(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
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/007345 A1

(51) 国際特許分類:
D06M 15/277 (2006.01) *D06M 15/263* (2006.01)
A41D 31/00 (2006.01) *D06M 15/295* (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068415

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 4 日(04.07.2013)

(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 2012-152745 2012 年 7 月 6 日(06.07.2012) 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２丁目４番１２号梅田センタービル Osaka (JP). 日華化学株式会社(NICCA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9108670 福井県福井市文京４丁目２３番１号 Fukui (JP).

(72) 発明者: 原 良輔(HARA, Ryousuke). 川部 留美(KAWABE, Rumi). 宮原 正弘(MIYAHARA, Masahiro). 福森 正樹(FUKUMORI, Masaki). 奥村勝也(OKUMURA, Katsuya).

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi 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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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 2014/007345 A1

(54) **Title**: MOISTURE-PERMEABLE WATERPROOF FABRIC

(54) 発明の名称 : 透湿防水布帛

(57) **Abstract**: The present invention provides a moisture-permeable waterproof fabric having excellent moisture permeability, water resistance and launderability, and comprising an intermediate layer containing a fluorine-containing polymer, and a moisture-permeable waterproof layer containing a synthetic resin. The fluorine-containing polymer has repeating units derived from: (a) a fluorine-containing monomer represented by the formula, CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf [wherein, X is a hydrogen atom or a methyl group, Y is -O- or -NH-, Z is a directly-bonded or divalent organic group, and Rf is a fluoroalkyl group with 1 to 6 carbons]; (b) a halogenated olefin monomer; and (c) a fluorine-free monomer that is used as necessary, does not have a fluorine atom, and has at least one carbon-carbon double bond. The fluorine-containing polymer has a dynamic viscoelasticity of at least 400 Pa·s at 160°C.

(57) 要約: 本発明は、含フッ素重合体を含む中間層、および合成樹脂を含む透湿防水層を有してなる透湿防水布帛であって、含フッ素重合体が、（ａ）：式 CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf [式中、Ｘは、水素原子またはメチル基であり、Ｙは-O-または -NH-であり、Ｚは、直接結合または二価の有機基であり、Ｒｆは、炭素数１～６のフルオロアルキル基である。]で示される含フッ素単量体、（ｂ）ハロゲン化オレフィン単量体、および（ｃ）必要により使用する、フッ素原子を有さず、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合を有する非フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有してなり、４００ Pa・s 以上の１６０℃における動的粘弾性を有するフッ素重合体であり、透湿性、耐水性および耐洗濯性に優れる透湿防水布帛を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 透湿防水布帛

技術分野

[0001] 本発明は、衣料、防水シート、靴ならびに手袋などとして使用できる透湿防水布帛に関する。

背景技術

[0002] 従来、透湿防水布帛について、種々の技術が提案されている（例えば、特公昭60-47955号公報や特公平4-18066号公報）。

含フッ素重合体は布帛に対して撥水撥油性及び耐水圧性を付与するだけでなく、透湿防水層を形成する合成樹脂を塗布する際、布基材反対側への合成樹脂の染み出し防止剤としても利用されている。

しかしながら、環境問題に対応したフルオロアルキル基炭素数が６以下のフルオロアルキル基含有重合体では、合成樹脂を塗布した場合の染み出し防止効果が低く、布基材反対側への合成樹脂の染み込みが起こり易いことが問題となっている。

また、合成樹脂のフィルムを貼り付ける場合は、接着剤が布帛に浸透してしまうため、接着効果が弱くなり、合成樹脂フィルムの剥離強度が低下することが問題となっている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特公昭60-47955号公報

特許文献2：特公平4-18066号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、透湿性、耐水性および耐洗濯性に優れる透湿防水布帛を提供することにある。

本発明の別の目的は、透湿防水層を形成する合成樹脂を布基材に塗布する

際に、布基材の反対側の表面への合成樹脂の染み出しがない透湿防水布帛を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者等は、特定の含フッ素重合体を含む中間層を布基材と透湿防水層との間に設けた場合に、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明は、

含フッ素重合体を含む中間層、および合成樹脂を含む透湿防水層を有してなる透湿防水布帛であって、

含フッ素重合体が、

（ａ）式：

$CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf$

［式中、Ｘは、水素原子またはメチル基であり、

Y は、-O- または -NH-であり、

Ｚは、直接結合または二価の有機基であり、

Ｒｆは、炭素数１～６のフルオロアルキル基である。］

で示される含フッ素単量体、

（ｂ）ハロゲン化オレフィン単量体、および

（ｃ）必要により使用する、フッ素原子を有さず、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合を有する非フッ素単量体

から誘導された繰り返し単位を有してなり、４００Pa・ｓ以上の１６０℃における動的粘弾性を有する含フッ素重合体である透湿防水布帛を提供する。

[0007] 本発明において、次のような態様がある。

Ａ．（ｉ）含フッ素重合体を含んでなる含フッ素処理剤を繊維布帛に適用して、含フッ素重合体を含む中間層を形成する工程、および

（ii）含フッ素重合体の中間層の上に、合成樹脂を適用することによって（例えば、合成樹脂を塗布することによって、あるいは合成樹脂のフィルムを貼り付けることによって）、透湿防水層を形成する工程

を特徴とする、透湿防水布帛の製造方法。

Ｂ．　含フッ素重合体を含んでなる含フッ素処理剤を繊維布帛に適用して、含フッ素重合体の中間層を形成することを特徴とする繊維布帛の処理方法。

Ｃ．（ａ）式：

$CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf$

［式中、Ｘは、水素原子またはメチル基であり、

Ｙ は、-O- または -NH-であり、

Ｚは、直接結合または二価の有機基であり、

Ｒｆは、炭素数１～６のフルオロアルキル基である。］

で示される含フッ素単量体、

（ｂ）ハロゲン化オレフィン単量体、および

（ｃ）必要により使用する、フッ素原子を有さず、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合を有する非フッ素単量体

から誘導された繰り返し単位を有してなり、４００Pa・ｓ以上の１６０℃における動的粘弾性を有する含フッ素重合体を含んでなる透湿防水布帛用の含フッ素処理剤。

Ｄ．透湿防水布帛における含フッ素重合体の製法であって、

製法は、

（Ｉ）含フッ素単量体（ａ）および必要により非フッ素単量体（ｃ）を重合して第1重合体を得る工程、および

（ＩＩ）第１重合体の存在下で、ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）を重合することによって、ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）によって形成される第２重合体を製造し、含フッ素重合体を得る工程

を有してなる製法。

発明の効果

[0008] 本発明の透湿防水布帛は、透湿性、耐水性、耐洗濯性に優れる。

本発明によれば、透湿防水層を形成する合成樹脂を布基材に塗布する際に

、布基材の反対側の表面への合成樹脂の染み出しがない。

発明を実施するための形態

[0009] 透湿防水布帛は、布基材、布基材の１つの表面の上にある含フッ素重合体を含んでなる中間層、および中間層の上にある透湿防水層を有する。中間層は、布基材の内部に形成されていてもよい。透湿防水層の上に、パターンまたは装飾を表出するパターン層を設けてもよい。布基材の他の表面には、層を設けなくてもよい。

[0010] 布基材は、一般に、天然繊維および／または合成繊維から形成されている。布基材の繊維は、天然繊維（例えば、綿または羊毛など）、化学繊維（例えば、ビスコースレーヨンまたはレオセルなど）、または、合成繊維（例えば、ポリエステル、ポリアミドまたはアクリル繊維など）であってよく、あるいは、繊維の混合物（例えば、天然繊維および合成繊維の混合物など）であってよい。布基材の形態としては、例えば、織物、編物、不織布、起毛布などを挙げることができる。布基材の厚さは、一般に０．０５～１０㎜、例えば０．１～１ｍｍである。

[0011] 透湿防水層は、合成樹脂を含んでなる。透湿防水層は、一般に、微多孔膜である。合成樹脂の具体例は、ポリウレタン系樹脂、ポリアミノ酸ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂などである。透湿防水層は、合成樹脂のみから形成されていてもよいし、あるいは添加剤、例えば、イソシアネートをも含んでもよい。透湿防水層の厚さは、一般に１０～１００μｍ、例えば２０～５０μｍである。

[0012] 中間層は、含フッ素重合体を含んでなる。中間層は、含フッ素重合体のみから形成されていてもよいし、あるいは添加剤、例えば、メラミン樹脂，ブロックイソシアネートなどをも含んでもよい。中間層の厚さは、一般に０．１～１μｍ、例えば０．２～０．３μｍである。中間層は、撥溶剤性に優れており、ジメチルホルムアミド、トルエンおよびメチルエチルケトンなどの有機溶剤を撥く。

[0013] 含フッ素重合体は、４００Pa・ｓ以上の１６０℃における動的粘弾性を有

する。

含フッ素重合体の１５０℃における動的粘弾性が５００Ｐａ・ｓ以上、特に９００Pa・ｓ以上であることが好ましい。含フッ素重合体の１６０℃における動的粘弾性は、４００Pa・ｓ以上、特に６００Pa・ｓ以上、例えば８００Pa・ｓ以上であることが好ましい。含フッ素重合体の１７０℃における動的粘弾性が３００Pa・ｓ以上、特に７００Ｐａ・ｓ以上であることが好ましい。

含フッ素重合体の１５０℃における動的粘弾性は、２５００Pa・ｓ以下、例えば２２００Pa・ｓ以下であってよい。含フッ素重合体の１６０℃における動的粘弾性は、２５００Pa・ｓ以下、特に２３００Pa・ｓ以下、例えば２１００Pa・ｓ以下であってよい。含フッ素重合体の１７０℃における動的粘弾性は、２３００Pa・ｓ以下、例えば２０００Pa・ｓ以下であってよい。

動的粘弾性が低すぎる（例えば、１６０℃における動的粘弾性が４００Pa・ｓ未満である）場合には、裏抜けが生じ、透湿防水層の剥離が生じやすい。動的粘弾性が一定値よりも低い場合には、透湿防水層が充分に中間層に密着している。

[0014] 透湿防水布帛の製造は、

（ｉ）含フッ素重合体を含んでなる含フッ素処理剤を繊維布帛に適用して、含フッ素重合体の中間層を形成する工程、および

（ii）含フッ素重合体の中間層の上に、合成樹脂の透湿防水層を形成する工程

を有する方法によって行える。透湿防水層の形成は、例えば、合成樹脂を塗布することによって、あるいは合成樹脂のフィルムを貼り付けることによって、行える。

[0015] 含フッ素重合体は、含フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を必須成分として有する。含フッ素重合体は、さらに、非フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有していてもよい。

含フッ素単量体および非フッ素単量体から誘導された繰り返し単位を有す

る含フッ素重合体は、一括仕込み（一段重合）または分割仕込み（多段重合、特に二段重合）によって製造できる。合成樹脂の染み出し防止の効果が高くなるので、分割仕込みが好ましい。分割仕込み（多段重合、特に二段重合）とは、１種以上の単量体の仕込み（重合開始）に遅らせて、他の１種以上単量体の仕込み（重合開始）を行うことを意味する。二段重合とは、１種以上の単量体を含む第１単量体を重合して得られた第１重合体の存在下で、他の１種以上の単量体を含む第２単量体の重合を行うことを意味する。

[0016] 多段重合は、二段以上の重合、例えば二段重合、三段重合および四段重合である。三段重合は、第１重合体および第２重合体に加えて、第２重合体に遅らせて仕込まれる第３重合体を使用する。四段以上の重合は、さらに第４以上の単量体を使用する。

以下、多段重合の代表である二段重合について説明する。

[0017] 分割仕込み（特に二段重合）において、一般に、含フッ素重合体は、

第１単量体から形成されている第１重合体と、第２単量体から形成されている第２重合体を含んでなる含フッ素重合体であって、

第１重合体の存在下で、第２単量体が重合されており、

第１単量体および第２単量体の少なくとも一方は、含フッ素単量体（ａ）を含み、

第１単量体は、ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）を含まず、

第２単量体は、ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）を含む含フッ素重合体である。

[0018] 分割仕込み（特に二段重合）方法は、

第１単量体から形成されている第１重合体と、第２単量体から形成されている第２重合体を含んでなる含フッ素重合体の製法であって、

製法は、

（Ｉ）第１単量体を重合して第１重合体を得る工程、および

（ＩＩ）第１重合体の存在下で、第２単量体を重合することによって、第２重合体を得る工程

を有してなり、

第１単量体および第２単量体の少なくとも一方は、含フッ素単量体を含み、

第１単量体は、非フッ素非架橋性単量体を含んで成り、ハロゲン化オレフィン単量体を含まず、

第２単量体は、ハロゲン化オレフィン単量体を含んで成る製法である。

本発明において、第１単量体はハロゲン化オレフィン単量体を含んでも含まなくてもどちらでもよい。第１単量体はハロゲン化オレフィン単量体を含まないことが好ましい。

[0019] 本発明の含フッ素重合体は、第１単量体から誘導される繰り返し単位および第２単量体から誘導される繰り返し単位を有する。第１重合体と第２重合体は、共重合していてよい。すなわち、第１重合体と第２重合体は、化学的に結合していても良い。あるいは、第１重合体と第２重合体は、化学結合を形成せず、物理的に結合していてもよい。物理的結合の例は、第１重合体がコアを形成し第２重合体がシェルを形成しているコア／シェル構造である。コア／シェル構造において、第１重合体と第２重合体が化学的に結合していないことがあるが、化学的に結合していてもよい。

[0020] 本発明においては、単量体として、含フッ素単量体（ａ）およびハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）を使用する。非フッ素単量体（ｃ）は、必要により使用してよく、非フッ素非架橋性単量体および／または非フッ素架橋性単量体であってよい。非フッ素単量体（ｃ）は、非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）であることが好ましく、および／または非フッ素架橋性単量体（ｃ２）であってよい。

[0021] 第１単量体および第２単量体の少なくとも一方が含フッ素単量体を含む。第１単量体が含フッ素単量体を含み、第２単量体が含フッ素単量体を含まないことが好ましい。

第１単量体がハロゲン化オレフィン単量体を含まず、第２単量体はハロゲン化オレフィン単量体を含むことが好ましい。第２単量体はハロゲン化オレ

フィン単量体のみからなってもよい。

第１単量体が非フッ素非架橋性単量体を含んでいてよい。第２単量体が非フッ素非架橋性単量体を含まないことが好ましい。第２単量体が非フッ素非架橋性単量体を含まないことによって、含フッ素重合体を含む処理剤の加工処理において、ロールへポリマーが付着することによるロール汚れを防止する性能が優れている。

第１単量体および第２単量体の少なくとも一方が非フッ素架橋性単量体を含んでいてもよい。含フッ素重合体が非フッ素架橋性単量体を含む場合には、第１単量体が非フッ素架橋性単量体を含まず、第２単量体が非フッ素架橋性単量体を含んでもよいし、あるいは第１単量体が非フッ素架橋性単量体を含み、第２単量体が非フッ素架橋性単量体を含まなくてよい。

[0022] 第１単量体と第２単量体における単量体の好ましい種類には次のような態様がある。

[0023] [表1]

態様	第１単量体	第２単量体
1	含フッ素単量体	ハロゲン化オレフィン単量体
2	含フッ素単量体、非フッ素非架橋性単量体	ハロゲン化オレフィン単量体
3	非フッ素非架橋性単量体	ハロゲン化オレフィン単量体、含フッ素単量体
4	含フッ素単量体	ハロゲン化オレフィン単量体、非フッ素架橋性単量体
5	非フッ素非架橋性単量体	ハロゲン化オレフィン単量体、含フッ素単量体、非フッ素架橋性単量体
6	含フッ素単量体、非フッ素非架橋性単量体	ハロゲン化オレフィン単量体、非フッ素架橋性単量体
7	含フッ素単量体、非フッ素非架橋性単量体、非フッ素架橋性単量体	ハロゲン化オレフィン単量体

[0024] 本発明においては、態様２（第１単量体が含フッ素単量体および非フッ素非架橋性単量体であり、第２単量体がハロゲン化オレフィン単量体である）が特に好ましい。

含フッ素単量体および非フッ素架橋性単量体のそれぞれが第１単量体と第２単量体の両方に存在する態様も好ましい。すなわち、含フッ素単量体が第

１単量体と第２単量体の両方に存在する以外は態様１～７と同様の態様、非フッ素架橋性単量体が第１単量体と第２単量体の両方に存在する以外は態様１～７と同様の態様も好ましい。

[0025] （ａ）含フッ素単量体

含フッ素単量体は式：

$CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf$

［式中、Ｘは、水素原子またはメチル基であり、

Y は、-O- または -NH-であり、

Ｚは、直接結合または二価の有機基であり、

Ｒｆは、炭素数１～６のフルオロアルキル基である。］

で示される含フッ素単量体である。Ｚは、例えば、炭素数１～２０の直鎖アルキレン基または分枝状アルキレン基、例えば、式－（ＣＨ$_2$）$_x$－（式中、ｘは１～１０である。）で示される基、あるいは、式－ＳＯ$_2$Ｎ（Ｒ^1）Ｒ^2－または式－ＣＯＮ（Ｒ^1）Ｒ^{2}で示される基（式中、Ｒ^{1}は、炭素数１～１０のアルキル基であり、Ｒ^{2}は、炭素数１～１０の直鎖アルキレン基または分枝状アルキレン基である。）、あるいは、式－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＲ^3）ＣＨ$_2$－（式中、Ｒ^{3}は、水素原子、または、炭素数１～１０のアシル基（例えば、ホルミルまたはアセチルなど）を表す。）で示される基、あるいは、式－Ａｒ－ＣＨ$_2$－（式中、Ａｒは、置換基を必要により有するアリーレン基である。）で示される基、$-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$基　または $-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$基（但し、mは１～１０、nは０～１０、である）であってよい。

[0026] 含フッ素単量体（ａ）は、一般式：

$CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf$　　（Ｉ）

［式中、Ｘは、水素原子またはメチル基であり；

Ｙは、－Ｏ－または－ＮＨ－であり；

Ｚは、炭素数１～１０の脂肪族基、炭素数６～１８の芳香族基または環状脂肪族基、

$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基（但し、R^1は炭素数１～４のアルキル基である。）または

$-CH_2CH(OZ^1)CH_2-$基（但し、Z^1は水素原子またはアセチル基である。）または$-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$基または　$-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$基（但し、mは１～１０、nは０～１０、である）、

Ｒｆは、炭素数１～６の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基である。］で示されるアクリレートエステルまたはアクリルアミドであることが好ましい。

[0027] 含フッ素単量体（ａ）は、（アクリレートまたはメタクリレートの）α位がハロゲン原子などで置換されていることがある。したがって、式（１）において、Ｘが、炭素数２～２１の直鎖状または分岐状のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、CFX^1X^2基（但し、X^1およびX^2は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）、シアノ基、炭素数１～２１の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基であってよい。

[0028] 上記式（１）において、Ｒｆ基が、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。Ｒｆ基の炭素数は、１～６、特別には４～６である。Ｒｆ基の例は、$-CF_3$、$-CF_2CF_3$、$-CF_2CF_2CF_3$、$-CF(CF_3)_2$、$-CF_2CF_2CF_2CF_3$、$-CF_2CF(CF_3)_2$、$-C(CF_3)_3$、$-(CF_2)_4CF_3$、$-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$、$-CF_2C(CF_3)_3$、$-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$、$-(CF_2)_5CF_3$、$-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$、$-(CF_2)_4CF(CF_3)_2$、$-C_8F_{17}$等である。

[0029] Ｚは、炭素数１～１０の脂肪族基、炭素数６～１８の芳香族基または環状脂肪族基、

$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基（但し、R^1は炭素数１～４のアルキル基である。）または$-CH_2CH(OZ^1)CH_2-$基（但し、Z^1は水素原子またはアセチル基である。）または$-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$基　または　$-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$基（但し、mは１～１０、nは０～１０、である）であることが好ましい。脂肪族基は、アルキレン基（特に炭素数は１～４、例えば１または２である。）であることが好まし

い。芳香族基または環状脂肪族基は、置換または非置換であってよい。S 基または SO_2基はRf基に直接に結合していてよい。

[0030] 含フッ素単量体（a）の具体例としては、例えば以下のものを例示できるが、これらに限定されるものではない。

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-C_6H_4-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2N(-CH_3)\ SO_2-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2N(-C_2H_5)\ SO_2-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-CH_2CH(-OH)\ CH_2-Rf$

[0031] $CH_2=C(-H)-C(=O)-O-CH_2CH(-OCOCH_3)\ CH_2-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2-S-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_3-SO_2-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-O-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-Rf$

$CH_2=C(-H)-C(=O)-NH-(CH_2)_2-Rf$

$CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2-S-Rf$

$CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2-S-(CH_2)_2-Rf$

$CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3-SO_2-Rf$

$CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-Rf$

$CH_2=C(-CH_3)-C(=O)-NH-(CH_2)_2-Rf$

[上記式中、Ｒｆは、炭素数１～６のフルオロアルキル基である。]

[0032] （ｂ）ハロゲン化オレフィン単量体

ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）は、１～１０の塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されている炭素数２～２０のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）は、炭素数２～２０の塩素化オレフィン、特に１～５の塩素原子を有する炭素数２～５のオレフィンであることが好ましい。ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）の好ましい具体例は、ハロゲン化ビニル、例えば塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、ハロ

ゲン化ビニリデン、例えば塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、ヨウ化ビニリデンである。耐水性（特に耐水性の耐久性）が高くなるので、塩化ビニルが好ましい。

[0033] 非フッ素単量体（ｃ）は、非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）および／または非フッ素架橋性単量体（ｃ２）であってよい。

[0034] （ｃ１）非フッ素非架橋性単量体

非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、フッ素原子を含まない単量体である。非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、架橋性官能基を有さない。非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、架橋性単量体（ｃ２）とは異なり、非架橋性である。非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、好ましくは、炭素－炭素二重結合を有する非フッ素単量体である。非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、好ましくは、フッ素を含まないビニル単量体である。非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は一般には、１つの炭素－炭素二重結合を有する化合物である。

[0035] 好ましい非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、式：

$CH_2=CA-T$

［式中、Ａは、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、

Ｔは、水素原子、炭素数１～３０（例えば、１～２０）の鎖状または環状の炭化水素基、またはエステル結合を有する鎖状または環状の炭素数１～３１（例えば、１～２０）の有機基である。］

で示される化合物であってよい。

[0036] 炭素数１～３０の鎖状または環状の炭化水素基の例は、炭素数１～３０の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数４～３０の環状脂肪族基、炭素数６～３０の芳香族炭化水素基、炭素数７～３０の芳香脂肪族炭化水素基である。

[0037] エステル結合を有する鎖状または環状の炭素数１～３１の有機基の例は、-C(=O)-O-Q および-O-C(=O)-Q（ここで、Ｑは、炭素数１～３０の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数４～３０の環状脂肪族基、炭素数６～３０

の芳香族炭化水素基、炭素数７～３０の芳香脂肪族炭化水素基）である。炭素数１２～３０（特に１８～３０）の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数４～３０の環状脂肪族基、炭素数６～３０の芳香族炭化水素基、炭素数７～３０の芳香脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数１２～３０（特に１８～３０）の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素基、炭素数４～３０の環状脂肪族基が特に好ましい。

[0038] 非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）の好ましい例には、例えば、エチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、およびビニルアルキルエーテルが含まれる。非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）はこれらの例に限定されない。

[0039] 非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、アルキル基を有する（メタ）アクリレートエステルであってよい。アルキル基の炭素原子の数は１～３０であってよく、例えば、６～３０（例えば、１０～３０）であってよい。例えば、非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、一般式：

$CH_2=CA^1COOA^2$

［式中、A^1は、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、

A^2は、C_nH_{2n+1}（ｎ＝１～３０）によって表されるアルキル基である。］で示されるアクリレートであってよい。

ロールへのポリマー付着防止性が高くなるので、含フッ素重合体が、A^2が炭素数１２～３０、特に１８～３０のアルキル基であるアクリレート（$CH_2=CA^1COOA^2$）から誘導された繰り返し単位を有することが好ましい。

[0040] 非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）は、環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレート単量体であってよい。環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレート単量体（Ｂ）は、（好ましくは一価の）環状炭化水素基および一価の（メタ）アクリレート基を有する化合物である。一価の環状炭化水素基と一価

の（メタ）アクリレート基は、直接に結合している。環状炭化水素基としては、飽和または不飽和である、単環基、多環基、橋かけ環基などが挙げられる。環状炭化水素基は、飽和であることが好ましい。環状炭化水素基の炭素数は４～２０であることが好ましい。環状炭化水素基としては、炭素数４～２０、特に５～１２の環状脂肪族基、炭素数６～２０の芳香族基、炭素数７～２０の芳香脂肪族基が挙げられる。環状炭化水素基の炭素数は、１５以下、例えば１０以下であることが特に好ましい。環状炭化水素基の環における炭素原子が、（メタ）アクリレート基におけるエステル基に直接に結合することが好ましい。環状炭化水素基は、飽和の環状脂肪族基であることが好ましい。環状炭化水素基の具体例は、シクロヘキシル基、ｔ－ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基である。（メタ）アクリレート基は、アクリレート基またはメタアクリレート基であるが、メタクリレート基が好ましい。環状炭化水素基を有する単量体の具体例としては、シクロヘキシルメタクリレート、ｔ－ブチルシクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート等が挙げられる。

[0041] （ｃ２）非フッ素架橋性単量体

本発明の含フッ素重合体は、非フッ素架橋性単量体（ｃ２）から誘導された繰り返し単位を有していてよい。非フッ素架橋性単量体（ｃ２）は、フッ素原子を含まない単量体である。非フッ素架橋性単量体（ｃ２）は、少なくとも２つの反応性基および／または炭素－炭素二重結合を有し、フッ素を含有しない化合物であってよい。非フッ素架橋性単量体（ｃ２）は、少なくとも２つの炭素－炭素二重結合を有する化合物、あるいは少なくとも１つの炭素－炭素二重結合および少なくとも１つの反応性基を有する化合物であってよい。反応性基の例は、ヒドロキシル基、エポキシ基、クロロメチル基、ブロックイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基などである。非フッ素

架橋性単量体（ｃ２）は、反応性基を有するモノ（メタ）アクリレート、（メタ）ジアクリレートまたはモノ（メタ）アクリルアミドであってよい。あるいは、非フッ素架橋性単量体（ｃ２）は、ジ（メタ）アクリレートであってよい。

[0042] 非フッ素架橋性単量体（ｃ２）としては、例えば、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、Ｎ－メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、グリシジル(メタ)アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどが例示されるが、これらに限定されるものでない。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートまたはメタクリレートを意味し、「（メタ）アクリルアミド」とは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを意味する。

[0043] 非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）および／または非フッ素架橋性単量体（ｃ２）を共重合させることにより、撥水撥油性や防汚性およびこれらの性能の耐クリーニング性、耐洗濯性、溶剤への溶解性、硬さ、感触などの種々の性質を必要に応じて改善することができる。

[0044] 含フッ素重合体において、含フッ素単量体（ａ）１００重量部に対して、ハロゲン化オレンフィン（ｂ）の量が２～５００重量部、例えば５～２００重量部、特に１０～１５０重量部、特別に２０～５０重量部であり、

非フッ素単量体（ｃ）の量が１２００重量部以下、例えば０．１～４００重量部、特に０．５～２５０重量部、特別に１～５０重量部であってよい。

含フッ素重合体において、含フッ素単量体（ａ）１００重量部に対して、

非フッ素非架橋性単量体（ｃ１）の量が１０００重量部以下、例えば０．１～３００重量部、特に１～２００重量部であり、

非フッ素架橋性単量体（ｃ２）の量が５０重量部以下、例えば３０重量部以

下、特に０．１～２０重量部であってよい。

同様の種類の単量体（例えば、ハロゲン化オレフィン単量体および含フッ素単量体）が第１単量体と第２単量体の両方に含まれる場合に、第１単量体における同種単量体（特に、ハロゲン化オレフィン単量体）と第２単量体における同種単量体（特に、ハロゲン化オレフィン単量体）の重量比は、３～９７：９７～３、例えば５～９０：９５～１０、特に１０～７０：９０～３０であってよい。

[0045] 本発明における含フッ素重合体は通常の重合方法の何れでも製造でき、また重合反応の条件も任意に選択できる。このような重合方法として、溶液重合、懸濁重合、乳化重合が挙げられる。

[0046] 溶液重合では、重合開始剤の存在下で、単量体を有機溶剤に溶解させ、窒素置換後、３０～１２０℃の範囲で１～１０時間、加熱撹拌する方法が採用される。重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジｔ－ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。重合開始剤は単量体１００重量部に対して、０．０１～２０重量部、例えば０．０１～１０重量部の範囲で用いられる。

[0047] 有機溶媒は、単量体に不活性でこれらを溶解するものであり、例えば、エステル（例えば、炭素数２～３０のエステル、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル）、ケトン（例えば、炭素数２～３０のケトン、具体的には、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン）、アルコール（例えば、炭素数１～３０のアルコール、具体的には、イソプロピルアルコール）であってよい。有機溶媒の具体例としては、アセトン、クロロホルム、ＨＣＨＣ２２５、イソプロピルアルコール、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、１，１，２，２－テトラクロロ

エタン、１，１，１－トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。有機溶媒は単量体の合計１００重量部に対して、１０～２０００重量部、例えば、５０～１０００重量部の範囲で用いられる。

[0048] 乳化重合では、重合開始剤および乳化剤の存在下で、単量体を水中に乳化させ、窒素置換後、５０～８０℃の範囲で１～１０時間、撹拌して共重合させる方法が採用される。重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ｔ－ブチルパーベンゾエート、１－ヒドロキシシクロヘキシルヒドロ過酸化物、３－カルボキシプロピオニル過酸化物、過酸化アセチル、アゾビスイソブチルアミジン－二塩酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性のものやアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどの油溶性のものが用いられる。重合開始剤は単量体１００重量部に対して、０．０１～１０重量部の範囲で用いられる。

[0049] 放置安定性の優れた共重合体水分散液を得るためには、高圧ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーのような強力な破砕エネルギーを付与できる乳化装置を用いて、単量体を水中に微粒子化し、油溶性重合開始剤を用いて重合することが望ましい。また、乳化剤としてはアニオン性、カチオン性あるいはノニオン性の各種乳化剤を用いることができ、単量体１００重量部に対して、０．５～２０重量部の範囲で用いられる。アニオン性および／またはノニオン性および／またはカチオン性の乳化剤を使用することが好ましい。単量体が完全に相溶しない場合は、これら単量体に充分に相溶させるような相溶化剤、例えば、水溶性有機溶剤や低分子量の単量体を添加することが好ましい。相溶化剤の添加により、乳化性および共重合性を向上させることが可能である。

水溶性有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、

プロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、エタノールなどが挙げられ、水１００重量部に対して、１～５０重量部、例えば１０～４０重量部の範囲で用いてよい。また、低分子量の単量体としては、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレートなどが挙げられ、単量体の総量１００重量部に対して、１～５０重量部、例えば１０～４０重量部の範囲で用いてよい。

[0050] 重合においては、連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤の使用量に応じて、共重合体の分子量を変化させることができる。連鎖移動剤の例は、ラウリルメルカプタン、チオグリコール、チオグリセロールなどのメルカプタン基含有化合物（特に、（例えば炭素数１～３０の）アルキルメルカプタン）、次亜リン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなどの無機塩などである。連鎖移動剤の使用量は、単量体の総量１００重量部に対して、０．０１～１０重量部、例えば０．１～５重量部の範囲で用いてよい。

[0051] 含フッ素重合体の共重合は、一括仕込み（一段重合）または分割仕込み（多段重合、特に二段重合）によって製造できる。分割仕込みが好ましいが、架橋性単量体を使用する場合には、一括仕込みでもよい。

二段重合において、一般に、第１単量体を含む液で重合反応を行って第１重合体を製造し、次いで、第１重合体および第２単量体を含む液で重合体反応を行って第２重合体を製造し、第１重合体と第２重合体から構成される含フッ素重合体を得る。第１重合体の重合中に第２重合体の重合を開始させてもよいし、あるいは第１重合体の重合完了後に第２重合体の重合を開始させてもよい。第１重合体の重合反応（すなわち、第１単量体の重合反応）が１０％以上（すなわち、１０～１００％）、例えば４０％以上（すなわち、４０～１００％）、特に７０％以上（すなわち、７０～１００％）終了した後に、第２重合体の重合を開始させてよい。重合反応終了割合％（すなわち、重合反応進行割合％）は、反応済みの単量体（重合した単量体）のモル％を意味する。例えば、重合反応が１０％終了している場合に、重合済み単量体

が１０モル％であり、未反応（未重合）単量体が９０モル％である。第１単量体が少なくとも２種の単量体の組合せである場合には、第１単量体のモル％は、第１単量体における少なくとも２種の単量体の合計モルに基づく。

[0052] 第１重合体の重合中とは、第１重合体の重合反応（すなわち、第１単量体の重合反応）が完全に終了していないことを意味する。例えば、第１重合体の重合が１０％以上～４０％未満、４０％以上～７０％未満、または７０％以上～１００％未満（特に８０％～９９％、特別に８５％～９８％）終了した後に、第２重合体の重合を開始させてよい。

第１重合体の重合完了後とは、第１重合体の重合反応（すなわち、第１単量体の重合反応）が約１００％終了していることを意味する。

[0053] 第１重合体の重合中に第２重合体の重合を開始させる場合には、第２重合体は、第１単量体および第２単量体から誘導される繰り返し単位を有する。第１重合体の重合完了後に第２重合体の重合を開始させる場合には、第２重合体は、第２単量体のみから誘導される繰り返し単位を有する。

本発明の含フッ素重合体において、第１重合体は、第２重合体に化学結合しているかまたは化学結合していない。

[0054] 第２単量体の重合を開始させる時点において、重合系の中に未反応の非フッ素非架橋性単量体が実質的に存在しないことが好ましい。実質的に存在しないとは、第２単量体の重合を開始させる時点において、未反応の非フッ素非架橋性単量体の量が、仕込んだ非フッ素非架橋性単量体に対して、１０モル％以下、好ましくは８モル％以下、より好ましくは５モル％以下、特に３モル％以下、特別に１モル％以下であることを意味する。未反応の非フッ素非架橋性単量体が実質的に存在しないことによって、含フッ素重合体を含む処理剤の加工処理において、ロールへポリマーが付着することによるロール汚れを防止する性能が優れている。

[0055] 本発明の含フッ素重合体は、乳化重合により製造することが好ましい。第１重合体および第２重合体によって形成される水性分散体の粒子において、第２重合体が第１重合体を包囲していてよく、含フッ素重合体は、第２重合

体のシェルによって第１重合体のコアが包囲されているコア／シェル構造を有していてよい。

[0056] 含フッ素重合体は、基材布の上に重合体の膜を形成するために知られている方法のいずれかによって基材布に適用することができる。一般に、含フッ素重合体および液状媒体を含む液を布基材上に適用した後、液状媒体を乾燥などにより除去することによって、含フッ素重合体の膜を重合体上に形成することができる。含フッ素重合体および液状媒体を含む液において、含フッ素重合体の濃度は、例えば０．０１～２０重量％、特に０．０５～１０重量％であってよい。基材布を溶液に浸してよく、あるいは、基材布に液を付着または噴霧してよい。液を適用した基材布は、例えば撥液性を発現させるために、乾燥され、好ましくは、例えば、１００℃～２００℃で加熱される。

[0057] 処理される繊維製品は、典型的には、布であり、これには、織物、編物および不織布、衣料品形態の布およびカーペットが含まれるが、繊維または糸または中間繊維製品（例えば、スライバーまたは粗糸など）であってもよい。繊維製品材料は、天然繊維（例えば、綿または羊毛など）、化学繊維（例えば、ビスコースレーヨンまたはレオセルなど）、または、合成繊維（例えば、ポリエステル、ポリアミドまたはアクリル繊維など）であってよく、あるいは、繊維の混合物（例えば、天然繊維および合成繊維の混合物など）であってよい。本発明の製造重合体は、セルロース系繊維（例えば、綿またはレーヨンなど）を疎油性および撥油性にすることにおいて特に効果的である。また、本発明の方法は一般に、繊維製品を疎水性および撥水性にする。

[0058] あるいは、繊維状基材は皮革であってよい。製造重合体を、皮革を疎水性および疎油性にするために、皮革加工の様々な段階で、例えば、皮革の湿潤加工の期間中に、または、皮革の仕上げの期間中に、水溶液または水性乳化物から皮革に適用してよい。

あるいは、繊維状基材は紙であってもよい。製造重合体を、予め形成した紙に適用してよく、または、製紙の様々な段階で、例えば、紙の乾燥期間中に適用してもよい。

[0059] 本発明の表面処理剤（含フッ素処理剤）は、溶液、エマルションまたはエアゾールの形態であることが好ましい。表面処理剤は、含フッ素重合体（表面処理剤の活性成分）および媒体（特に、液状媒体、例えば、有機溶媒および／または水）を含んでなる。表面処理剤において、含フッ素重合体の濃度は、例えば、０．０１～５０重量％であってよい。

[0060] 本発明の表面処理剤（含フッ素処理剤）は、含フッ素重合体および水性媒体を含んでなることが好ましい。本明細書において、「水性媒体」とは、水のみからなる媒体、および水に加えて有機溶剤（有機溶剤の量は、水１００重量部に対して、８０重量部以下、例えば０．１～５０重量部、特に５～３０重量部である。）をも含有する媒体を意味する。含フッ素重合体は、乳化重合によって、含フッ素重合体の分散液を製造することが好ましい。表面処理剤は、含フッ素重合体の粒子が水性媒体に分散する水性分散液であることが好ましい。分散液において、含フッ素重合体の平均粒子径は、0.01～200マイクロメートル、例えば０．１～５マイクロメートル、特に0.05 ～ 0.2マイクロメートルであることが好ましい。平均粒子径は、動的光散乱装置、電子顕微鏡等により測定することができる。

[0061] 本発明の表面処理剤は、従来既知の方法により被処理物に適用することができる。通常、該表面処理剤を有機溶剤または水に分散して希釈して、浸漬塗布、スプレー塗布、泡塗布などのような既知の方法により、被処理物の表面に付着させ、乾燥する方法が採られる。また、必要ならば、適当な架橋剤と共に適用し、キュアリングを行ってもよい。さらに、本発明の表面処理剤に、防虫剤、柔軟剤、抗菌剤、難燃剤、帯電防止剤、塗料定着剤、防シワ剤などを添加して併用することも可能である。基材と接触させる処理液における含フッ素重合体の濃度は、（特に、浸漬塗布の場合）０．０１～２０重量％、特に０．０５～１０重量％であってよい。

実施例

[0062] 次に、実施例、比較例及び試験例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、これらの説明が本発明を限定するものでない。

以下において、部または％は、特記しない限り、重量部または重量％を表す。

特性は、次のようにして測定した。

[0063] ポリマーにおけるモノマー組成

ポリマーについて、元素分析（Ｆ原子、ＣＩ原子およびＣ原子）、ＩＲ分光法、１Ｈ ＮＭＲ分光法および１９Ｆ ＮＭＲ分光法を行って、ポリマーにおけるモノマー組成（重量％）を求めた。

[0064] 動的粘弾性測定

重合体の水性分散液10gをメタノール20gに分散したものを60分間10000rpmで遠心分離器にかけてアクリルポリマーと乳化剤を分離し、測定用サンプルポリマーを得た。このポリマーの複素粘性率(η*)を動的粘弾性測定装置RHEOSOL-G3000（（株）UBM製）で測定した。サンプルポリマー 1g、周波数0.5Hz、測定温度40℃から180℃まで5℃／分で昇温し動的粘弾性を測定した。

[0065] 撥溶剤性

重合体の水性分散液を固形分濃度が１重量％になるよう水で希釈して処理液を調整した。ナイロン布を処理液に浸漬し、マングルで４ｋｇ／ｃｍ^2、４ｍ／分で絞って、１７０℃で１分間熱処理した後に、処理布の撥溶剤性を評価した。

撥溶剤性はＤＭＦ，ＭＥＫ，トルエン，酢酸エチルをそれぞれ試験布上に一滴たらし、溶剤が布に吸収される時間を最大１２０秒まで測定し、撥溶剤性として時間で示した。数値が高い方が良好な撥溶剤性を示すこととなる。

[0066] コーティング樹脂の裏抜け

重合体の水性分散液を固形分濃度が１重量％になるよう水で希釈して処理液を調整した。ナイロン布を処理液に浸漬し、マングルで４ｋｇ／ｃｍ^2、４ｍ／分で絞って、１７０℃で１分間熱処理した後、MEK/トルエン/DMFを溶媒とする濃度３０％のポリウレタン樹脂（大日精化工業製 レザミンＭＥ－３６１２ＬＰ）をナイロン布の片面に均一に塗布し、１００℃で１分間乾燥後、１５０℃で１分間熱処理した。非塗布面を目視にて観察し、樹脂の裏抜けを

下記にて評価した。

◎： 全く裏抜けがない

○： ごく僅かに裏抜けがある

×： 多量に裏抜けがある

[0067] 合成フィルムの剥離強度

重合体の水性分散液を固形分濃度が１重量％になるよう水で希釈して処理液を調整した。ナイロン布を処理液に浸漬し、マングルで４ｋｇ／ｃｍ^2、４ｍ／分で絞って、１７０℃で１分間熱処理した後、MEKと酢酸エチルを溶媒とする濃度50％のウレタン樹脂系接着剤（ＤＩＣ株式会社製　クリスボン4010FT）をナイロン布の片面にドット状に塗布し、ポリウレタンの合成フィルムを圧着後、１２０℃で２分間熱処理した。得られたナイロン布をＡＡＴＣＣ８８Ｂ（１）（ＩＩＩ）で２０回繰り返し洗濯を行なった後、合成フィルムの剥離状態を目視にて観察し、その状態を下記にて評価した。

◎： 全く剥離がない

○： ごく僅かに剥離がある

×： はっきりと剥離がわかる

[0068] 実施例１

二段重合：

１Ｌオートクレーブに$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$（「Ｃ６ＳＦＭＡ」と略す。）１７９ｇ、ステアリルアクリレート（StA）　２５ｇ、トリプロピレングリコール　７５．８ｇ、純水　４４６ｇ、ポリオキシエチレンラウリルエーテル　１２．７ｇ、ポリオキシエチレンオレイルエーテル　２．４７ｇ、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル５．０５ｇ、ジアルキル（牛脂）ジメチルアンモニウムクロライド　２．６６ｇを入れ、６０℃で加温後、高圧ホモジナイザーで乳化分散させた。乳化分散後、２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩　１．９２ｇを添加し６０℃で１時間反応させた（重合反応Ｃ６ＳＦＭＡ９９％終了、StA　９７％終了）。次いで、塩化ビニル　６０ｇを圧入充填し、さらに２時間反応させ、重合体の水性

分散液を得た。その固形分濃度が３０重量％となるように純水で濃度調整した水性分散液の特性を測定した。結果を表Ａに示す。

[0069] 実施例２

乳化後にラウリルメルカプタン ０．０２５ｇを加えた以外は実施例１と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、StAは９６％終了していた。

[0070] 実施例３

乳化後にラウリルメルカプタン ０．１２ｇを加えた以外は実施例１と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、StAは９５％終了していた。

[0071] 実施例４

乳化後にラウリルメルカプタン ０．１９ｇを加えた以外は実施例１と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、StAは９６％終了していた。

[0072] 実施例５

$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ １７９ｇの替わりに$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (C6SFA) １７９ｇを使用した以外は実施例２同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＡは９９％終了、StAは９５％終了していた。

[0073] 実施例６

ステアリルアクリレート（ＳｔＡ） ２５ｇの替わりにシクロヘキシルメタクリレート（ＣＨＭＡ）２５ｇを使用した以外は実施例２同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦ

ＭＡは９９％終了、ＣＨＭＡは９８％終了していた。

[0074] 実施例７

ステアリルアクリレート（ＳｔＡ） ２５ｇの替わりにイソボロニルアクリレート（ＩＢＭＡ）２５ｇを使用した以外は実施例２同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、ＩＢＭＡは９９％終了していた。

[0075] 実施例８

実施例２にネオペンチルグリコールジアクリレート（ＮＰ－Ａ） ０．２５ｇを加えた以外は、実施例２と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、ＳｔＡは９６％終了していた。

[0076] 実施例９

実施例２にジアセトンアクリルアミド（ＤＡＡＭ） ２．２５ｇを加えた以外は、実施例２と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、ＳｔＡは９６％終了していた。

[0077] 実施例１０

実施例２にグリシジルメタクリレート（ＧＬＡ） ２．２５ｇを加えた以外は、実施例２と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、ＳｔＡは９６％終了していた。

[0078] 実施例１１

実施例２にイソプロピルアクリルアミド（ＮＩＰＡＭ） ２．２５ｇを加えた以外は、実施例２と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、ＳｔＡは９６％終了していた。

[0079] 実施例１２

一段重合：

１Ｌオートクレーブに$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ １７９ｇ、ステアリルアクリレート ２５ｇ、ネオペンチルグリコールジアクリレート ０．２５ｇ、トリプロピレングリコール ７５．８ｇ、純水 ４４６ｇ、ポリオキシエチレンラウリルエーテル １２．７ｇ、ポリオキシエチレンオレイルエーテル ２．４７ｇ、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル５．０５ｇ、ジアルキル（牛脂）ジメチルアンモニウムクロライド ２．６６ｇを入れ、６０℃で加温後、高圧ホモジナイザーで乳化分散させた。乳化後、ラウリルメルカプラン ０．０２５ｇを加え、塩化ビニル ６０ｇを圧入充填した。さらに２，２－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩１．９２ｇを添加し、６０℃で３時間反応させ、重合体の水性分散液を得た。その固形分濃度が３０重量％となるように純水で濃度調整した水性分散液の特性を測定した。結果を表Ａに示す。

[0080] 比較例１

乳化後にラウリルメルカプタン ０．２５ｇを加えた以外は実施例１と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡ９９％終了、StAは９５％終了していた。

[0081] 比較例２

乳化後にラウリルメルカプタン ０．３８ｇを加えた以外は実施例１と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、StAは９６％終了していた。

[0082] 比較例３

実施例２にネオペンチルグリコールジアクリレート ０．３８ｇを加えた以外は、実施例２と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

塩化ビニル充填時点（一段重合終了時点）において重合反応は、Ｃ６ＳＦＭＡは９９％終了、ＳｔＡは９６％終了していた。

[0083] 比較例４

ネオペンチルグルコールジアクリレートを加えなかった以外は実施例１２と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

[0084] 比較例５

乳化後に加えたラウリルメルカプタン量を１．２５ｇに替えた以外は比較例４と同様の方法にて重合体の分散液を得た。

[0085] 各例の特性を表Ａに示す。

[0086]

[表2]

表A

		実施例												比較例				
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
重合体分散液(ポリマー)	C6SPMA	70.8%	70.8%	70.8%	70.8%		70.8%	70.8%						70.8%	70.8%	70.8%	70.8%	70.8%
	C6SPA					70.8%												
	VCM	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%	19.0%
	StA	10.2%	10.2%	10.2%	10.2%	10.2%			10.2%	9.3%	9.3%	9.3%	10.2%	10.2%	10.2%	10.2%	10.2%	10.2%
	CHMA						10.2%											
	IBMA							10.2%										
	NP-A								0.1%				0.1%			0.15%		
	NTPAM											0.9%						
	DAAM									0.9%								
	GLM										0.9%							
動的粘弾性 (Pa.s)	150℃	1260	1280	1152	1030	1120	1290	1480	2240	1350	717	2470	1690	472	432	2620	497	117
	160℃	1140	1100	957	737	958	1150	1250	2080	1080	633	2070	1570	329	290	2480	362	70
	170℃	1050	962	792	515	793	943	1020	1950	882	586	1730	1450	233	201	2330	274	42
膨潤溶解性 (sec)	DMF	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	90-100	>120	>120
	Toluene	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	70-80	>120	10-15
	MEK	>120	>120	>120	95-105	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	10-15	5-10	50-60	20-30	1
	Ethyl acetate	>120	>120	100-110	80-90	105-115	100-110	100-110	>120	100-110	80-90	>120	110-120	1-5	1	30-40	5-10	1
コーティング樹脂の総合評価		◎	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	×	×	×	×	×

産業上の利用可能性

[0087] 本発明の透湿防水布帛は、透湿性、耐水性および耐洗濯性に優れる。

本発明の透湿防水布帛は、衣料、例えば、スポーツ衣料や防寒衣料、防水シート、例えば、テント、寝袋および防汚防水シート、靴ならびに手袋などに使用できる。

請求の範囲

[請求項1] 含フッ素重合体を含む中間層、および合成樹脂を含む透湿防水層を有してなる透湿防水布帛であって、

含フッ素重合体が、

（ａ）式：

$CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf$

[式中、Ｘは、水素原子またはメチル基であり、

Ｙ は、-O- または -NH-であり、

Ｚは、直接結合または二価の有機基であり、

Ｒｆは、炭素数１～６のフルオロアルキル基である。]

で示される含フッ素単量体、

（ｂ）ハロゲン化オレフィン単量体、および

（ｃ）必要により使用する、フッ素原子を有さず、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合を有する非フッ素単量体

から誘導された繰り返し単位を有してなり、４００Pa・ｓ以上の１６０℃における動的粘弾性を有する含フッ素重合体である透湿防水布帛。

[請求項2] 含フッ素単量体（ａ）は、

$CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf$ （Ｉ）

[式中、Ｘは、水素原子またはメチル基であり；

Ｙは、－Ｏ－または－ＮＨ－であり；

Ｚは、炭素数１～１０の脂肪族基、炭素数６～１８の芳香族基または環状脂肪族基、

$-CH_2CH_2N(R^1)SO_2-$基（但し、R^1は炭素数１～４のアルキル基である。）または

$-CH_2CH(OZ^1)CH_2-$基（但し、Z^1は水素原子またはアセチル基である。）または

$-(CH_2)_m-SO_2-(CH_2)_n-$基　または　$-(CH_2)_m-S-(CH_2)_n-$基（但し、m

は１～１０、nは０～１０、である）、

Ｒｆは、炭素数1～６の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基である。］

で示されるものである請求項１に記載の透湿防水布帛。

［請求項3］ ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）は、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されている炭素数２～２０のオレフィンである請求項１または２に記載の透湿防水布帛。

［請求項4］ ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）は、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデンおよびヨウ化ビニリデンからなる群から選択された少なくとも１種である請求項１～３のいずれかに記載の透湿防水布帛。

［請求項5］ 非フッ素単量体（ｃ）は非架橋性単量体または架橋性単量体である請求項１～４のいずれかに記載の透湿防水布帛。

［請求項6］ 非フッ素単量体（ｃ）は、式：

$CH_2=CA-T$

［式中、Ａは、水素原子、メチル基、または、フッ素原子以外のハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子）であり、Ｔは、水素原子、炭素数１～３０の鎖状または環状の炭化水素基、またはエステル結合を有する鎖状または環状の炭素数１～３１の有機基である。］

で示される請求項１～５のいずれかに記載の透湿防水布帛。

［請求項7］ 架橋性単量体である非フッ素単量体（ｃ）は、反応性基を有するモノ（メタ）アクリレート、（メタ）ジアクリレートまたはモノ（メタ）アクリルアミドである請求項１～６のいずれかに記載の透湿防水布帛。

［請求項8］ 合成樹脂が、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選択された少なくとも１種である請求項１～７のいずれかに記載の透湿防水布帛。

[請求項9] 透湿防水層が、合成樹脂を塗布することによって、あるいは合成樹脂のフィルムを貼り付けることによって形成されている請求項１～８のいずれかに記載の透湿防水布帛。

[請求項10] 合成樹脂のフィルムは、接着剤によって含フッ素重合体の中間層に付着している請求項９に記載の透湿防水布帛。

[請求項11] 含フッ素重合体の１５０℃、１７０℃における動的粘弾性がそれぞれ５００Ｐａ・ｓ以上、３００Pa・ｓ以上である請求項１～１０のいずれかに記載の透湿防水布帛。

[請求項12] （ｉ）含フッ素重合体を含んでなる含フッ素処理剤を繊維布帛に適用して、含フッ素重合体を含む中間層を形成する工程、および

（ii）含フッ素重合体の中間層の上に合成樹脂を適用することによって、透湿防水層を形成する工程

を特徴とする、請求項１に記載の透湿防水布帛の製造方法。

[請求項13] 合成樹脂の適用が、合成樹脂を塗布することによって、あるいは合成樹脂のフィルムを貼り付けることによって行われる請求項１２に記載の製造方法。

[請求項14] 合成樹脂が、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選択された少なくとも１種である請求項１２または１３に記載の製造方法。

[請求項15] 合成樹脂のフィルムを、接着剤によって含フッ素重合体の中間層に付着させる請求項１３または１４に記載の製造方法。

[請求項16] 含フッ素重合体を含んでなる含フッ素処理剤を繊維布帛に適用して、含フッ素重合体の中間層を形成することを特徴とする繊維布帛の処理方法。

[請求項17] （ａ）式：

$CH_2=C(-X)-C(=O)-Y-Z-Rf$

[式中、Ｘは、水素原子またはメチル基であり、

Y は、-O- または -NH-であり、

Ｚは、直接結合または二価の有機基であり、

Ｒｆは、炭素数１～６のフルオロアルキル基である。］

で示される含フッ素単量体、

（ｂ）ハロゲン化オレフィン単量体、および

（ｃ）必要により使用する、フッ素原子を有さず、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合を有する非フッ素単量体

から誘導された繰り返し単位を有してなり、４００Pa・ｓ以上の１６０℃における動的粘弾性を有する含フッ素重合体を含んでなる透湿防水布帛用の含フッ素処理剤。

［請求項18］ 請求項１に記載の透湿防水布帛における含フッ素重合体の製法であって、

製法は、

（Ｉ）含フッ素単量体（ａ）および必要により非フッ素単量体（ｃ）を重合して第1重合体を得る工程、および

（ＩＩ）第１重合体の存在下で、ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）を重合することによって、ハロゲン化オレフィン単量体（ｂ）によって形成される第２重合体を製造し、含フッ素重合体を得る工程

を有してなる製法。

［請求項19］ 第２単量体の重合を開始させる時点において、重合系の中に未反応の非フッ素非架橋性単量体が実質的に存在しない請求項１８に記載の製法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/068415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
D06M15/277(2006.01)i, *A41D31/00*(2006.01)i, *B32B27/12*(2006.01)i, *D06M15/263*(2006.01)i, *D06M15/295*(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)
D06M13/00-15/715, A41D31/00, B32B1/00-43/00, D06N1/00-7/06, C08F6/00-246/00, C09K3/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/078135 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; paragraphs [0012], [0016], [0018], [0021], [0025], [0105], [0116], [0117], [0133] to [0137], [0144]; examples & US 2012/0259045 A1 & EP 2518125 A1 & CN 102666773 A & KR 10-2012-0104576 A	1-9,11-14, 16-19 10,15
X Y	WO 2010/123042 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims; paragraphs [0002], [0026], [0103], [0105], [0114], [0118], [0119], [0130] to [0133], [0141]; examples & US 2012/0037835 A1 & EP 2423292 A1 & CN 102395644 A & KR 10-2011-0138249 A	1-9,11-14, 16-19 10,15

☒ 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
06 September, 2013 (06.09.13)	17 September, 2013 (17.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/068415

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-100766 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), claims; paragraphs [0103], [0105], [0114], [0115]; examples (Family: none)	1-9,11-14, 16-19 10,15
Y	WO 2010/126117 A1 (Seiren Co., Ltd.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims 1, 8; paragraphs [0026], [0027], [0088], [0093], [0094] & US 2012/0132363 A1 & EP 2426254 A1 & CN 102439220 A	10,15
Y	JP 2009-242675 A (Komatsu Seiren Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claim 3; paragraphs [0048], [0049] (Family: none)	10,15
P,X	WO 2012/147700 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), claims; paragraphs [0002], [0004], [0122] to [0124], [0136]; examples (Family: none)	1-19
A	JP 2010-255132 A (Unitika Trading Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text & US 2012/0070635 A1 & EP 2381031 A1 & WO 2010/082648 A1	1-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６８４１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06M15/277(2006.01)i, A41D31/00(2006.01)i, B32B27/12(2006.01)i, D06M15/263(2006.01)i, D06M15/295(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.　D06M13/00-15/715, A41D31/00, B32B1/00-43/00, D06N1/00-7/06, C08F6/00-246/00, C09K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 Y	WO 2011/078135 A1 (旭硝子株式会社) 2011.06.30, 特許請求の範囲, [0012], [0016], [0018], [0021], [0025], [0105], [0116], [0117], [0133] － [0137], [0144], 実施例, & US 2012/0259045 A1 & EP 2518125 A1 & CN 102666773 A & KR 10-2012-0104576 A	1-9,11-14,16-19 10,15
X Y	WO 2010/123042 A1 (旭硝子株式会社) 2010.10.28, 特許請求の範囲, [0002], [0026], [0103], [0105], [0114], [0118], [0119], [0130] － [0133], [0141], 実施例 & US 2012/0037835 A1 & EP 2423292 A1 & CN 102395644 A & KR 10-2011-0138249 A	1-9,11-14,16-19 10,15

☑　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 ０６．０９．２０１３	国際調査報告の発送日 １７．０９．２０１３
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）　４Ｓ　４１７０ 家城　雅美 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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 2010-100766 A (旭硝子株式会社) 2010.05.06, 特許請求の範囲, 【0103】, 【0105】, 【0114】, 【0115】, 実施例（ファミリーなし）	1-9, 11-14, 16-19
Y		10, 15
Y	WO 2010/126117 A1 (セーレン株式会社) 2010.11.04, 請求項１，８, [0026], [0027], [0088], [0093], [0094] & US 2012/0132363 A1 & EP 2426254 A1 & CN 102439220 A	10, 15
Y	JP 2009-242675 A (小松精練株式会社) 2009.10.22, 請求項３, 【0048】, 【0049】（ファミリーなし）	10, 15
P, X	WO 2012/147700 A1 (旭硝子株式会社) 2012.11.01, 特許請求の範囲, [0002], [0004], [0122] － [0124], [0136], 実施例（ファミリーなし）	1-19
A	JP 2010-255132 A (ユニチカトレーディング株式会社) 2010.11.11, 全文 & US 2012/0070635 A1 & EP 2381031 A1 & WO 2010/082648 A1	1-19