100mmの試験片（図1中の2）を作製し、この試験片に長さ50mm、深さ約1mmのV溝（図1中の3）を切削した。次いで、直径3mmのPFA溶接棒（図1中の1）を、熱風式溶接機を用いて、融着する部分の長さが50mmとなるように溝部分に溶接し、図1に示されるような溶接強度測定用試験片を作成した。次に、溶接強度測定用試験片を、図2に示すように、融着したPFA溶接棒1の折り返し部分が下側となるように引張試験機にセットし、試験片の一方の端を引張試験機の下チャックで挟んで固定し、溶接棒の融着されずに残る部分を引張試験機の上チャックに挟んで固定する。図2中の矢印の方向に10mm/分の速度で引張を行い、最大応力を測定し、溶接強度とした。

[0080] 〔成形体の評価〕

〔金属溶出量〕

カーボンナノチューブ添加による成形体における金属汚染の程度を、ICP質量分析装置（パーキンエルマー製「ELANDRCII」）を用いて金属系17元素の金属溶出量を測定することにより評価した。具体的には、上記の成形体の作製方法に従い得た成形体から切削取得した10mm×20mm×50mmの試験片を、3.6%塩酸（関東化学製EL-UMグレード）0.5Lに1時間程度浸漬し、1時間浸漬後に取出して超純水（比抵抗値： $\geq 18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）で掛け流し洗浄を行い、3.6%塩酸0.1Lに試験片全体を浸漬して室温環境下で24時間および168時間保存した。規定時間経過後に浸漬液を全量回収し、浸漬液の金属不純物濃度を分析した。

[0081] 〔炭素脱落〕

成形体からのカーボンナノチューブの脱離の程度を、全有機体炭素計（島津製作所製「TOCvp」）を用いてTOCを測定することにより評価した。具体的には、上記の成形体の作製方法に従い得た成形体から切削取得した10mm×20mm×50mmの試験片を、3.6%塩酸（関東化学製EL

-UMグレード) 0.5 Lに1時間程度浸漬し、1時間浸漬後に取出して超純水(比抵抗値: $\geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)で掛け流し洗浄を行い、超純水に試験片全体を浸漬して室温環境下で24時間および168時間保存した。規定時間経過後に浸漬液を全量回収し、浸漬液について全有機体炭素分析をした。

[0082] [硫酸過水浸漬処理 (SPM処理)]

ガラスビーカー中で98%硫酸と30%過酸化水素水を2:1の重量比で混合して硫酸過水を調製した。調製した硫酸過水の温度が反応熱によって最高温度に達した所に、後述する実施例および比較例の複合樹脂材料から上記の成形体の作製方法に従い得た成形体から切削加工により得たJIS K 7137-2-Aに従うダンベル試験片を入れ、24時間浸漬させた。24時間浸漬後、硫酸過水の調製、24時間浸漬を繰り返して行い、累積で30日間浸漬した試験片について、上記と同様にして体積抵抗率の測定を行った。

[0083] [樹脂粒子]

以下の実施例および比較例において、次の表1に示す変性PTFE粒子、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粒子またはPCTFE粒子を使用した。なお、表1に示す変性PTFE粒子1および2は、上記式(1)で表されるテトラフルオロエチレン単位と、上記式(11)(式中のXはパーフルオロプロピル基である)で表されるパーフルオロビニルエーテル単位とを有し、パーフルオロビニルエーテル単位の量は、変性ポリテトラフルオロエチレンの全質量に基づいて、0.01~1質量%であることを確認した。

[表1]

	平均粒子径 D_{50} [μm]	比表面積 [m^2/g]	結晶化熱 [J/g]	融点 [$^{\circ}\text{C}$]
変性PTFE粒子1	19.6	1.3	19.0	325
変性PTFE粒子2	392.5	2.4	19.7	324
PTFE粒子	50.4	2.0	13.2	329
PCTFE粒子	10.3	2.9	10.0	213

[0084] [実施例1]

水を溶媒としたカーボンナノチューブ分散液（分散剤＝0.15質量％、カーボンナノチューブ＝0.025質量％）500gにエタノールを3,500g加えて希釈した。さらに、変性PTFE粒子1を1,000g添加して混合スラリーを作製した。

次いで、作製した混合スラリーを耐圧容器に供給し、耐圧容器内の混合スラリーに含まれる分散剤1mgに対して0.03g／分の供給速度で液化二酸化炭素を供給し、耐圧容器内の圧力を20MPa、温度を50℃となるまで昇圧・昇温させた。上記圧力および温度を3時間保持しながら二酸化炭素を、二酸化炭素中に溶け込んだ溶媒（水、エタノール）および分散剤と共に耐圧容器から排出させた。

次いで、耐圧容器内の圧力、温度を大気圧、常温まで下げることにより耐圧容器内の二酸化炭素を除去し、CNT複合樹脂材料を得た。

[0085] 〔実施例2〕

CNTの量を得られる複合樹脂材料に基づいて0.05質量％としたこと以外は実施例1と同様にして実施例2の複合樹脂材料を得た。

[0086] 〔実施例3〕

CNTの量を得られる複合樹脂材料に基づいて0.1質量％としたこと以外は実施例1と同様にして実施例3の複合樹脂材料を得た。

[0087] 〔実施例4〕

変性PTFE1に代えて変性PTFE2を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例4の複合樹脂材料を得た。

[0088] 〔実施例5〕

変性PTFE1に代えて変性PTFE2を用いたこと以外は実施例2と同様にして実施例5の複合樹脂材料を得た。

[0089] 〔比較例1〕

CNTを複合化させていない変性PTFE1を比較例1とした。

[0090] 〔比較例2〕

CNTを複合化させていない変性PTFE2を比較例2とした。

[0091] 〔比較例 3〕

CNT を複合化させていない PTFE 粒子を比較例 3 とした。

[0092] 〔比較例 4〕

PTFE にグラファイトを 15 重量%添加した市販成形体（素材）を比較例 4 とした。

[0093] 〔比較例 5〕

PTFE にカーボンファイバーを 15 重量%添加した市販成形体（素材）を比較例 5 とした。

[0094] 〔比較例 6〕

変性 PTFE 1 に代えて PCTFE 粒子を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして比較例 6 の樹脂材料を得た。

[0095] 〔比較例 7〕

変性 PTFE 1 に代えて PCTFE 粒子を用いたこと以外は実施例 2 と同様にして比較例 7 の樹脂材料を得た。

[0096] 上記の実施例および比較例で得た樹脂材料の平均粒子径および比表面積を上記測定方法に従い測定した。結果を表 2 に示す。また、上記の実施例および比較例で得た樹脂材料を用いて上記の方法に従い作製した成形体について測定した体積抵抗率も表 2 に示す。

[表2]

		樹脂	CNTの量 [質量%]	平均粒子径 D_{50} [μm]	比表面積 [m^2/g]	体積抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]
実施例	1	変性PTFE1	0.025	30.0	1.0	10^7
	2	変性PTFE1	0.05	30.4	1.8	10^2
	3	変性PTFE1	0.1	19.8	1.7	10^1
	4	変性PTFE2	0.025	450.2	3.2	10^{11}
	5	変性PTFE2	0.05	436.9	3.4	10^7
比較例	1	変性PTFE1	0	19.6	1.3	$>10^{14}$
	2	変性PTFE2	0	392.5	2.4	$>10^{14}$
	3	PTFE	0	50.4	2.0	$>10^{14}$
	4	PTFE	※ ¹ GF15	—	—	$>10^{14}$
	5	PTFE	※ ² CF15	—	—	10^1
	6	PCTFE	0.025	10.0	2.8	10^8
	7	PCTFE	0.05	10.2	2.1	10^4

※¹ GF : グラファイト※² CF : カーボンファイバー

[0097] 上記の実施例および比較例で得た樹脂材料を用いて上記の方法に従い作製した成形体について、引張弾性率、引張強度、引張伸び（破断点）を測定した結果を表3に示す。また、上記の方法に従い測定した溶接強度も表3に示す。

[0098] [表3]

		引張弾性率 [MPa]	引張強度 [MPa]	引張伸び [%]	溶接強度 [MPa]
実施例	1	526	31	353	10
	2	443	31	367	11
	3	505	33	441	—
	4	379	22	356	—
	5	287	21	378	—
比較例	1	403	32	380	13
	2	340	20	421	—
	3	400	22	367	—
	4	520	20	307	1
	5	442	21	242	2
	6	1410	39	49	溶接不可
	7	1244	39	45	溶接不可

[0099] 上記の実施例および比較例で得た樹脂材料を用いて上記の方法に従い作製した成形体について、圧縮弾性率、圧縮強度（25%変形）、曲げ弾性率および曲げ強度を測定した結果を表4に示す。

[表4]

		圧縮弾性率 [MPa]	圧縮強度 [%]	曲げ弾性率 [MPa]	曲げ強度 [MPa]
実 施 例	1	510	27	428	15
	2	498	28	456	16
	3	451	27	614	20
	4	551	28	705	22
	5	573	28	623	20
比 較 例	1	502	27	435	16
	3	529	27	666	20
	6	1159	64	1641	67
	7	1204	67	1639	67

[0100] 上記の実施例および比較例で得た樹脂材料を用いて上記の方法に従い作製した成形体について、金属溶出量および炭素脱落の評価を行った。得られた結果を表5に示す。なお、表5中の金属溶出量の欄に記載した元素以外の元素（Ag、Cd、Co、Cr、K、Li、Mn、Na、Ni、Pb、Ti、Zn）については、金属溶出量の測定を行ったが装置検出限界（ND）であったため、表5中には結果を記載していない。また、表5中の結果はいずれも24時間浸漬後の結果である。

[表5]

		TOC [ppb]	金属溶出量[ppb]（3.6%塩酸/24時間浸漬後）				
			Al	Ca	Cu	Fe	Mg
	D.L.	50	0.001	0.001	0.003	0.005	0.0005
実 施 例	1	<50	0.008	0.06	0.007	0.05	0.006
	2	<50	0.006	0.07	0.008	0.05	0.006
比 較 例	1	<50	0.008	0.05	0.010	0.05	0.01
	7	<50	0.003	0.02	ND	0.01	0.002

[0101] 上記の実施例2で得た樹脂材料を用いて上記の方法に従い作製した成形体

について、上記の条件で硫酸過水浸漬処理（S P M処理）を行い、処理後の体積抵抗率を測定した。その結果、S P M処理前の体積抵抗率は $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、処理後の体積抵抗率も $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、本願発明の樹脂材料はS P M処理を行っても体積抵抗率が増加しないことが確認された。

[0102] 表2に示す結果より、変性P T F EおよびC N Tを含み、 $500 \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する複合樹脂材料から得た成形体は、低い体積抵抗率を有することがわかる。特に15質量%ものグラファイトを含有する比較例4や、15質量%ものカーボンファイバーを含有する比較例5と比較して、少量のC N Tで効率的な体積抵抗率の低減効果が達成されることが確認された。

[0103] 表3および4に示す結果より、変性P T F EおよびC N Tを含み、 $500 \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する複合樹脂材料から得た成形体は、C N Tを添加していない比較例1および2と比較して、ほぼ同程度の機械的強度および溶接強度を有していることがわかる。そのため、本発明の複合樹脂材料によれば、機械的強度や溶接強度を著しく低下させることなく、高い体積抵抗率が達成されることが確認された。これに対し、比較例4および5に示されるような、従来使用されているP T F Eとグラファイトまたはカーボンファイバーとを含有する導電性材料では、同等またはそれ以上の帯電防止効果または導電性を有する本願の複合樹脂材料から得た成形体と比較して、溶接強度が著しく低下することが確認された。

[0104] 表5に示す結果より、本発明の複合樹脂材料から得た成形体は、C N Tを複合化させていない比較例1の樹脂粒子とほぼ同等の金属溶出量および炭素脱落量を示し、クリーン性に優れることが確認された。また、本発明の複合樹脂材料はS P M処理前後で体積抵抗率が低下せず、高い耐薬品性を有していることも確認された。

[0105] 上記成形体の作製方法にしたがい、実施例2、比較例4および比較例5で得た複合樹脂材料をそれぞれ用いて、 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times$ 厚さ 2mm の試験片を得た。該試験片を表6に示す種々の薬液に浸漬させ、浸漬前と約1週間（1 W）および約1ヶ月（1 M）浸漬後の重量変化を測定した。また、比

較例 8 として、市販の複合材料（P F A 樹脂と炭素繊維の複合材料）の上記サイズを有する試験片についても、同様の浸漬試験を行った。なお、表 6 中の A P M への浸漬試験は 8 0 ° C の温度条件下で行い、その他の薬液への浸漬試験は室温条件下で行った。得られた結果を表 6 に示す。なお、表 6 中の各薬液の詳細は表 7 に示すとおりである。

[表6]

薬液		実施例 2		比較例 4		比較例 5		比較例 8	
		1 W	1 M	1 W	1 M	1 W	1 M	1 W	1 M
有機系	I P A	0.00	-0.08	0.00	-0.09	0.08	0.00	0.08	0.08
	シンナー	0.08	0.00	0.00	0.00	0.40	0.32	0.34	0.42
酸系	過酸化水素水	0.08	0.00	0.00	-0.09	-0.09	-0.09	0.00	-0.18
	塩酸	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.17	0.08
	S C - 2	0.08	0.00	0.00	-0.08	0.00	-0.08	0.00	-0.08
	S P M	0.00	-	0.00	-	0.09	-	2.21	-
塩基系	A P M (S C - 1)	0.00	-	0.08	-	0.00	-	0.00	-
	アンモニア水	0.00	-0.08	0.00	-0.09	0.00	-0.09	0.00	-0.08

[表7]

表 6 中の記載	成分
I P A	イソプロピルアルコール
シンナー	三協化学株式会社製 N T X エコシンナー
過酸化水素水	過酸化水素水（30%）
塩酸	塩酸（37%）
S C - 2	37%塩酸、30%過酸化水素水および脱イオン水の混合物 （塩酸：過酸化水素水：脱イオン水＝1：1：5（質量比））
S P M	98%硫酸および30%過酸化水素水の混合物 （硫酸：過酸化水素水＝2：1（質量比））
A P M (S C - 1)	28%アンモニア水、30%過酸化水素水および脱イオン水の混合物 （アンモニア水：過酸化水素水：脱イオン水＝1：1：5（質量比））
アンモニア水	アンモニア水（28%）

符号の説明

- [0106]
- 1 P F A 溶接棒
 - 2 試験片
 - 3 溝
 - 4 下チャック
 - 5 上チャック

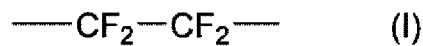
請求の範囲

[請求項1] 変性ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンナノチューブを含み、 $500\mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する、複合樹脂材料。

[請求項2] 複合樹脂材料の総量に基づいて $0.01\sim 2.0$ 質量%のカーボンナノチューブを含む、請求項1に記載の複合樹脂材料。

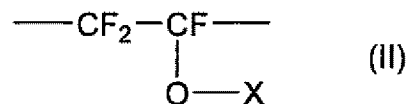
[請求項3] 変性ポリテトラフルオロエチレンは、式(Ⅰ)：

[化1]



で表されるテトラフルオロエチレン単位と、式(Ⅱ)：

[化2]



[式中、Xは、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数4～9のパーフルオロアルコキシアルキル基を表す]

で表されるパーフルオロビニルエーテル単位とを有する化合物である、請求項1または2に記載の複合樹脂材料。

[請求項4] 変性PTFEに含まれる式(Ⅱ)で表されるパーフルオロビニルエーテル単位の量は、変性ポリテトラフルオロエチレンの全質量に基づいて、 $0.01\sim 1$ 質量%である、請求項1～3のいずれかに記載の複合樹脂材料。

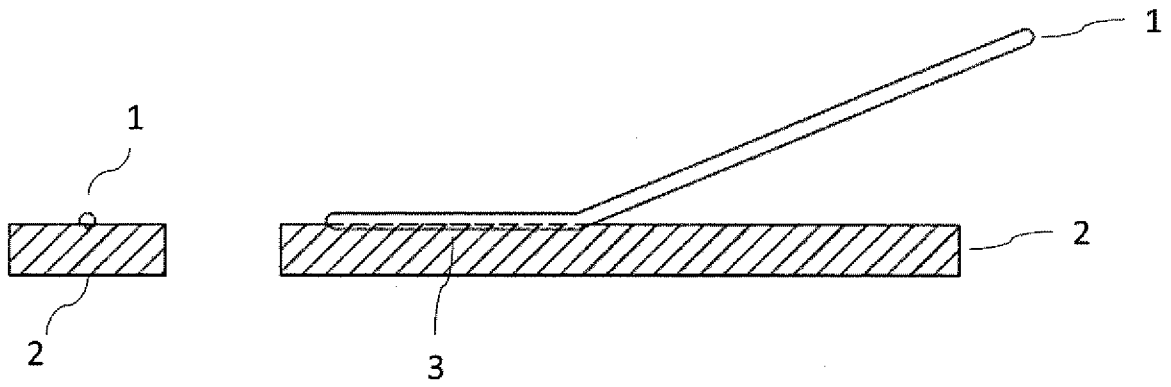
[請求項5] BET法により測定して $0.5\sim 9.0\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、請求項1～4のいずれかに記載の複合樹脂材料。

[請求項6] JIS K 6911に従い測定して $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の体積抵抗率を有する、請求項1～5のいずれかに記載の複合樹脂材料。

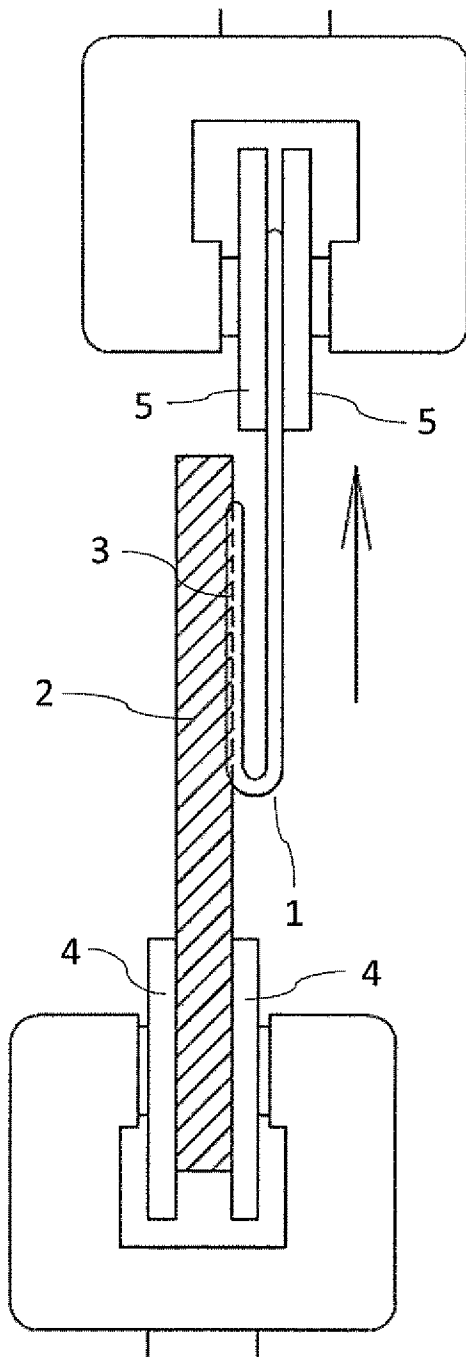
[請求項7] 変性ポリテトラフルオロエチレンは 16J/g 以上の結晶化熱を有する、請求項1～6のいずれかに記載の複合樹脂材料。

- [請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の複合樹脂材料を用いて作成された成形体。
- [請求項9] 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の複合樹脂材料の圧縮成形物である成形体。
- [請求項10] 成形体は、板、棒、フィルム、シート、塊、管形状からなる群から選択される形状を有する、請求項 8 または 9 に記載の成形体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/027356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L27/18(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i,
C08K3/04(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. C08L27/18, C08F214/26, C08J5/00, C08K3/04

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/107991 A1 (TAIYO NIPPON SANCO CORPORATION) 16 August 2012, entire text, in particular, claims 1, 3, paragraphs [0040], [0095]-[0112], fig. 2 & US 2013/0310522 A1, claims 1, 3, paragraphs [0049], [0109]-[0127], fig. 2 & CN 103347957 A & KR 10-2013-0102653 A & KR 10-2015-0085110 A	1-10
X	JP 2015-30821 A (TAIYO NIPPON SANCO CORPORATION) 16 February 2015, entire text, in particular, claims 8, 10-12, tables 1, 2, paragraphs [0034]-[0035], [0050], [0053] (Family: none)	1-10
A	JP 2002-128981 A (NTN CORPORATION) 09 May 2002 (Family: none)	1-10
A	JP 2002-97330 A (ASAHI GLASS FURORO POLYMERS KK) 02 April 2002 & US 2002/0061956 A1	1-10
A	JP 2001-354778 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 25 December 2001 & US 6281281 B1 & US 2002/0002234 A1 & WO 1997/017392 A1 & EP 861865 A1 & CN 1202185 A	1-10
P, X	WO 2018/066706 A1 (TOHO KASEI CO., LTD.) 12 April 2018, paragraph [0094] (Family: none)	1-2, 5-6, 8-10

☐ 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

"I" 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
10 September 2018 (10.09.2018)

Date of mailing of the international search report
25 September 2018 (25.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L27/18(2006.01)i, C08F214/26(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K3/04(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. C08L27/18, C08F214/26, C08J5/00, C08K3/04

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 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 2012/107991 A1 (大陽日酸株式会社) 2012.08.16, 全文、特に、請求項 1, 3, [0040], [0095]-[0112], 図 2 & US 2013/0310522 A1 Claims 1, 3, [0049], [0109]-[0127], FIG. 2 & CN 103347957 A & KR 10-2013-0102653 A & KR 10-2015-0085110 A	1-10
X	JP 2015-30821 A (大陽日酸株式会社) 2015.02.16, 全文、特に、請求項 8, 10-12, 表 1, 2, [0034]-[0035], [0050], [0053] (ファミリーなし)	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、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 9 . 2 0 1 8

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)

長岡 真

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

5 2 7 7

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
A	JP 2002-128981 A (エヌティエヌ株式会社) 2002. 05. 09, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-97330 A (旭硝子フロロポリマーズ株式会社) 2002. 04. 02, & US 2002/0061956 A1	1-10
A	JP 2001-354778 A (ダイキン工業株式会社) 2001. 12. 25, & US 6281281 B1 & US 2002/0002234 A1 & WO 1997/017392 A1 & EP 861865 A1 & CN 1202185 A	1-10
P, X	WO 2018/066706 A1 (東邦化成株式会社) 2018. 04. 12, [0094] (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 8-10