

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年4月16日 (16.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/047943 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/18 (2006.01) C08F 220/24 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) D06M 15/277 (2006.01)
佐藤 勝之 (SATO, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064278 (74) 代理人: 吉田 俊夫, 外 (YOSHIDA, Toshio et al.); 〒1410021 東京都品川区上大崎一丁目 1 - 4 ミルーム白金台 4 0 1 吉田特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2008年8月8日 (08.08.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2007-265084 2007年10月11日 (11.10.2007) JP
特願 2008-130304 2008年5月19日 (19.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニマテック株式会社 (UNIMATEC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門一丁目 1 2 - 1 5 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金 吉山 (JIN, Ji-Shan) [CN/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 栗原 智 (KURIHARA, Satoshi) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP). 毛利 すみ子 (MOURI, Sumiko) [JP/JP]; 〒3191544 茨城県北茨城市磯原町上相田 8 3 1 - 2 ユニマテック株式会社内 Ibaraki (JP).
- (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書

(54) Title: WATER-REPELLENT OIL-REPELLENT AGENT

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤

(57) Abstract: Disclosed is a water-repellent oil-repellent agent which contains a fluorine-containing copolymer as an active ingredient. The fluorine-containing copolymer contains, as copolymerization units, (A) at least one of perfluoroalkylalkyl acrylates represented by the following general formula: $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}OCOCR=CH_2$ (wherein R represents a hydrogen atom or a methyl group, n represents 4, 5 or 6, and m represents 1, 2, 3 or 4) or corresponding methacrylates, (B) a benzyl acrylate or a benzyl methacrylate, (C) a fluorine-free polymerizable monomer other than benzyl acrylates and benzyl methacrylates and (D) a crosslinkable group-containing polymerizable monomer.

(57) 要約: (A)一般式 $C_nF_{2n+1}C_mH_{2m}OCOCR=CH_2$ (ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレートおよび対応するメタクリレートの少なくとも一種、(B)ベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレート、(C)ベンジルアクリレートおよびベンジルメタクリレート以外の非フッ素系重合性単量体および(D)架橋性基含有重合性単量体を共重合単位として含有する含フッ素共重合体を有効成分とする撥水撥油剤。

明 細 書

撥水撥油剤

技術分野

[0001] 本発明は、撥水撥油剤に関する。さらに詳しくは、撥水撥油処理時のキュア温度が低く、また撥水撥油処理された布地の風合いを良好ならしめる撥水撥油剤に関する。

背景技術

[0002] 撥水撥油性の発現はフッ素の低い表面エネルギーに起因しており、一般的には撥水撥油剤の有効成分として含フッ素アクリレート系重合体が多く使用されている。これ迄の様々な検討では、実用的には撥水撥油性の発現には含フッ素重合体の結晶性の存在が必要とされてきており、特に含フッ素重合体の疎水性は側鎖フルオロアルキル基の炭素数に依存し、炭素数8以上では結晶性の発現がみられることが認められている。

非特許文献1:接着 第50巻 第5号 第16～22頁 (2006)

[0003] したがって、側鎖フルオロアルキル基の炭素数が7以下、特に6以下という短いフルオロアルキル基を有する含フッ素重合体は結晶性が低くあるいは存在しないため、実用に耐え得る撥水性能が得られないと考えられてきた。また、撥水撥油剤は、洗濯耐久性や摩擦耐久性などが要求されるため、長い側鎖を有する含フッ素アクリレート系重合体が用いられている。

[0004] しかるに、炭素数8以上の側鎖フルオロアルキル基を有する重合体は、高い結晶性を有するため非常に硬く、また繊維製品の柔軟性が損なわれるという問題がみられる。さらに、撥水加工の際に高温キュアが必要なため、繊維が変色するなどの問題もみられる。その上、炭素数が8以上の長い側鎖フルオロアルキル基を有する重合体は過度の疎水性のため、撥水撥油剤製造の際に多量の乳化剤が必要となる。

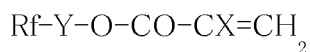
[0005] 本出願人は先に、フルオロアルキル基含有重合性単量体と塩化ビニリデンまたはベンジル(メタ)アクリレートとの共重合体およびカルボキシル基含有水溶性重合体をノニオン系界面活性剤で水中に分散させた水性エマルジョンよりなる撥水撥油剤を

提案している。塩化ビニリデンまたはベンジル(メタ)アクリレートと共重合されるフルオロアルキル基含有重合性単量体のフルオロアルキル基は炭素数4～20のパーフルオロアルキル基であるとされているが、その重合例で用いられているパーフルアルキル基の炭素数は6～14の混合物で、平均9.0であるとされている。

特許文献1:特開平11-80710号公報

[0006] そのため、炭素数6以下の短い側鎖フルオロアルキル基を有する含フッ素重合体で撥水撥油性が発現できれば、柔軟性にすぐれ、しかも洗濯耐久性にもすぐれた撥水撥油剤を得ることができると考えられる。

[0007] 側鎖が炭素数1～6と短いフルオロアルキル基を有する重合体を用い、すぐれた撥水性、撥油性、防汚性を示す表面処理剤も提案されているが、ここで用いられているフルオロアルキル基含量単量体は、一般式



X: F, Cl, Br, I, CFX¹X², CN, 炭素数1～20のフルオロアルキル基、ベンジル基、フェニル基

Y: 炭素数1～10の脂肪族基, 炭素数6～10の芳香族基または環状脂肪族基、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}^1\text{SO}_2$ 基, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2$ 基

Rf: 炭素数1～6のフルオロアルキル基

で表わされる含フッ素単量体化合物であって、X=Hであるアクリル酸誘導体は比較製造例とされ、X=CH₃であるメタクリル酸誘導体も意識的に除外されている。

特許文献2:特開2004-352976号公報

[0008] また、(a)ホモポリマーのRf基に由来する微結晶の融点が存在しないかまたは55℃以下であり、かつホモポリマーのガラス転移点が20℃以上であるRf基含有単量体および(b)架橋し得る官能性基を有するRf基不含有単量体を重合単位として含む共重合体を必須成分とする撥水撥油剤組成物であって、低温で処理を行っても物品にすぐれた撥水撥油性を付与することができ、また風合いが柔らかい撥水撥油加工することができ、しかも耐久性にすぐれたものも提案されている。

特許文献3:WO 2004/035708

[0009] ここでは、(a)成分単量体としてパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートが用

いられてはいるものの、(b)成分単量体としては ω -イソシアネートアルキル(メタ)アクリレートの2-ブタノンオキシム付加体、ピラゾール付加体、 ϵ -カプロラクタム付加体等の特殊の単量体が共重合反応に用いられている。

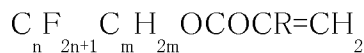
発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明の目的は、生体蓄積性の低いパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートの共重合体を有効成分とする撥水撥油剤であって、該共重合体は特殊な単量体を共重合させたものではなく、しかもこの共重合体を有効成分とする撥水撥油処理時のキュア温度が低く、また撥水撥油処理された布地の風合いを良好ならしめる撥水撥油剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0011] かかる本発明の目的は、(A)一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレートおよび対応するメタクリレートの少なくとも一種

(B)ベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレート

(C)ベンジルアクリレートおよびベンジルメタクリレート以外の非フッ素系重合性単量体

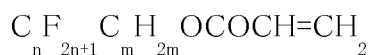
および

(D)架橋性基含有重合性単量体

を共重合単位として含有する含フッ素共重合体を有効成分とする撥水撥油剤(以下、第一発明とする)

または

(a)一般式



(ここで、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレート

(b) 一般式



(ここで、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルメタクリレート

(c) 非フッ素系重合性単量体

および

(d) 架橋性基含有重合性単量体

を共重合単位として含有する含フッ素共重合体を有効成分とする撥水撥油剤(以下、第二発明とする)によって達成される。

発明の効果

[0012] 本発明に係る撥水撥油剤は、生体蓄積性の低いパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートの共重合体を有効成分とする撥水撥油剤であって、該共重合体は特殊な単量体を共重合させたものではなく、しかもこの共重合体を有効成分とする撥水撥油処理時のキュア温度が低く、また撥水撥油処理された布地の風合いを良好ならしめるという効果を奏する。特に、風合いについては、撥水撥油処理後の被処理布が硬くならず、かえって柔らかくなり、風合いが良くなるという効果がみられる。また、合成繊維のみならず天然繊維に対しても十分な撥水撥油性を示し、その上洗濯耐久性にもすぐれた撥水撥油剤が提供される。

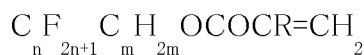
[0013] また、パーフルオロアルキルアルキルアクリレートとパーフルオロアルキルアルキルメタクリレートとを併用した場合には、いずれも良好な撥水性と撥油性との両立を可能とする。

[0014] さらに、布と撥水撥油剤とを架橋させるためのキュアリングにおいて、キュアリングの架橋温度が低いと反応が不十分となり、撥水撥油剤形成ポリマーの脱落などにより、目的とする性能が得られなくなる。このため、一般には180℃、1分間あるいは170℃、1～2分間などというキュアリング条件が用いられ、稀には160℃、3分間などという条件も用いられるが、本発明の撥水撥油剤では、後記各実施例において示される如く、150℃、3分間というさらに低温でのキュアリングを可能としている。

発明を実施するための最良の形態

[0015] まず、第一発明の共重合単位について説明する。

[0016] (A)成分の一般式

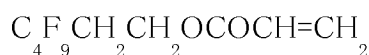


R: 水素原子, メチル基

n: 4、5または6

m: 1、2、3または4

で表わされるパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートとしては、好ましくは次のような化合物が挙げられる。



[0017] これらの(A)成分パーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートは、得られる共重合体中約10～80重量%、好ましくは約25～80重量%、さらに好ましくは約40～80重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられ、かかる(A)成分単量体の共重合によって、乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成させることができ、撥水撥油性を発現させるようになる。

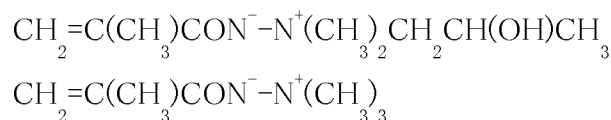
[0018] (B)成分のベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレートは、共重合体中約5～80重量%、好ましくは約5～50重量%、さらに好ましくは約5～35重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられる。ベンジル(メタ)アクリレートの共重合によって、共重合体は良好な造膜性と配向性とを示すようになる。

[0019] (C)成分の非フッ素系重合性単量体としては、塩化ビニリデン、炭素数1～18の直鎖状または分岐状アルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シクロアルキル(メタ)アクリレート、炭素数2～6のアルコキシアルキル基を有するアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、炭素数1～8のアルキル基を有するマレイン酸またはフマル酸のモノアルキルエステルまたはジアルキルエステル、酢酸ビニル、カプリル酸ビニル等のビニルエステルの少くとも一種などが、撥水撥油性のバランス上好んで用いられるが、他にも共重合可能なビニル化合物、例えばスチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレ

ン、ビニルナフタレン、(メタ)アクリロニトリル、アセトンアクリルアミド、塩化ビニル、クロロエチルビニルエーテル、炭素数1～4のアルキル基を有するヒドロキシアルキルビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられ、この他イソプレン、ペンタジエン、ブタジエン等のジエン化合物を共重合させることもできる。第一発明では、好ましくは塩化ビニリデンが用いられる。

[0020] これらのベンジル(メタ)アクリレート以外の非フッ素系重合性単量体は、共重合体中約5～80重量%、好ましくは約5～60重量%、さらに好ましくは約5～40重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられる。

[0021] また(D)成分の架橋性基含有重合性単量体としては、例えばアリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有単量体、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチロール(メタ)アクリルアミド等のN-メチロール基含有単量体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル基含有単量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、式

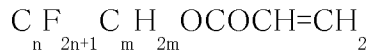


で表わされる化合物等のアミド基含有単量体、アジリジニルエチル(メタ)アクリレート等のアジリジニル基含有単量体、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルグリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオールポリ(メタ)アクリレート等が挙げられ、好ましくは親水性単量体が用いられる。

[0022] これらの架橋性基含有重合性単量体をさらに共重合させると、有効な撥水撥油性成分として用いられている含フッ素共重合体は、繊維等の基材に対する付着性が強固となり、撥水撥油性剤の耐久性、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性などが向上する効果がみられ、また一般的に乳化重合時の重合安定性も向上するという副次的な効果をも奏する。このため、(D)成分は共重合体中約0.5～40重量%、好ましくは約1～15重量%を占めるような割合で用いられる。

[0023] 次に、第二発明の共重合単位について説明する。

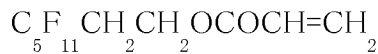
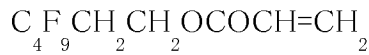
[0024] (a)成分の一般式



n:4、5または6

m:1、2、3または4

で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレートとしては、好ましくは次のような化合物が挙げられる。



[0025] これらの(a)成分パーフルオロアルキルアルキルアクリレートは、得られる共重合体中約1～80重量%、好ましくは約5～40重量%、さらに好ましくは約8.5～20重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられ、かかる(a)成分単量体の共重合によって、乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成させることができ、撥水撥油性を発現させるようになる。

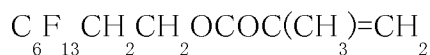
[0026] (b)成分の一般式



n:4、5または6

m:1、2、3または4

で表わされるパーフルオロアルキルアルキルメタクリレートとしては、好ましくは次のような化合物が挙げられる。



[0027] これらの(b)成分パーフルオロアルキルアルキルメタクリレートは、得られる共重合体中約10～80重量%、好ましくは約25～80重量%、さらに好ましくは約35～60重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられ、かかる(b)成分単量体を(a)成分単量体と共重合させることによって、乳化安定性にすぐれた水性分散液を形成させることが

でき、よりすぐれた撥水性および撥油性を発現させるようになる。

[0028] (c)成分の非フッ素系重合性単量体としては、第一発明で例示した各種非フッ素系重合性単量体を用いられるが、好ましくは塩化ビニリデン、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびベンジルメタクリレートの少なくとも一種が用いられる。これらの(c)成分非フッ素系重合性単量体は、共重合体中約5〜80重量%、好ましくは約5〜60重量%、さらに好ましくは約5〜40重量%を占めるような割合で共重合反応に供せられる。

[0029] また(d)成分の架橋性基含有重合性単量体としては、第一発明で例示した架橋性基含有重合性単量体と同じものが挙げられ、好ましくは親水性単量体を用いられる。

[0030] これらの架橋性基含有重合性単量体をさらに共重合させると、有効な撥水撥油性成分として用いられている含フッ素共重合体は、繊維等の基材に対する付着性が強固となり、撥水撥油剤の耐久性、耐洗濯性、耐ドライクリーニング性などが向上する効果がみられ、また一般的に乳化重合時の重合安定性も向上するという副次的な効果をも奏する。このため、(d)成分は共重合体中約0.5〜40重量%、好ましくは約1〜15重量%を占めるような割合で用いられる。

[0031] なお、共重合反応は90%以上の重合率で反応が行われるので、仕込み共単量体重量比がほぼ共重合体中の共単量体重量比と一致する。

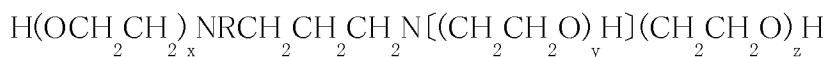
[0032] 第一発明、第二発明ともにこれらの各重合性単量体を用いての共重合反応は、ポリエチレンオキサイド付加型カチオン性界面活性剤または該カチオン性界面活性剤とポリエチレンオキサイド付加型ノニオン性界面活性剤との両者が用いられる界面活性性乳化剤およびグリコール系化合物乳化助剤の存在下で、乳化重合法によって行われる。共単量体合計量に対して、界面活性乳化剤は約1〜20重量%、好ましくは約1〜10重量%の割合で、また乳化助剤は約10〜100重量%、好ましくは約15〜70重量%の割合で用いられる。

[0033] かかるカチオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイドを付加させた第4級アンモニウム塩系界面活性剤、例えば1〜3個のポリオキシエチレン基を有するアルキルアンモニウムクロライドやアルキルピリジニウム塩等が用いられる。この際、ポリエチレンオキサイドを付加させないカチオン性界面活性剤、例えば第4級アンモニウム

塩系界面活性剤を併用することもでき、この場合にはポリエチレンオキサイド付加型に対して、好ましくは約0.1～2の重量比で用いられる。

[0034] また、これらのカチオン性界面活性剤と併用されるポリエチレンオキサイド付加型ノニオン性界面活性剤としては、例えばポリエチレンオキサイドと脂肪族アルコール、芳香族アルコール等のアルコール類、アルキルエーテル、オレイン酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ アルキルアミン、ソルビタンモノ脂肪酸等との反応生成物が、ポリエチレンオキサイド付加型カチオン性界面活性剤との合計量中約80重量%以下、好ましくは約30～80重量%の割合で用いられる。

[0035] ここで、該カチオン性界面活性剤の代わりに、ポリエチレンオキサイド鎖を有するアミン化合物、例えばポリオキシエチレンオクタデシルアミン(花王製品アミート320等)、一般式



で表わされるポリオキシエチレンアルキルジアミン(ライオン製品エソデュオミンT/25等)、ポリオキシエチレンドデシルアミン(日本油脂製品ナイミーンL-207等)を酢酸等の有機酸で中和処理したものを用いることもできる。

[0036] これらの乳化剤と組合せて用いられる乳化助剤としてのグリコール系化合物としては、例えばエチレングリコール、ポリエチレン(n=2～4またはそれ以上)グリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレン(n=2～4またはそれ以上)グリコールまたはこれらの末端モノメチルエーテル、ヘキシレングリコール、グリセリンのプロピレングリコール付加物等が挙げられ、好ましくは分子量が約300～3000のポリプロピレングリコール系化合物またはヘキシレングリコールが用いられる。

[0037] 共重合反応に際しては、それに先立って界面活性乳化剤および乳化助剤の存在下でのパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートおよび他の重合性単量体を含む重合性単量体混合物の乳化処理が行われる。乳化処理は、高圧ホモジナイザ等を用いて十分に行われる。

[0038] 乳化処理された重合性単量体混合物の共重合反応は、そこに添加されたラジカル重合開始剤の存在下で行われる。ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩等のいずれをも用いることができるが、好ましくは水溶性有機過

酸化物、例えば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩等が、重合性単量体混合物の合計重量に対して約0.1～10重量%、好ましくは約0.5～7重量%の割合で用いられる。

[0039] 共重合反応は、水性媒体中約40～80℃で約1～10時間程度行われ、そこに固形分濃度約15～35重量%の原液となる水性分散液(水性エマルジョン)を形成させる。水性媒体としては、水単独で用いられる以外に、好ましくは水性媒体中約1～30重量%を占める量の水溶性有機溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはそのモノメチルエーテル、トリプロピレングリコール等のグリコール類などが用いられる。反応に際しては、分子量調節剤を用いることもでき、例えばn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、第3ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類が好んで用いられる。

[0040] このようにして得られる原液としての水性分散液は、その固形分濃度を水、好ましくはイオン交換水で約0.1～10重量%程度に希釈した後、繊維、布、織布、紙、フィルム、カーペットあるいはフィラメント、糸、繊維等から作られた布帛製品等に撥水撥油剤として有効に適用される。適用方法としては、塗布、浸漬、吹き付け、パッディング、ロールコーティングあるいはこれらの組合せ方法が用いられ、例えば浴の固形分濃度を約0.1～10重量%とすることにより、パッド浴として使用される。このパッド浴に被処理材料をパッドし、次いで絞りロールで過剰の液を取り除いて乾燥し、被処理材料に対する付着含フッ素共重合体量が約0.01～10重量%の割合になるように付着せしめる。その後、被処理材料の種類にもよるが、一般には約80～120℃の温度で約1分間乃至約2時間程度の乾燥が行われ、次いで約150～180℃で約1～3分間、好ましくは約150～170℃で約1～3分間、特に好ましくは150℃で3分間という低いキュアリング条件下でキュアリングを行って、撥水撥油処理が終了する。

実施例

[0041] 次に、実施例について本発明を説明する。なお、カッコ内の百分率は重量%である。

[0042] 実施例1

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	78.5g (61.6%)
ベンジルメタクリレート	22.4g (17.6%)
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.6g (4.4%)
ポリエチレングリコール(n=4)モノメタクリレート	4.2g (3.3%)
(日本油脂製品PE-200)	
ラウリルメルカプタン [連鎖移動剤]	0.5g
ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル [界面活性剤]	7.0g
(日本乳化剤製品ニューコール-740)	
アセトン [溶媒]	76.7g
イオン交換水	225.8g

[0043] 以上の各成分を内容量1Lのガラス製反応器に入れて混合し、さらに高圧ホモジナイザを用いて乳化混合し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温度を徐々に上げ、40℃になったら、

塩化ビニリデン	11.2g (8.8%)
N-メチロールアクリルアミド(イオン交換水29.3gに溶解)	5.6g (4.4%)
2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩	2.8g
(イオン交換水30.4gに溶解)	

を投入し(イオン交換水全量285.5gを含めた合計量500.0g)、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、その温度で4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度25.2重量%の水性分散液を得た。なお、水性分散液から分離して得られた共重合体の融点(DSC法)は44℃であった。

[0044] このようにして得られた水性分散液の固形分濃度を、イオン交換水で0.5重量%の濃度に希釈し、そこに綿布、綿-ポリエステル混紡布、ポリエステル布またはナイロン布を浸漬し、撥水性(JIS L1092準拠)および撥油性(AATCC-TM118-1992準拠)を測定した。その際の絞り後のウェットピックアップは、綿布、混紡布は100%、ポリエステル布は40%、ナイロン布は60%であり、乾燥条件はいずれも80℃、10分間、キュアリング条件はいずれも150℃、3分間で行われた。

[0045] なお、撥水性の評価基準は、前記JISの規定に従って行われた。

撥水度	状態
100	表面に湿潤や水滴の付着のないもの
90	表面にわずかに水滴付着を示すもの
80	表面に個々の部分的湿潤を示すもの
70	表面の半分に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

[0046] 撥油性の評価基準は、前記AATCCの規定に従って、撥油処理された布上に1滴の試験液を滴下し、30秒間経過後の状態を観察し、滴下された試験液が布上に保持されている場合には、さらに数字の大きい試験液で試験し、そして布上に保持されるのに限界の試験液をもって、次表の撥油性評価に基づいて評価する(なお、100%ヌジヨールを保持しない場合を0とする)

撥油性No.	試験溶液	表面張力 (mN/m, 25°C)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジヨール-n-ヘキサデカン (容積比65% : 35%)	29.6
1	ヌジヨール	31.2

[0047] さらに、風合いについての触感による評価が行われ、次の4段階での評価が行われた。

- ◎:非常に柔らかい
- :柔らかい
- △:原反と同等乃至少し硬い

×:原反より硬い

[0048] 実施例2

実施例1において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートに代わり、同量の2-(n-パーフルオロブチル)エチルメタクリレートを用いて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0049] 実施例3

実施例1において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートに代わり、同量の2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレートを用いて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0050] 実施例4

実施例1において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートに代わり、同量の2-(n-パーフルオロブチル)エチルアクリレートを用いて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0051] 実施例5

実施例1において、35.0gのヘキシレングリコールが乳化助剤として用いられ、アセトンが用いられず、またイオン交換水全量が327.2gに変更されて共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0052] 実施例6

実施例1において、共重合反応の仕込み共単量体中、次の各成分については、それらの各成分量を次のように変更して共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	87.2g (64.0%)
ベンジルメタクリレート	22.4g (16.4%)
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.6g (4.1%)

ポリエチレングリコール(n=4)モノメタクリレート	4.2g (3.1%)
塩化ビニリデン	11.2g (8.2%)
N-メチロールアクリルアミド	5.6g (4.1%)

また、35.0gのヘキシレングリコールが乳化助剤として用いられ、アセトンが用いられず、イオン交換水全量は318.5gに変更された。

[0053] 実施例7

実施例1において、共重合反応の仕込み共単量体中、次の各成分については、それらの各成分量を次のように変更して共重合反応が行われ(ただし、N-メチロールアクリルアミドの代わりにN-メチロールメタクリルアミドを使用)、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	100.6g (79.1%)
ベンジルメタクリレート	7.4g (5.8%)
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.6g (4.4%)
ポリエチレングリコール(n=4)モノメタクリレート	4.2g (3.3%)
塩化ビニリデン	3.8g (3.0%)
N-メチロールメタクリルアミド	5.6g (4.4%)

また、35.0gのヘキシレングリコールが乳化助剤として用いられ、アセトンが用いられず、イオン交換水全量は327.5gに変更された。

[0054] 実施例8

実施例1において、共重合反応の仕込み共単量体中、次の各成分については、それらの各成分量を次のように変更して共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	58.3g (45.6%)
ベンジルメタクリレート	29.2g (22.8%)
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	5.6g (4.4%)
ポリエチレングリコール(n=4)モノメタクリレート	11.7g (9.1%)
塩化ビニリデン	17.5g (13.7%)
N-メチロールアクリルアミド	5.6g (4.4%)

また、35.0gのヘキシレングリコールが乳化助剤として用いられ、アセトンが用いられず、イオン交換水全量は326.8gに変更された。

[0055] 実施例9

実施例5において、共重合反応の仕込み共単量体中、(A)成分パーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートについては、その種類および使用量を次のように変更して共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

- | | |
|--------------------------------|---------------|
| (a) 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート | 7.9g (6.2%) |
| (b) 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート | 70.6g (55.4%) |

[0056] 実施例10

実施例5において、共重合反応の仕込み共単量体中、(A)成分パーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートについては、その種類および使用量を次のように変更して共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

- | | |
|--------------------------------|---------------|
| (a) 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート | 15.7g (12.3%) |
| (b) 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート | 62.8g (49.3%) |

[0057] 実施例11

実施例5において、共重合反応の仕込み共単量体中、(A)成分パーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレートについては、その種類および使用量を次のように変更して共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

- | | |
|--------------------------------|---------------|
| (a) 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート | 23.6g (18.5%) |
| (b) 2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート | 54.9g (43.1%) |

[0058] 比較例1

実施例1において、共重合反応の仕込み原料中、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートの代わりに、2-(パーフルオロアルキル)エチルメタクリレート(パーフルオロアルキル基は、C₆ 6%、C₈ 52%、C₁₀ 24%、C₁₂ 7%、C₁₄ 2%、合計91%の混合基であり、平均炭素数は8.8%)を同量(同割合)用いて共重合反応が行われ、得られ

た希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0059] 以上の実施例1～11および比較例1で得られた結果は、次の表1に示される。なお、この表中には、得られた各共重合体の融点(DSC法)も併記されている。また、撥水性、撥油性については、撥水性評価／撥油性評価という形で、それらの評価結果が示されている。

表 1

		融点	撥水性評価／撥油性評価				
例		(℃)	綿布	混紡布	ポリエステル布	ナイロン布	風合い
実施例 1		44	100/3	100/5	100/5	100/6	○
〃 2	—	70/4	80/4	70/4	100/4		○
〃 3	44	70/6	80/6	70/6	70/6		○
〃 4	—	70/4	50/4	70/4	70/5		○
〃 5	45	100/3	100/5	100/5	100/6		○
〃 6	45	100/4	100/5	100/5	100/6		◎
〃 7	46	100/5	100/5	100/6	100/6		◎
〃 8	45	100/1	100/4	100/4	100/5		○
〃 9	44	100/4	100/5	100/6	100/6		◎
〃 10	44	100/5	100/5	100/6	100/6		◎
〃 11	43	100/5	100/5	100/6	100/6		○
比較例 1	84	100/5	100/6	100/6	100/6		△

[0060] 実施例12

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート	13.4g (9.1%)
2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	53.4g (36.4%)
ステアリルアクリレート	74.2g (50.5%)
ラウリルメルカプタン	0.5g
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド〔界面活性剤〕	7.8g
ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル(ニューコール740)	9.2g

ポリプロピレングリコール	28.5g
--------------	-------

(日本油脂製品ユニオール D-400;分子量400)

イオン交換水	244.1g
--------	--------

以上の各成分を内容量1Lのガラス製反応器に入れて混合し、さらに高圧ホモジナイザを用いて乳化混合し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温度を徐々に上げ、40℃になったら、

N-メチロールアクリルアミド(イオン交換水30gに溶解)	5.9g (4.0%)
------------------------------	--------------

2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩	3.0g
----------------------------	------

(イオン交換水30gに溶解)

を投入し(イオン交換水全量304.1gを含めた合計量500.0g)、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、その温度で4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度32.8重量%の水性分散液を得た。得られた水性分散液を用いて、実施例1と同様に撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0061] 実施例13

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート	13.4g (8.9%)
---------------------------	---------------

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	53.4g (35.4%)
----------------------------	---------------

ステアリルアクリレート	41.2g (27.3%)
-------------	---------------

ステアリルメタクリレート	33.1g (21.9%)
--------------	---------------

ラウリルメルカプタン	0.5g
------------	------

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	3.7g
-----------------------	------

ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド〔界面活性剤〕	8.7g
------------------------------	------

ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル(ニューコール-740)	7.5g
---------------------------------	------

ポリプロピレングリコール(ユニオール D-400;分子量400)	38.4g
----------------------------------	-------

イオン交換水	197.3g
--------	--------

以上の各成分を内容量1Lのガラス製反応器に入れて混合し、さらに高圧ホモジナイザを用いて乳化混合し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温度を徐々に上げ、40℃になったら、

アクリルアミド(イオン交換水30gに溶解)	3.9g (2.6%)
N-メチロールアクリルアミド(イオン交換水30gに溶解)	5.9g (3.9%)
2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩 (イオン交換水30gに溶解)	3.0g

を投入し(イオン交換水全量287.3gを含めた合計量500.0g)、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、その温度で4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度34.9重量%の水性分散液を得た。得られた水性分散液を用いて、実施例1と同様に撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0062] 実施例14

実施例12において、ステアリルアクリレートに代わりにベンジルメタクリレート24.5g(16.7%)および2-エチルヘキシルメタクリレート49.7g(33.8%)が、またステアリルトリメチルアンモニウムクロライド量を3.7gに、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル量を7.5gに、ポリプロピレングリコール量を38.4gに、イオン交換水全量を300gに、それぞれ変更して共重合反応が行われ、得られた希釈水性分散液を用いての撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0063] 実施例15

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート	13.4g (9.1%)
2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	53.4g (36.4%)
ステアリルアクリレート	41.1g (28.0%)
ステアリルメタクリレート	8.6g (5.9%)
ベンジルメタクリレート	24.5g(16.7%)
ラウリルメルカプタン	0.5g
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	7.8g
ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル(ニューコール-740)	7.5g
ポリプロピレングリコール(ユニオール D-400;分子量400)	19.2g
ヘキシレングリコール [溶媒]	19.2g
イオン交換水	205.9g

以上の各成分を内容量1Lのガラス製反応器に入れて混合し、さらに高圧ホモジナイ

ザを用いて乳化混合し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温度を徐々に上げ、40℃になったら、

2-ヒドロキシエチルメタクリレート(イオン交換水30gに溶解)	2.8g (1.9%)
N-メチロールアクリルアミド(イオン交換水30gに溶解)	3.1g (2.1%)
2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩 (イオン交換水30gに溶解)	3.0g

を投入し(イオン交換水全量295.9gを含めた合計量500.0g)、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、その温度で4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度32.0重量%の水性分散液を得た。得られた水性分散液を用いて、実施例1と同様に撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0064] 実施例16

2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート	15.7g (10.7%)
2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート	62.9g (42.8%)
ステアリルアクリレート	21.5g (14.6%)
ベンジルメタクリレート	12.5g (8.5%)
2-エチルヘキシルメタクリレート	28.8g (19.6%)
ラウリルメルカプタン	0.5g
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	3.7g
ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル(ニューコール740)	7.5g
ヘキシレングリコール	38.4g
イオン交換水	210.0g

以上の各成分を内容量1Lのガラス製反応器に入れて混合し、さらに高圧ホモジナイザを用いて乳化混合し、得られた乳化液を窒素ガスで30分間置換した。その後、反応器内温度を徐々に上げ、40℃になったら、

2-ヒドロキシエチルメタクリレート(イオン交換水30gに溶解)	2.8g (1.9%)
N-メチロールアクリルアミド(イオン交換水30gに溶解)	2.8g (1.9%)
2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)・2塩酸塩 (イオン交換水30gに溶解)	3.0g

を投入し(イオン交換水全量300.0gを含めた合計量500.0g)、さらに内温を徐々に70℃迄上げ、その温度で4時間反応させた。反応終了後冷却し、固形分濃度30.0重量%の水性分散液を得た。得られた水性分散液を用いて、実施例1と同様に撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0065] 比較例2

実施例12において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレートが用いられず、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート量が66.8g(45.5%)に変更されて用いられ、得られた水性分散液を用いて、実施例1と同様に撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

[0066] 比較例3

実施例12において、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレートが用いられず、2-(n-パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート量が66.8g(45.5%)に変更されて用いられ、得られた水性分散液を用いて、実施例1と同様に撥水性・撥油性試験および風合いについての評価が行われた。

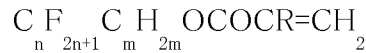
[0067] 以上の実施例12～16および比較例2～3で得られた結果は、次の表2に示される。ここで、撥水性、撥油性については、撥水性評価／撥油性評価という形で、それらの評価結果が示されている。

表 2

例	撥水性評価／撥油性評価					風合い
	綿布	混紡布	ポリエステル布	ナイロン布		
実施例12	100/4	100/5	100/6	100/6		◎
〃 13	100/4	100/5	100/6	100/6		◎
〃 14	100/4	100/5	100/6	100/6		○
〃 15	100/4	100/5	100/6	100/6		◎
〃 16	100/5	100/5	100/6	100/6		○
比較例 2	100/2	100/3	100/4	100/4		◎
〃 3	70/5	70/6	80/6	80/7		◎

請求の範囲

[1] (A)一般式



(ここで、Rは水素原子またはメチル基であり、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレートおよび対応するメタクリレートの少なくとも一種

(B)ベンジルアクリレートまたはベンジルメタクリレート

(C)ベンジルアクリレートおよびベンジルメタクリレート以外の非フッ素系重合性単量体

および

(D)架橋性基含有重合性単量体

を共重合単位として含有する含フッ素共重合体を有効成分とする撥水撥油剤。

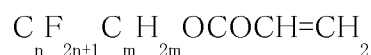
[2] (C)成分非フッ素系重合性単量体が塩化ビニリデンである含フッ素共重合体が用いられた請求項1記載の撥水撥油剤。

[3] (D)成分架橋性基含有重合性単量体が親水性単量体である含フッ素共重合体が用いられた請求項1記載の撥水撥油剤。

[4] (A)成分が10～80重量%、(B)成分が5～80重量%、(C)成分が5～80重量%、(D)成分が0.5～40重量%の共重合組成を有する含フッ素共重合体が用いられた請求項1記載の撥水撥油剤。

[5] 150℃、3分間というキュアリング条件下でのキュアリングを可能とする請求項1記載の撥水撥油剤。

[6] (a)一般式



(ここで、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレート

(b)一般式



(ここで、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロ

アルキルアルキルメタクリレート

(c)非フッ素系重合性単量体

および

(d)架橋性基含有重合性単量体

を共重合単位として含有する含フッ素共重合体を有効成分とする撥水撥油剤。

- [7] (c)成分非フッ素系重合性単量体が、塩化ビニリデン、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびベンジルメタクリレートの少なくとも一種である含フッ素共重合体を用いられた請求項6記載の撥水撥油剤。
- [8] (d)成分架橋性基含有重合性単量体が親水性単量体である含フッ素共重合体を用いられた請求項6記載の撥水撥油剤。
- [9] (a)成分が1～80重量%、(b)成分が10～80重量%、(c)成分が5～80重量%、(d)成分が0.5～40重量%の共重合組成を有する含フッ素共重合体を用いられた請求項6記載の撥水撥油剤。
- [10] 150℃、3分間というキュアリング条件下でのキュアリングを可能とする請求項5記載の撥水撥油剤。

補正された請求の範囲
[2009年2月6日 (06. 02. 2009) 国際事務局受理]

[1] (削除)

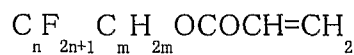
[2] (削除)

[3] (削除)

[4] (削除)

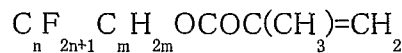
[5] (削除)

[6] (a)一般式



(ここで、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルアクリレート

(b) 一般式



(ここで、nは4、5または6であり、mは1、2、3または4である)で表わされるパーフルオロアルキルアルキルメタクリレート

(c)非フッ素系重合性単量体

および

(d)架橋性基含有重合性単量体

を共重合単位として含有する含フッ素共重合体を有効成分とする撥水撥油剤。

[7] (c)成分非フッ素系重合性単量体が、塩化ビニリデン、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ベンジルアクリレートおよびベンジルメタクリレートの少なくとも一種である含フッ素共重合体を用いられた請求項6記載の撥水撥油剤。

[8] (d)成分架橋性基含有重合性単量体が親水性単量体である含フッ素共重合体を用いられた請求項6記載の撥水撥油剤。

[9] (a)成分が1～80重量%、(b)成分が10～80重量%、(c)成分が5～80重量%、(d)成分が0.5～40重量%の共重合組成を有する含フッ素共重合体を用いられた請求項6記載の撥水撥油剤。

[10] 150℃、3分間というキュアリング条件下でのキュアリングを可能とする請求項5記載の撥水撥油剤。

条約第19条(1)に基づく説明書

含フッ素共重合体のパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレート成分として、パーフルオロアルキルアルキルアクリレートまたはパーフルオロアルキルアルキルメタクリレートの一成分のみを用いることができる請求項1～5を削除し、パーフルオロアルキルアルキルアクリレートとパーフルオロアルキルアルキルメタクリレートの両者が用いられる請求項6～10に限定した。

請求項1～5に対応する実施例5(補正により比較例に変更される予定)と請求項6～10に対応する実施例9～11とを比較すると、共重合反応に用いられたパーフルオロアルキルアルキル(メタ)アクリレート量は同じでありながら、撥水撥油処理された布の撥油性および風合いの点で後者は一段とすぐれている。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/18(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08F220/24(2006.01)i,
D06M15/277(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)

C09K3/18, C08F220/10-220/40, D06M15/277, C08L33/14-33/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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.
Y	JP 11-80710 A (Nippon Mektron, Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims; Par. Nos. [0017], [0029] to [0032] & US 6153675 A & EP 902073 A2	1-5
Y	WO 2006/022122 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 02 March, 2006 (02.03.06), Claims; Par. Nos. [0004] to [0005]; example 1 & US 2007/0293654 A1 & EP 1788047 A1 & CN 101006149 A	1-10
Y	JP 2-8284 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 January, 1990 (11.01.90), Claims; page 6, lower right column, preparation example 3 & US 5032641 A & EP 348946 A1 & CA 1336929 A	6-10

☒ 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
12 September, 2008 (12.09.08)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2008 (22.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064278

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 2-8285 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 January, 1990 (11.01.90), Claims; page 7, lower left column, preparation example 9 & US 5032641 A & EP 348946 A1 & CA 1336929 A	6-10
Y	JP 5-247306 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 24 September, 1993 (24.09.93), Claims; Par. Nos. [0007], [0016] (Family: none)	6-10
A	JP 60-152585 A (Nippon Mektron, Ltd.), 10 August, 1985 (10.08.85), Claims; page 4, lower left column to lower right column, table 1 (Family: none)	1-10
A	JP 4-146906 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 May, 1992 (20.05.92), Claims; table 1 (Family: none)	1-10
A	JP 61-12777 A (Neos Co., Ltd.), 21 January, 1986 (21.01.86), Claims; table 1 (Family: none)	1-10
A	JP 60-238311 A (Sunstar Engineering Inc.), 27 November, 1985 (27.11.85), Claims; table 1 (Family: none)	1-10
A	JP 9-291481 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims; Par. No. [0068] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/18(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08F220/24(2006.01)i, D06M15/277(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. C09K3/18, C08F220/10-220/40, D06M15/277, C08L33/14-33/16

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
Y	JP 11-80710 A（日本メクトロン株式会社）1999.03.26, 特許請求の範囲, 段落【0017】、【0029】～【0032】 & US 6153675 A & EP 902073 A2	1-5
Y	WO 2006/022122 A1（ダイキン工業株式会社）2006.03.02, 特許請求の範囲, 段落【0004】～【0005】、実施例1 & US 2007/0293654 A1 & EP 1788047 A1 & CN 101006149 A	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

12.09.2008

国際調査報告の発送日

22.09.2008

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）

藤原 浩子

4 V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2-8284 A (関西ペイント株式会社) 1990. 01. 11, 特許請求の範囲, 6 頁右下欄の製造例 3 & US 5032641 A & EP 348946 A1 & CA 1336929 A	6-10
Y	JP 2-8285 A (関西ペイント株式会社) 1990. 01. 11, 特許請求の範囲, 7 頁左下欄の製造例 9 & US 5032641 A & EP 348946 A1 & CA 1336929 A	6-10
Y	JP 5-247306 A (大日精化工業株式会社) 1993. 09. 24, 特許請求の範囲, 段落【0007】,【0016】 (ファミリーなし)	6-10
A	JP 60-152585 A (日本メクトロン株式会社) 1985. 08. 10, 特許請求の範囲, 4 頁左下欄～右下欄の表 1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 4-146906 A (三菱レイヨン株式会社) 1992. 05. 20, 特許請求の範囲, 表 1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 61-12777 A (株式会社ネオス) 1986. 01. 21, 特許請求の範囲, 表 1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 60-238311 A (サンスター技研株式会社) 1985. 11. 27, 特許請求の範囲, 第 1 表 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 9-291481 A (第一工業製薬株式会社) 1997. 11. 11, 特許請求の範囲, 段落【0068】 (ファミリーなし)	1-10